



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

Centro de Ciências Físicas e Matemáticas

Programa de Pós-Graduação em Física

Lindiomar Borges de Avila Junior

**CHAVEAMENTO RESISTIVO UTILIZANDO UM CRISTAL LÍQUIDO  
COLUNAR COMO CAMADA ATIVA**

Florianópolis

2024

Lindiomar Borges de Avila Junior

**CHAVEAMENTO DE RESISTIVO UTILIZANDO UM CRISTAL  
LÍQUIDO COLUNAR COMO CAMADA ATIVA**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação  
em Física da Universidade Federal de Santa  
Catarina para a obtenção do título de Doutor em  
Física

Orientador: Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold

Florianópolis

2024

A ficha de identificação da obra é elaborada pelo próprio autor.

Avila Junior, Lindiomar Borges de  
CHAVEAMENTO RESISTIVO UTILIZANDO UM CRISTAL LÍQUIDO  
COLUNAR COMO CAMADA ATIVA / Lindiomar Borges de Avila  
Junior ; orientador, Ivan Helmuth Bechtold, 2024.  
102 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,  
Programa de Pós-Graduação em Física, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

1. Física. 2. Cristal líquido colunar. 3. Chaveamento  
Resistivo. 4. Capacidade de memória. 5. Dispositivo de  
memória não-volátil. I. Helmuth Bechtold, Ivan . II.  
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-  
Graduação em Física. III. Título.

Lindiomar Borges de Avila Junior

**CHAVEAMENTO DE RESISTIVO UTILIZANDO UM CRISTAL  
LÍQUIDO COLUNAR COMO CAMADA ATIVA**

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca  
examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Giovani Fornereto Gozzi  
Universidade Estadual Paulista (UNESP - Rio Claro/FSC)

Prof. Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego  
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC/FSC)

Prof. Dr. Gustavo Nicolodelli  
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC/FSC)

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi  
julgado adequado para obtenção do título de doutor em Física.

---

Prof. Dr.(a) Paulo Henrique Souto Ribeiro  
Coordenador do Programa

---

Prof. Dr.(a) Ivan Helmuth Bechtold  
Orientador

Florianópolis, 2024.



“If one advances confidently in the direction of his dreams, and endeavors to live the life which he has imagined, he will meet with a success unexpected in common hours.”

Henry David Thoreau

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha profunda gratidão aos órgãos CNPq e CAPES pela bolsa concedida ao longo dos quatro anos de doutorado, que possibilitou a realização deste trabalho. Além disso, agradeço ao DAAD pela bolsa no âmbito do projeto Hertss-Higher Education and Research Training School for Sensorics.

Não posso deixar de reconhecer o apoio fundamental do meu orientador, professor Dr. Ivan Helmuth Bechtold, que esteve sempre disponível para ajudar, conversar e, acima de tudo, orientar-me ao longo desta jornada acadêmica. Sou imensamente grato a todos os estudantes, professores e funcionários do bloco da colina, que tornaram este ambiente tão especial, tornando-o minha segunda casa. Agradeço também aos colegas do Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA) da UFSC, pela convivência harmoniosa, pelas discussões e trocas de conhecimento enriquecedoras.

Infinitamente grato aos meus amigos Rafael S., Lucas, Rafael F. e Daiane pelo apoio, amor e paciência demonstrados nos momentos mais difíceis da minha jornada. É importante ressaltar que, sem eles, eu não estaria aqui hoje. Expresso também minha gratidão à minha adorável esposa, Adriana, amor da minha vida, pelo amor, atenção e paciência constantes.

Este trabalho é dedicado à memória da minha querida mãe, cujo amor e força continuam a guiar-me mesmo em sua ausência. Dedico também aos meus dois irmãos, a quem amo profundamente.





## RESUMO

O presente estudo tem como objetivo investigar as propriedades elétricas associadas ao efeito de chaveamento resistivo (do inglês Resistive Switching - RS) em filmes finos de cristais líquidos (CL). Aqui, apresentamos uma memória não volátil com camada ativa baseada em Perileno Tetraéster (PerLC), exibindo uma mesofase CL hexagonal colunar entre as temperaturas de 25 °C e 148 °C. Os dispositivos foram fabricados na configuração do tipo cela, com a estrutura final adotando a forma Metal-Isolante-Metal (MIM), com o material depositado entre camadas condutoras de ITO. Os filmes de cristal líquido demonstraram o efeito de chaveamento resistivo, identificamos nas medidas cíclicas de J-V, com curvas de histerese típicas, com o efeito mantendo-se estável ao longo de vários ciclos. Observamos que a condução nos filmes ocorre no regime de corrente limitada por carga espacial (do inglês Space Charge Limited Current - SCLC) controlado por armadilha, sendo responsável pelo transporte de cargas. Os processos de "set" e "reset" entre os estados de alta resistência (do inglês High Resistance State - HRS) e estados de baixa resistência (do inglês Low Resistance State - LRS), respectivamente, mostraram-se bem estabelecidos e reproduzíveis em ambas as polaridades. Observamos também que a incorporação de pontos quânticos de ZnO@SiO<sub>2</sub> (do inglês Quantum Dots - QDs) foi responsável por melhorar significativamente a resposta elétrica, assim como o efeito de RS. Os estudos com espectroscopia de impedância elétrica revelaram os parâmetros elétricos que podem ser usados como marcadores do efeito de armazenamento de memória. Demonstramos a capacidade de escrever-ler-apagar-ler, que permite o controle dos estados "ligado" e "desligado", por meio da aplicação de um campo elétrico externo, evidenciando a habilidade de armazenar e ler informações múltiplas vezes. Ao longo de 50 ciclos consecutivos, verificamos que o efeito foi mantido, com uma diferença na resistência de quase uma ordem de magnitude entre os estados LRS e HRS. O dispositivo mostrou-se resiliente, preservando o efeito de chaveamento resistivo e a capacidade de memória mesmo após um ano mantido em ambiente não controlado, à temperatura ambiente. Cálculos usando teoria dos funcionais de densidade (do inglês Density Functional Theory - DFT) indicaram mecanismo de condução baseado em reduções reversíveis das moléculas CL. Este trabalho destaca a capacidade dos cristais líquidos de armazenar e processar informações por meio de sua resistência, com potencial para produção de memórias orgânicas em áreas grandes e de baixo custo.

**Palavras-chave:** Cristal líquido colunar; Chaveamento Resistivo; Condução regime SCLC controlada por armadilha; Capacidade de memória; Dispositivo de memória não-volátil.

## ABSTRACT

This present study aims to investigate the electrical properties associated with the resistive switching (RS) effect in liquid crystal (LC) thin films. Here, we present a non-volatile memory with an active layer based on Perylene Tetraester (PerLC), exhibiting a hexagonal columnar LC mesophase between temperatures of 25 °C and 148 °C. The devices were fabricated in a cell-type configuration, where the final structure Metal-Insulator-Metal (MIM) form, with the material deposited between conductive ITO layers. The liquid crystal films demonstrated the resistive switching effect, clearly identified in the cyclic J-V measurements, with typical hysteresis curves, with the effect remaining stable over several cycles. Trap-controlled SCLC conduction is responsible for the charge transport in the active layer, where the “set” and “reset” processes occur. The "set" and "reset" processes between the high resistance state (HRS) and low resistance state (LRS), respectively, proved to be well-established and reproducible for both polarities. The incorporation of ZnO@SiO<sub>2</sub> quantum dots (QDs) significantly improves the electrical response as well as the RS effect. Electrical impedance spectroscopy (EIS) studies have revealed electrical parameters that can be used as markers of the memory storage effect. We demonstrated the ability to write-read-erase-read, allowing control of "on" and "off" states through the application of an external electric field, demonstrating the ability to store and read information multiple times. We verified that the effect was maintained, with a difference in resistance of almost an order of magnitude between the LRS and HRS states, over 50 consecutive cycles. The device proved to be resilient, preserving the resistive switching effect and memory capacity even after a year of being kept in an uncontrolled environment at room temperature. DFT calculations indicated a conduction mechanism based on reversible reductions of CL molecules. This article highlights the ability of liquid crystals to store and process information through their resistivity, with the potential for producing in large areas, low-cost organic memories.

**Keywords:** Perylene columnar liquid crystal; Resistive Switching; Trap-controlled SCLC conduction; Memory capacity; Nonvolatile memory device.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Diagrama apresentando as diferentes bandas de valência e condução para metais, semicondutores e orgânicos (materiais isolantes). .....	19
Figura 2. a) Estrutura química do PPV mostrando a alternância de ligações simples e duplas de carbono (incluindo anéis aromáticos); b) Hibridização $sp^2$ decorrente da alternância entre ligações simples e duplas para uma molécula de benzeno: ligações $\sigma$ e orbitais $p_z$ com a nuvem eletrônica deslocalizada, que dão origem às ligações $\pi$ ; c) Níveis de energia dos orbitais $\sigma$ e $\pi$ e a excitação ótica entre os orbitais ligante $\pi$ (HOMO) e antiligante $\pi^*$ (LUMO). Adaptado de <a href="https://tudresden.de/mn/physik/iap/optoelektronik/forschung/organische-halbleiter?set_language=en">https://tudresden.de/mn/physik/iap/optoelektronik/forschung/organische-halbleiter?set_language=en</a> . .....	20
Figura 3. Representação esquemática do arranjo molecular durante as transições de fase entre as fases cristal, cristal líquido (esméctica e nemática) e líquido isotrópico em função da temperatura. Adaptação Westphal (2013) cristais líquidos. ....	21
Figura 4. Ilustração dos cristais líquidos termotrópicos na (a) mesofase calamítica e na (b) mesofase discótica, onde $\mathbf{n}$ representa o vetor diretor. Fonte de pesquisa [47]. ....	23
Figura 5. Representação das mesofases discóticas: a) nemática discótica (ND) e b) colunar (Col). Fonte de pesquisa tese Juliana Eccher (2014). ....	24
Figura 6. Esquema representando a fase colunar indicando a direção da migração de carga. Fonte de pesquisa tese Juliana Eccher (2014). ....	26
Figura 7. Ilustração esquemática da orientação a) edge-on (alinhamento planar) e b) face-on (alinhamento homeotrópico) das moléculas discóticas para possível aplicação em transistor e diodo, respectivamente. Fonte de pesquisa tese Juliana Eccher (2014). ....	28
Figura 8. Típica curva experimental de um dispositivo Memristivo apresentando o efeito de Chaveamento de Resistivo .....	31
Figura 9. Esquema dos tipos de arquitetura a) Metal – Isolante – Semicondutor (MIS) e b) Metal – Isolante – Metal (MIM). ....	32
Figura 10. Esquema de primeiro processo de formação a), ruptura b) e formação c). Voltagens características (V-formação; V-reset; V-set), diferentes resistivos (LRS e HRS). ....	33
Figura 11. Esboço das características típicas de I-V para os modos RS unipolar, RS unipolar negativo (lado esquerdo) e RS unipolar positivo (lado direito). ....	34
Figura 12. Esboço das características típicas de I-V para (a) RS bipolar onde as tensões aplicadas de Set e Reset do dispositivo são negativas e positivas, respectivamente, e (b) os processos de Set e Reset são provocados aplicando tensões positivas e negativas, respectivamente. ....	35
Figura 13. Estrutura molecular do material líquido-cristalino 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico dianidrido, denominado PerLC. ....	40
Figura 14. Substrato de vidro com padrão de ITO após a decapagem. ....	41
Figura 15. Esquema do preparo do dispositivo. ....	42
Figura 16. Esquema da montagem de um microscópio óptico acoplado a filtros polarizadores e um sistema de aquecimento. ....	44

Figura 17. Representação do esquema de difração de raio-X por planos cristalinos. ....	46
Figura 18. Representações de planos apresentados por sistemas com empacotamento do tipo Colh em vistas superiores e tridimensionais. A: Plano d10 e d11; B: Diagrama hipotético e simplificado. ....	48
Figura 19. Sinais gerados quando um feixe incidente de alta energia interage com a amostra [72]. ....	50
Figura 20. a) Representação esquemática da varredura de tensão triangular CC. (b) Curva I-V. ....	52
Figura 21. Gráfico J/V em escala log-log ilustrando os diferentes regimes de condução. ....	54
Figura 22. Circuitos equivalentes frequentemente usados, formas típicas de gráficos de Nyquist e Bode. Figura adaptada [73]. ....	60
Figura 23. a) Imagem do composto PerLC antes de realizar medidas elétricas, b) Imagem do composto PerLC após realizar medidas elétricas. ....	63
Figura 24. a) PerLC + 10% de QDs antes de aplicar campo, b) PerLC + 10% de QDs após aplicar campo, c) PerLC + 20% de QDs antes de aplicar campo, d) PerLC + 20% de QDs após aplicar campo. ....	64
Figura 25. Termograma de DSC dos compostos PerLC e PerLC dopados com QDs (10, 20 e 40%). ....	65
Figura 26. Ilustração dos domínios hexagonais colunares macroscópicos dopados com QDs, com base nos experimentos de difração de raios-X. a) PerLC Puro, b) PerLC:QD 10%, c) PerLC:QD 20%, e d) PerLC:QD 40%. ...	66
Figura 27. Imagens de TEM e histogramas de distribuição de tamanho (insets) de PerLC:QD PerLC (2,0 × 10 – 5 mol/L). O tamanho das nanopartículas foi determinado por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) utilizando um microscópio JEOL JEM-2100 operando a 100 kV. ....	67
Figura 28. Difração de Raio-X para PerLC puro e PerLC:QD em diferentes concentrações de dopagem (10, 20 e 40%). ....	69
Figura 29. EIS da PerLC puro (a, b), PerLC:QD 10% (c, d), PerLC:QD 20% (e, f), PerLC:QD 40% (g, h). Diagrama de Nyquist (a, c, e, g) e Diagrama de Bode (b, d, f, h). As linhas vermelhas representam os ajustes. ....	70
Figura 30. a) Dados da Impedancia geral. b) Ângulo de fase para o PerLC Puro e PerLC dopado com diferentes concentrações de QDs, respectivamente. ....	71
Figura 31. Gráficos de Nyquist das amostras PerLC puras e dopadas. ....	73
Figura 32. Circuito elétrico equivalente utilizado para ajustar os dados experimentais. ....	73
Figura 33. Parâmetros do circuito equivalente obtidos ajustando as curvas da Figura S2 e constantes de tempo calculadas: Resistência interna (a), capacitância (b) e constante de tempo do transporte de carga (c) para diferentes teores de QD. ....	75
Figura 34. EIS do dispositivo de memória resistivo PerLC:QD 20% em peso nos estados de "set" e "reset". (a) Gráfico de Nyquist com as setas indicando os processos de "set" e "reset". Inserção: circuito elétrico equivalente usado para ajustar os dados. (b) Módulo de impedância versus frequência, (c) Deslocamento de fase versus frequência. ....	77
Figura 35. Parâmetros do circuito elétrico equivalente obtidos a partir do ajuste das curvas EIS da Figura 29. Processos repetidos de escrita-leitura-apagar-leitura do dispositivo de memória resistivo . ....	79
Figura 36. Curvas cíclicas J–V mostrando o efeito RS. (a) Comparação entre PerLC pura (vermelho) e PerLC:QD 20% em peso (azul). O gráfico inserido mostra PerLC pura em detalhes. (b) PerLC:QD 20% em peso com setas indicando o ciclo iniciando em -30 V. Os processos de "set" e "reset" também estão indicados. (c) Gráfico J-V em	

escala log-log para a voltagem de polarização positiva para PerLC e PerLC:QD 20%. (d) Mobilidades de PerLC e PerLC:QD 20% determinadas a partir do regime SCLC em função da voltagem aplicada.....	82
Figura 37. Os gráficos mostram as características J–V de PerLC (a) e PerLC:QD 20% (b) em um gráfico log–log, indicando os regimes ôhmico e SCLC. As linhas contínuas representam ajustes usando a mobilidade dependente do campo $\mu = \mu_0 e \gamma E$ . Os valores obtidos de $\mu_0$ e $\gamma$ também estão apresentados. ....	83
Figura 38. Medidas com PerLC:QD 20% em peso. (a) Gráfico semi-log de  J-V  indicando a região de HRS e LRS. (b) Gráfico comparando o 1º e 50º ciclo. (c) Resistência de chaveamento do dispositivo entre o LRS e o HRS a 16 V em função do número de ciclos.....	84
Figura 39. A esquerda está representado a densidade de carga após a formação do ânion radical. A direita a densidade de spin após a formação do ânion radical. ....	85
Figura 40. Distribuição das cargas atômicas parciais para o PerLC neutro.....	86
Figura 41. Isosuperfícies do HOMO (esquerda) e LUMO (direita) do PerLC, desenhadas com um valor iso de 0,005.....	87

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1. Parâmetros do circuito equivalente ajustado. ....</i>	<i>74</i>
<i>Tabela 2. Transições de carga (a) da molécula neutra para o ânion radical, (b) do ânion radical para o dianião, (c) da molécula neutra para o catião radical e (d) do catião radical para o dicátion. O primeiro número entre colchetes indica a carga; o segundo número indica a multiplicidade de spin (igual a <math>2S+1</math>). ....</i>	<i>87</i>

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

UFSC Universidade Federal de Santa Catarina

RRAM Memória de acesso aleatório resistivo, do inglês Resistive Random Access Memory

HRS Estado de alta resistência, do inglês High Resistance State

LRS Estado de baixa resistência, do inglês Low Resistance State

MIM Metal - Isolante – Metal

CL Cristal Líquido

Colh – Mesofase Colunar Hexagonal

Colr – Mesofase Colunar Retangular

SCLC Corrente limitada de carga espacial (Space-Charge Limited Current)

PVD Deposição Física de Vapor (Physical Vapor Deposition)

PerLC Tetraéster de Pireleno

AFM Microscopia de Força Atômica

DFT Teoria dos Funcionais de Densidade

XRD Difração de Raio-X

EIS Espectroscopia de Impedância Elétrica

DSC Calorimetria de varredura diferencial

TGA Análise Termogravimétrica (Thermogravimetric Analysis)

Ta Temperatura de transição de fase obtida durante o aquecimento

Tr Temperatura de transição de fase obtida durante o resfriamento

TEM Microscópio eletrônico de transmissão (Transmission electron microscopy)

DRX Difractômetro de raios

CEE Circuito elétrico equivalente

MCHDs Domínios hexagonais colunares macroscópicos (Macroscopic columnar hexagonal domains)

ITO Óxido de estanho e índio (indium Tin Oxide)

HOMO – Orbital Molecular mais alto ocupado (Highest Occupied Molecular Orbital)

LUMO – Orbital Molecular mais baixo desocupado (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

$\mu_b$  Mobilidade de buracos

$\mu_e$  Mobilidade de elétrons

$\mu_{ef}$  Mobilidade efetiva





## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
1.1	OBJETIVOS.....	17
1.1.1	<b>Objetivo Geral .....</b>	<b>17</b>
1.1.2	<b>Objetivos Específicos.....</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>ESTADO DA ARTE.....</b>	<b>18</b>
2.1	Semicondutores Orgânicos.....	18
2.2	Cristais Líquidos.....	21
2.2.1	<b>Semicondutores Orgânicos com Estrutura Discótica.....</b>	<b>23</b>
2.2.2	<b>Propriedades Semicondutoras dos Cristais Líquidos .....</b>	<b>25</b>
2.2.3	<b>Cristais Líquidos que Apresentam Efeito de Chaveamento de Resistivo .....</b>	<b>28</b>
2.3	Chaveamento de Resistivo .....	30
2.4	Classificação dos mecanismos de Chaveamento de Resistivo .....	33
2.4.1	<b>Chaveamento Unipolar .....</b>	<b>34</b>
2.4.2	<b>Chaveamento Bipolar.....</b>	<b>34</b>
2.4.3	<b>Mecanismo de Condução .....</b>	<b>35</b>
2.5	Aplicação do Efeito de Chaveamento de Resistivo .....	37
2.5.1	<b>Aplicação em Dispositivos de Armazenamento .....</b>	<b>37</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>39</b>
3.1	Materiais.....	39
3.1.1	<b>Síntese do ZnO@SiO<sub>2</sub> e PerLC .....</b>	<b>39</b>
3.1.2	<b>Limpeza e Preparo dos Substratos .....</b>	<b>41</b>
3.1.3	<b>Preparação das soluções e dos Dispositivos .....</b>	<b>42</b>
3.2	Caracterização do PerLC dopado com ZnO@SiO <sub>2</sub> .....	43
3.2.1	<b>Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP).....</b>	<b>43</b>
3.2.2	<b>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....</b>	<b>44</b>
3.2.3	<b>Difração de Raio-X (XRD).....</b>	<b>45</b>

<b>3.2.4</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)</b> .....	<b>49</b>
3.3	Caracterização Elétrica.....	51
<b>3.3.1</b>	<b>Medidas de Corrente vs Tensão (DC)</b> .....	<b>51</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Espectroscopia de Impedância Elétrica (AC)</b> .....	<b>55</b>
3.4	Cálculo Teórico .....	60
<b>3.4.1</b>	<b>Teoria dos Funcionais de Densidade</b> .....	<b>60</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>63</b>
4.1	Propriedades Líquido-Cristalinas: MOLP, DSC e TEM.....	63
4.2	DRX.....	67
4.3	Espectroscopia de Impedância Elétrica EIS (AC).....	69
4.4	Medidas Elétricas – Chaveamento de Resistivo (DC) .....	79
4.5	Análises de DFT .....	84
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>88</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>90</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O chaveamento resistivo (do inglês, Resistive Switching - RS) refere-se ao efeito físico pelo qual a resistência de um material dielétrico muda em resposta à aplicação de um campo elétrico externo. Geralmente, um dispositivo de RS é fabricado em estrutura semelhante à de um capacitor, que consiste em uma camada isolante ensanduichada entre dois eletrodos de metal. É importante distinguir o efeito de RS dos fenômenos de ruptura dielétrica, que resultam em uma redução permanente da resistência (e em muitos casos danos irreversíveis aos materiais), de tal forma que não é possível retornar ao estado original. O processo RS é reversível e pode ser repetido muitas vezes. Normalmente, a mudança na resistência é não volátil, ou seja, os estados de resistência resultantes podem ser mantidos por um longo tempo após a remoção do campo elétrico aplicado externamente. Esses efeitos podem ser encontrados em uma grande variedade de materiais isolantes, incluindo óxidos [1] [2], nitretos [3], calcogênios [4], semicondutores e materiais orgânicos [5], [6], [7], [8], [9].

Os estudos do efeito de RS podem ser datados do início da década de 1960, sendo relatado pela primeira vez por Hickmott e Hiatt [10] [11] na General Electric. Gibbons e Beadle [12], foram os primeiros a relatar o efeito de RS apresentando histerese usando a relação corrente-tensão (I-V) para um filme de óxido de alumínio, sanduichado entre dois eletrodos de metal (Níquel e Prata). Avanços significativos foram relatados nos anos 2000 pelos grupos de Bednorz e Ignatiev [13][14]. Eles observaram mudanças não voláteis reversíveis e muito reprodutíveis nos estados de resistência de dispositivos caracterizados no sistema de dois terminais. Os dois estados de resistência tornam-se metaestáveis na ausência de polarização externa aplicada. Neste ponto da história, esses dois relatos corroboraram para o verdadeiro potencial do efeito do RS em aplicações de memória não volátil, instigando a comunidade científica a um interesse significativo pelo efeito RS. É muito importante destacar que em 1971 Leon Chua já havia previsto teoricamente o elemento de circuito que poderia descrever os experimentos que estavam sendo observados nos laboratórios. Esse componente foi denominado pelo pesquisador de memristor (resistor com capacidade de memória), sendo proposto como sendo um dos elementos fundamentais para compor circuitos de dois terminais [15].

Nos anos seguintes, as atividades de pesquisa aumentaram drasticamente, pois em 2008 tivemos a confirmação experimental do efeito de RS nos laboratórios da Hewlett e

Packard (HP) pelo físico Strukov *at al.* [16], e o campo RS experimentou um impulso. Tais possibilidades provocaram um aumento significativo nas atividades de pesquisa tanto no meio acadêmico como em áreas mais orientadas para a aplicação [17], [18], [19], [20], [21]. Houve inúmeros esforços para entender as origens físicas do RS, e vários mecanismos microscópicos foram propostos. Também foi proposto que o RS induzido por campo elétrico poderia ser usado para aplicações de memória não volátil de próxima geração [22], agora chamadas de memória resistiva de acesso aleatório (RRAM ou ReRAM). Uma enorme variedade de materiais foi investigada como candidatos para memória RRAM, e muitos problemas técnicos que limitam o desenvolvimento de dispositivos RS foram abordados. Algumas empresas de tecnologia, incluindo Samsung Electronics e HP fizeram sérios esforços de pesquisa e design para a comercialização de RRAM e relataram vários resultados relacionados à tecnologia. Recentemente, o uso de RS em outras aplicações foi proposto, incluindo Memristores [16][23][24][25] neuristores [18] portas lógicas e chaves [26].

O efeito RS permite diferentes aplicações eletrônicas, tais como operações lógicas e analógicas, computação não convencional, reconhecimento de padrões e bases para redes neurais [27]. O efeito é principalmente observado em materiais inorgânicos [28], [29], [30] [31]. No entanto, RRAM baseadas em semicondutores orgânicos têm surgido como uma alternativa promissora devido ao seu baixo custo, processamento fácil e integração com dispositivos versáteis [32], [33], [34], [35], [36] [37].

Nesse sentido, os cristais líquidos (CLs) são semicondutores orgânicos que combinam ordem molecular e fluidez. Essas características os tornam atrativos para muitas aplicações tecnológicas, como em displays e em dispositivos eletrônicos orgânicos, como OLEDs, OFETs e OSCs [38], [39], [40], [41]. Os CLs colunares apresentam fortes interações  $\pi$ - $\pi$  dos núcleos aromáticos, cercados por cadeias laterais alifáticas flexíveis, o que gera alta mobilidade de carga e uma condutividade elétrica "quase unidimensional" [42]. O potencial dos CLs colunares baseados em perileno tem sido reconhecido como promissor para dispositivos eletrônicos orgânicos, onde as propriedades eletro-ópticas podem ser substancialmente melhoradas pelo controle do alinhamento molecular [43] [12]. Até agora, houve alguns relatos sobre o efeito de chaveamento resistivo com cristais líquidos colunares [44], [45] [46], com uma demonstração notável do efeito em um cristal líquido iônico à base de biomassa [47]. Além disso, o potencial de um CL nemático para armazenar e processar informações foi teoricamente proposto. Esses estudos apresentam uma ideia conceitual, oferecendo apenas uma ilustração de um único ciclo do efeito, sem realizar testes de memória [48].

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo investigar as propriedades elétricas associadas ao fenômeno de chaveamento de resistivo em filmes finos de cristais líquidos dopados com pontos quânticos de ZnO@SiO<sub>2</sub>. Por meio de uma abordagem experimental, procuramos entender de forma mais profunda como a introdução de pontos quânticos afeta o comportamento elétrico desses filmes, especialmente no que diz respeito ao chaveamento resistivo. Além disso, buscamos explorar as possíveis aplicações desses materiais em dispositivos de armazenamento de informação.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

O trabalho foi dividido em diversas etapas, visando:

Avaliar a estabilidade térmica dos compostos utilizando técnicas de análise térmica (TGA e DCS), visando compreender como as variações de temperatura afetam suas propriedades estruturais. Caracterizar a estrutura e a morfologia dos filmes utilizando microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

Aprimorar o desempenho dos dispositivos por meio de dopagem com QDs dos filmes de CL, visando obter dispositivos com a resistência de volume menor.

Realizar medidas elétricas (I – V) utilizando um SourceMeter Keithley e um potenciômetro galvanostato Autolab, e realizar medidas de EIS para determinar quais as melhores concentrações de dopagem.

Conduzir testes de memória eficazes nos dispositivos, demonstramos a viabilidade de executar operações de escrita, leitura, apagamento e leitura novamente.

Cálculos de DFT para estimar o estado de HOMO e o LUMO da molécula, e estimar a sua distribuição de carga e estabilidade da molécula ao receber ou perder elétrons.

## 2 ESTADO DA ARTE

### 2.1 Semicondutores Orgânicos

No século passado, a microeletrônica experimentou um avanço significativo com a invenção dos transistores. Materiais semicondutores inorgânicos, como silício (Si) e germânio (Ge), desempenharam um papel fundamental e dominante na eletrônica [49]. Em 1977, o pesquisador C. K. Chiang e seu grupo [50] apresentaram uma demonstração crucial: o material poliacetileno, quando dopado com iodo, teve suas propriedades eletrônicas alteradas, passando a conduzir eletricidade. Esse marco foi o ponto de partida para pesquisas e aplicações envolvendo materiais semicondutores orgânicos.

A física do estado sólido, um ramo importante da física da matéria condensada dedicado ao estudo de semicondutores, classifica sólidos como condutores (ou metais), isolantes e semicondutores. Essa classificação baseia-se na 'teoria das bandas de energia'. Segundo essa teoria, os níveis de energia dos átomos são levemente perturbados devido à interação entre eles, formando um conjunto de muitos níveis de energia bastante próximos, quase contínuos, conhecidos como bandas. Uma banda de energia totalmente ocupada por elétrons inertes termicamente e eletricamente é chamada de banda de valência, enquanto uma banda parcialmente preenchida por elétrons é chamada de banda de condução. A separação de energia entre essas duas bandas é denominada banda proibida (do inglês - band gap).

Os materiais classificados como condutores não apresentam banda proibida, ou, em alguns casos, ela é muito pequena, permitindo que elétrons sejam facilmente promovidos da banda de valência para a banda de condução. Esses materiais exibem alta condutividade elétrica ( $10^4 - 10^6 \text{ S.cm}^{-1}$ ), com elétrons movendo-se livremente pela banda de valência. Em contraste, os materiais classificados como isolantes possuem uma banda proibida muito extensa, tornando praticamente impossível a promoção dos elétrons da banda de valência para a banda de condução. O gap de energia ( $E_g$ ) desses materiais geralmente ultrapassa 3 eV, resultando em uma condutividade elétrica muito baixa ( $10^{-20} - 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ ). Exemplos de materiais isolantes incluem borracha e diamante.

Os sólidos classificados como semicondutores apresentam uma banda proibida intermediária, com o valor de  $E_g$  inferior a 3 eV. Dessa forma, os elétrons podem ser promovidos da banda de valência para a banda de condução, frequentemente por excitação térmica, elétrica, fotoexcitação, entre outros meios, exibindo condutividade elétrica na faixa de  $10^{-6} - 10^2 \text{ S.cm}^{-1}$ . Para ter um melhor entendimento e visualização desses conceitos, todos esses níveis de energia estão ilustrados na Figura 1.

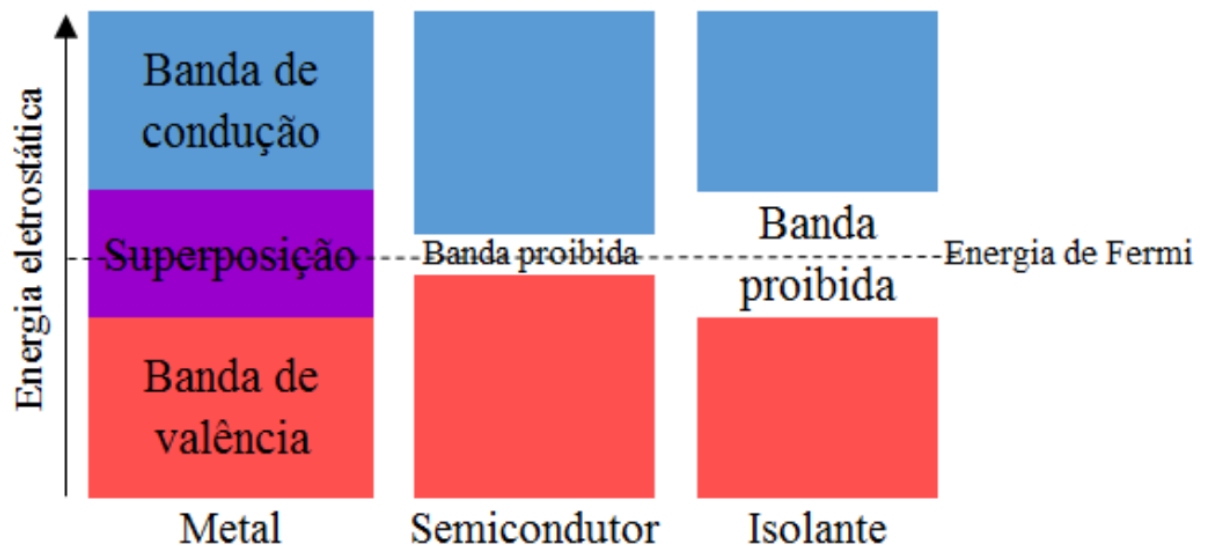


Figura 1 Diagrama apresentando as diferentes bandas de valência e condução para metais, semicondutores e orgânicos (materiais isolantes).

O modelo de bandas de energia é comumente empregado no estudo de semicondutores inorgânicos. No entanto, no caso dos semicondutores orgânicos, a abordagem difere, sendo geralmente analisados a partir dos orbitais moleculares. Nesse contexto, as bandas não são tratadas como banda de condução e banda de valência. Em vez disso, a banda de valência é referida como o orbital molecular mais alto ocupado, HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), enquanto a banda de condução é identificada como o orbital molecular mais baixo desocupado, LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). A separação entre esses orbitais é denominada banda proibida, e o gap de energia é expresso por  $E_g = \text{HOMO} - \text{LUMO}$ .

Para que um material orgânico seja considerado um semicondutor, é necessário que ele possua um sistema  $\pi$ -conjugado com uma ampla deslocalização da nuvem eletrônica (elétrons em uma molécula que não estão associados a um único átomo ou a uma ligação covalente), que é o cerne de suas propriedades eletrônicas. Esse sistema é constituído pela alternância de ligações  $\sigma$  e  $\pi$  entre os átomos de carbono e/ou heteroátomos ao longo de um segmento planar (ver Figura 2a). O átomo de carbono possui quatro elétrons na camada de valência, com uma configuração eletrônica de  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Os subníveis eletrônicos desses orbitais podem combinar-se e formar estados híbridos  $sp^3$ ,  $sp^2$  ou  $sp$  em um processo conhecido como hibridização [51].

A hibridização  $sp^2$  propicia a formação de ligações simples e duplas. Nesse caso, três elétrons da camada de valência formam três ligações sigma  $\sigma$ , originando os orbitais ligantes  $\sigma$  e antiligantes  $\sigma^*$ , enquanto o quarto elétron ocupa um orbital eletrônico pz com uma nuvem eletrônica deslocalizada. Isso significa que esse quarto elétron não está confinado à região internuclear, mas sim em uma região de densidade eletrônica que se estende ao longo de vários átomos adjacentes. A deslocalização da nuvem eletrônica facilita a condução de carga, permitindo que os elétrons se movam entre os átomos de carbono com uma baixa barreira de potencial em relação ao potencial de ionização.

Os orbitais pz estão sobrepostos em um plano perpendicular ao que contém as ligações  $\sigma$  e dão origem às ligações  $\pi$  (ver Figura 2b). Destas, surgem o orbital ligante  $\pi$  e antiligante  $\pi^*$ , que representam o HOMO e o LUMO, respectivamente. A banda proibida entre os orbitais  $\sigma$  é consideravelmente maior do que entre os orbitais  $\pi$ , sendo que as ligações  $\sigma$  conferem rigidez ao material, enquanto as ligações  $\pi$  são responsáveis por suas propriedades óticas e elétricas. A banda proibida entre os orbitais  $\pi$  situa-se na faixa de 1,5 a 3 eV, permitindo que transições entre orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$  ocorram por absorção ou emissão de luz no espectro visível, tornando o material um candidato promissor para aplicações em dispositivos eletrônicos.

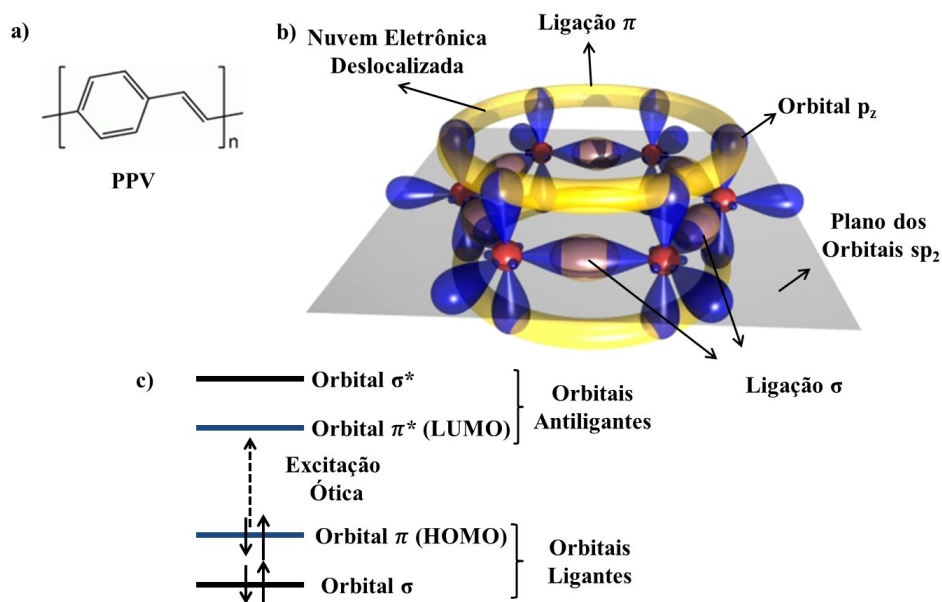


Figura 2. a) Estrutura química do PPV mostrando a alternância de ligações simples e duplas de carbono (incluindo anéis aromáticos); b) Hibridização  $sp^2$  decorrente da alternância entre ligações simples e duplas para uma molécula de benzeno: ligações  $\sigma$  e orbitais pz com a nuvem eletrônica deslocalizada, que dão origem às ligações  $\pi$ ; c) Níveis de energia dos orbitais  $\sigma$  e  $\pi$



e a excitação ótica entre os orbitais ligante  $\pi$  (HOMO) e antiligante  $\pi^*$  (LUMO). Adaptado de [https://tu-dresden.de/mn/physik/iap/optoelektronik/forschung/organische-halbleiter?set\\_language=en](https://tu-dresden.de/mn/physik/iap/optoelektronik/forschung/organische-halbleiter?set_language=en).

## 2.2 Cristais Líquidos

Os cristais líquidos (CLs) exibem um grau de ordem molecular que se situa entre a ordem posicional e orientacional de longo alcance encontrada em sólidos cristalinos e a desordem posicional de longo alcance presente nos líquidos isotrópicos. Com o aumento da temperatura, observa-se um incremento no grau de desordem, conforme ilustrado na Figura 3. Os CLs possuem propriedades anisotrópicas, similares às dos sólidos cristalinos, e propriedades fluidas, comparáveis às dos líquidos isotrópicos.

Contudo, assim como nos sólidos, líquidos e gases, as fases líquido-cristalinas representam estados termodinamicamente estáveis da matéria. A forma molecular específica do cristal líquido, as interações moleculares particulares e a auto-organização são fatores cruciais que conduzem à formação de diversas fases líquido-cristalinas. Essas mesofases são frequentemente sensíveis a pequenas perturbações, como campos elétricos e magnéticos, assim como efeitos de superfície [52].

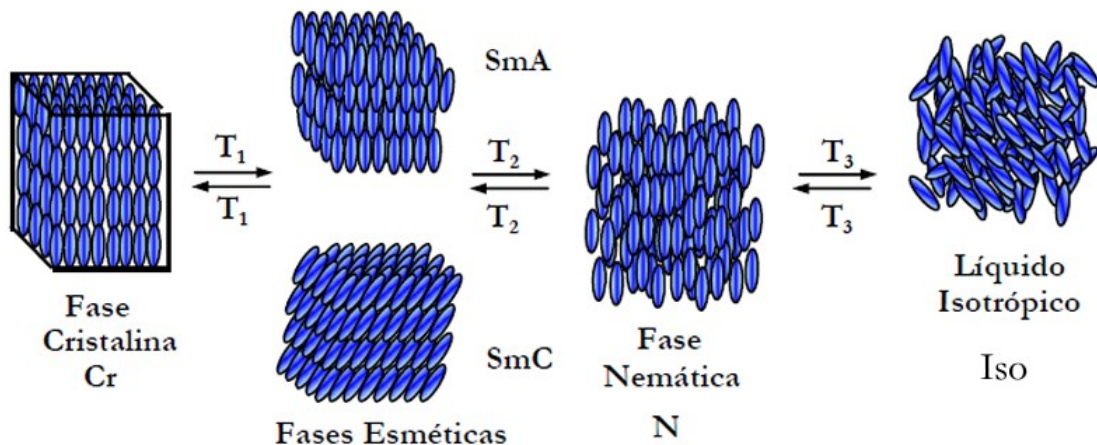


Figura 3. Representação esquemática do arranjo molecular durante as transições de fase entre as fases cristal, cristal líquido (esmética e nemática) e líquido isotrópico em função da temperatura. Adaptação Westphal (2013) cristais líquidos.

As moléculas que exibem propriedades líquido-cristalinas são, por definição, denominadas mesógenos, enquanto as fases intermediárias entre o estado sólido e líquido são referidas como mesofases. Os cristais líquidos são categorizados principalmente em duas grandes classes: os liotrópicos e os termotrópicos.

As mesofases liotrópicas são alcançadas pela dissolução do material anfifílico em solventes apropriados. Nesse contexto, a concentração é o parâmetro crítico que influencia as transições de fase. Esses materiais anfifílicos consistem em uma porção polar e hidrofílica, juntamente com uma parte apolar e hidrofóbica.

Por outro lado, as mesofases termotrópicas são induzidas pelo efeito da temperatura no material puro ou em uma mistura de materiais durante o processo de aquecimento do sólido cristalino ou resfriamento do líquido isotrópico. Para que os CLs termotrópicos manifestem mesofases, o mesógeno, ou seja, a molécula responsável pela formação da fase líquido-cristalina, deve exibir características anisométricas, apresentando formas alongadas, achatadas, entre outras. A direção média de orientação das moléculas é fornecida por um vetor unitário denominado diretor ( $\vec{n}$ ).

Os cristais líquidos termotrópicos são comumente subdivididos em dois grupos distintos: os calamíticos e os discóticos. Os cristais líquidos calamíticos caracterizam-se por sua morfologia em forma de bastão, como ilustrado na Figura 4a. Essas moléculas constituem a maioria das fases líquido-cristalinas tradicionais, gerando fases classificadas como nemáticas, colestéricas e esmélicas.

Por outro lado, os cristais líquidos discóticos apresentam uma estrutura molecular em forma de disco, conforme representado na Figura 4b. Essa característica estrutural é definida pela conexão de grupos terminais flexíveis a um núcleo central rígido. Na fase colunar, essas moléculas auto-organizam-se em colunas, e essas colunas podem se dispor de diversas formas, resultando em mesofases colunares, como hexagonal, retangular, entre outras. Adicionalmente, as moléculas discóticas também podem exibir a mesofase nemática discótica.

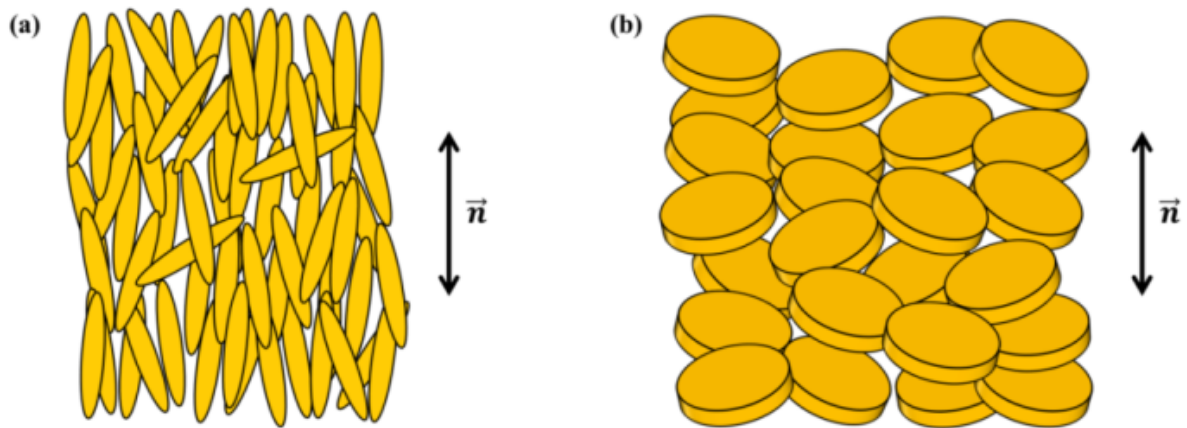


Figura 4. Ilustração dos cristais líquidos termotrópicos na (a) mesofase calamítica e na (b) mesofase discótica, onde  $\vec{n}$  representa o vetor diretor. Fonte de pesquisa [52].

A caracterização da mesofase pode ser conduzida por meio de diversas técnicas experimentais. Inicialmente, a identificação preliminar da mesofase é realizada por meio da Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP), permitindo a visualização das texturas características. Posteriormente, a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) é empregada para determinar as temperaturas de transição de fase e as entalpias associadas a essas mudanças de estado.

Além disso, a utilização da Difração de Raios X é fundamental para confirmar o arranjo estrutural, avaliar o grau de ordem molecular e determinar o tamanho das moléculas envolvidas. No contexto deste estudo que será apresentado posteriormente, optou-se pela utilização de um CL com estrutura discótica.

### 2.2.1 Semicondutores Orgânicos com Estrutura Discótica

Os semicondutores orgânicos com estrutura discótica são materiais orgânicos que manifestam propriedades semicondutoras e apresentam uma estrutura discótica. Essa configuração é caracterizada por moléculas ou unidades organizadas de maneira planar, empilhando-se umas sobre as outras para formar camadas bidimensionais. O primeiro relato da síntese de cristais líquidos discóticos está ligada ao trabalho de Chandrasekhar, publicado em 1977 [53].

A estrutura discótica em semicondutores orgânicos é projetada para facilitar a formação de camadas empilhadas, o que, por sua vez, aprimora a mobilidade dos portadores de

carga, como elétrons ou buracos, dentro do material. Essa otimização é crucial para o desempenho de dispositivos eletrônicos, onde a eficiência no transporte de cargas desempenha papel fundamental.

A síntese dos semicondutores orgânicos com estrutura discótica pode ser realizada por meio de diversas técnicas químicas, e os pesquisadores estão constantemente em busca de aprimoramentos para melhorar suas propriedades eletrônicas, solubilidade e estabilidade. O campo da eletrônica orgânica experimenta um crescimento acelerado, impulsionado pela versatilidade desses materiais, que possibilitam o processamento a partir de soluções, viabilizando a fabricação de dispositivos eletrônicos flexíveis e economicamente acessíveis.

Devido ao seu arranjo estrutural característico as moléculas discóticas conferem a esses cristais líquidos a capacidade de exibir dois tipos principais de mesofases: a mesofase nemática discótica e a mesofase colunar [52][54]. Na mesofase nemática discótica (ND), as moléculas exibem ordem orientacional, mas não há uma ordem posicional definida, o que as deixa em média, alinhadas de maneira paralela entre si. A direção do vetor  $\vec{n}$  indica a orientação predominante das moléculas, ocorrendo ao longo do eixo molecular mais curto (Figura 5a).

Nas mesofases colunares (Col), devido à intensa interação  $\pi$ - $\pi$  entre os orbitais moleculares, as moléculas em forma de disco empilham-se umas sobre as outras, formando colunas com ordem posicional unidimensional. Essas colunas, por sua vez, organizam-se para criar redes bidimensionais (Figura 5b). Os eixos das colunas podem ser perpendiculares ou inclinados em relação ao plano dos discos. A organização dos discos dentro das colunas determina se as mesofases colunares são consideradas ordenadas, quando há uma ordem de longo alcance observada, ou desordenadas, na ausência de uma periodicidade no empacotamento intracolunar das moléculas.

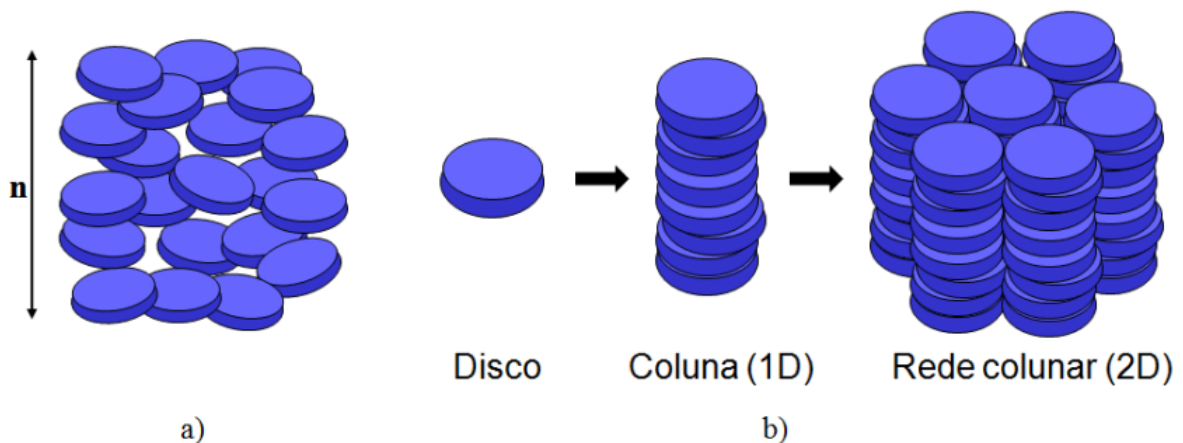


Figura 5. Representação das mesofases discóticas: a) nemática discótica (ND) e b) colunar (Col). Fonte de pesquisa tese Juliana Eccher (2014).

Com base no grau de ordem no empacotamento molecular, na orientação das moléculas ao longo do eixo colunar, na dinâmica intracolunar e na disposição estrutural das colunas formadas, as mesofases colunares podem ser categorizadas como retangulares ( $Col_r$ ), hexagonais ( $Col_h$ ), oblíquas ( $Col_{ob}$ ), cúbicas ( $Col_{cub}$ ), etc [52][54].

A maioria das moléculas em forma de disco exibe predominantemente um único tipo de mesofase. Embora sejam raros, alguns exemplos de moléculas discóticas apresentam polimorfismo, sendo a fase colunar hexagonal ( $Col_h$ ) a mais comum dentre as variedades de fases colunares. Na fase  $Col_h$ , as colunas moleculares organizam-se em um padrão hexagonal (ver Figura 5b, "rede colunar 2D"). Todos os cristais líquidos discóticos estudados nesta tese demonstraram a fase  $Col_h$  em uma ampla faixa de temperatura, sendo que alguns mantiveram essa fase, inclusive, à temperatura ambiente. Esses cristais líquidos discóticos têm despertado considerável interesse entre os pesquisadores devido às suas propriedades de transporte de carga e condutividade elétrica unidimensional.

## 2.2.2 Propriedades Semicondutoras dos Cristais Líquidos

As estruturas mais prevalentes em moléculas de cristais líquidos geralmente consistem em um núcleo rígido com um sistema  $\pi$ -eletrônico conjugado, associado a cadeias alquílicas nas periferias. O sistema  $\pi$ -eletrônico conjugado desempenha um papel crucial na condução de cargas, enquanto as partes flexíveis das moléculas são fundamentais para a obtenção de filmes finos de grande área, com um alinhamento uniforme das moléculas.

Esse alinhamento uniforme resulta em um empacotamento molecular otimizado, maximizando as interações do tipo  $\pi$ -stacking e aprimorando a condução intermolecular das cargas. As partes flexíveis das moléculas, que são geralmente grupos alquílicos, proporcionam maior solubilidade do material em solventes orgânicos comuns e atuam como camada isolante ao redor do núcleo rígido.

A maioria dos cristais líquidos discóticos forma mesofases colunares devido às intensas interações  $\pi$ - $\pi$  entre os núcleos aromáticos e à segregação de fase entre os centros rígidos, que são geralmente planos, e as cadeias laterais flexíveis. A distância intracolunar, definida como a separação entre duas moléculas adjacentes em uma coluna, é tipicamente da

ordem de 3.5 Å, permitindo uma considerável sobreposição dos orbitais  $\pi$ . À medida que longas cadeias alifáticas flexíveis circundam o núcleo, a distância intercolunar é normalmente de 20-40 Å, dependendo do comprimento da cadeia lateral.

Essas cadeias laterais preenchem de maneira homogênea o espaço entre os núcleos rígidos das colunas, contribuindo para a ordem "liquid-like" desses materiais. O número de cadeias alifáticas ao redor do núcleo discótico varia de 3 a 8 para gerar a mesofase colunar. As interações entre as moléculas vizinhas dentro de uma mesma coluna são mais intensas do que as interações entre colunas adjacentes. Conseqüentemente, a migração de carga nesses materiais é quase unidimensional (Figura 6).

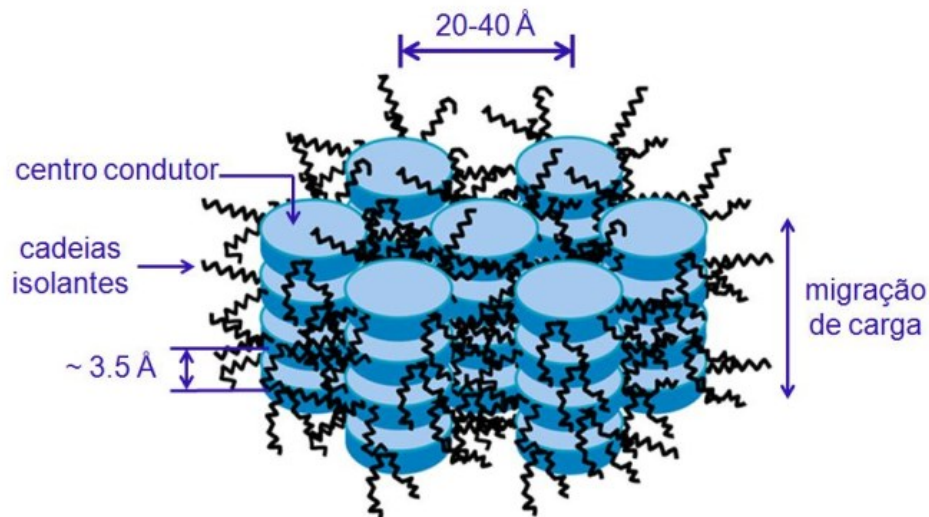


Figura 6. Esquema representando a fase colunar indicando a direção da migração de carga. Fonte de pesquisa tese Juliana Eccher (2014).

A condutividade ao longo das colunas nas mesofases colunares tem sido consistentemente relatada como sendo várias ordens de grandeza maior do que na direção perpendicular às colunas [55].

O transporte de carga nos cristais líquidos discóticos é intrinsecamente ligado ao empacotamento dos discos, que, por sua vez, está intimamente relacionado aos estados eletrônicos, devido à forte sobreposição dos orbitais  $\pi$ . Nesse contexto, a mobilidade dos portadores de carga depende de forma crucial da qualidade da ordem molecular. O empacotamento colunar dos sistemas  $\pi$ -conjugados media as interações entre os orbitais eletrônicos das moléculas, resultando em uma redução do band gap entre os níveis LUMO e HOMO desses materiais.

Se as interações entre os orbitais são suficientemente robustas, é possível que surjam níveis de energia contínuos. Essa característica facilita a mobilidade dos portadores de carga livres, como elétrons e buracos, ao longo da direção de empacotamento.

O tamanho da parte aromática também desempenha um papel crucial na mobilidade de portadores de carga. Isso se deve ao aumento das interações  $\pi$  no caso de grandes núcleos aromáticos (localizados no centro da molécula), o que resulta em uma sobreposição mais significativa dos orbitais  $\pi$ . Esse fenômeno contribui para o aumento do transporte de carga ao longo das colunas, especialmente em fases colunares mais estáveis. Vale ressaltar que a mobilidade eletrônica não é determinada apenas pelas propriedades eletrônicas intrínsecas dos materiais, mas também pela ordem macroscópica das moléculas em filmes finos e espessos.

Dessa forma, para alcançarmos altas mobilidades nas mesofases colunares, é necessário controlar a estrutura e a organização do material semiconductor discótico em filmes finos orientados. A escolha do ordenamento molecular mais adequado depende da aplicação desejada. No caso dos cristais líquidos colunares, as colunas podem se organizar de duas maneiras específicas sobre a superfície: as moléculas podem adotar uma orientação edge-on ou alinhamento planar (Figura 7a), na qual o plano molecular está perpendicular à superfície, permitindo um transporte de cargas paralelo à superfície. Essa orientação das moléculas é desejada para ser utilizada em Transistores de Efeito de Campo Orgânicos (OFETs), com as colunas alinhadas ao longo do canal do transistor, conectando a fonte e o dreno. Alternativamente, os discos podem se encontrar com o plano molecular paralelo à superfície, resultando em uma orientação face-on ou alinhamento homeotrópico (Figura 7b). Essa orientação permite o transporte de cargas perpendicular à superfície, sendo adequada para dispositivos com estrutura de diodo, como Diodos Emissivos de Luz Orgânica (OLEDs) e Células Solares Orgânicas (OSCs).

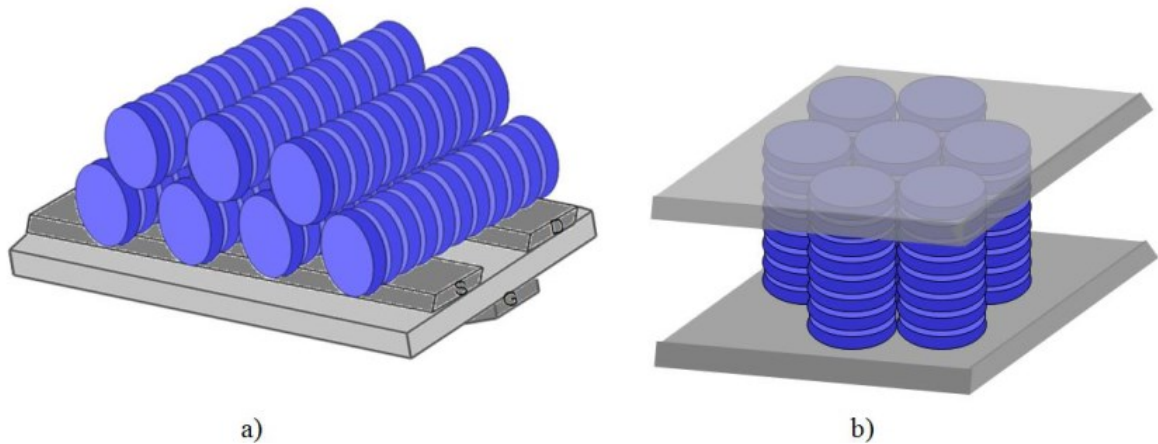


Figura 7. Ilustração esquemática da orientação a) edge-on (alinhamento planar) e b) face-on (alinhamento homeotrópico) das moléculas discóticas para possível aplicação em transistor e diodo, respectivamente. Fonte de pesquisa tese Juliana Eccher (2014).

### 2.2.3 Cristais Líquidos que Apresentam Efeito de Chaveamento Resistivo

Os materiais à base de óxido inorgânico têm sido amplamente empregados como elementos ativos nesse tipo de aplicação, e a tecnologia e operação de comutação resistiva inorgânica têm sido extensivamente documentadas. É inegável que o significativo avanço no desenvolvimento da memória resistiva baseada em óxido inorgânico trouxe esperança para superar a maioria dos desafios críticos enfrentados pelas memórias não voláteis convencionais.

No entanto, nas últimas décadas os materiais semicondutores orgânicos têm se mostrado fortes candidatos a serem inseridos na microeletrônica. Assim, para estender a aplicação de semicondutores orgânicos em sistemas eletrônicos mais complexos, é necessário implementar elementos de memória. Devido a essa emergente procura, recentemente tem havido uma quantidade significativa de pesquisas sobre dispositivos de memória baseados em materiais orgânicos [56] [57] [58] [59]. Entre elas, as memórias orgânicas de acesso aleatório resistivo (Organic resistive random access memory - ORRAMs) [18] [7] [60] surgiram como candidatos promissores para futuras mídias de armazenamento de informações devido às suas propriedades, incluindo estrutura simples, bom tempo de retenção e performance.

Semicondutores orgânicos com propriedades de auto-organização, como os apresentados por materiais líquido-cristalinos, têm sido intensamente explorados para aplicações eletrônicas nos últimos anos. Vários trabalhos recentes discutem as vantagens dessas fases ordenadas em OLEDs, OFETs e OPVs e, em todos os casos, o transporte de carga ou



energia é fortemente dependente do grau de ordem molecular, que depende da estrutura molecular, bem como do tipo de material. organização líquido-cristalina apresentada pelo sistema [61], [62]. A grande vantagem desses materiais é que combinam a organização molecular dos sistemas cristalinos, necessária para o trânsito de cargas, com a fluidez de um líquido, facilitando o processamento do material. Além disso, outra característica importante dos cristais líquidos é a resposta a estímulos externos, possibilitando modificar sua embalagem e organização molecular, otimizando e controlando suas propriedades condutoras. Isso pode ser realizado pela ação da temperatura, tratamento de superfície, efeitos do campo elétrico ou magnético, ou até por efeito de luz [63], [64], [65].

Os cristais líquidos têm se destacado significativamente nesse domínio, principalmente devido à sua notável facilidade de processamento a partir de soluções e à propriedade intrínseca de auto alinhamento molecular, que permite o controle da ordem molecular em escala macroscópica, melhorando assim a resposta eletro-óptica. A memória de acesso aleatório resistiva orgânica (ORRAM), que manifesta variações de condutividade em resposta à aplicação de uma tensão externa, emerge como uma candidata promissora para os dispositivos de memória não-volátil (do inglês Non-Volatile Memory - NVM) modernos.

Pesquisas teóricas nesta área têm avançado, evidenciando o potencial desses sistemas para aplicação em dispositivos ReRAM para armazenamento e processamento de informações [48]. Professor Martijn Kemerink e seu grupo possuem uma vasta experiência com materiais orgânicos. Nos últimos anos, eles publicaram três estudos envolvendo cristais líquidos que demonstraram o efeito de chaveamento resistivo [44], [45], [46]. Embora esses estudos tenham revelado o efeito de RS em CL, eles também apresentam certas limitações. Por exemplo, os potenciais necessários para observar a curva de histerese são consideravelmente altos e não há medidas que demonstrem o efeito ao longo de múltiplos ciclos. Recentemente, outro artigo foi publicado, também destacando o efeito de RS [66]. Neste estudo, foi sugerido o uso de um cristal líquido iônico (do inglês Ionic Liquid Crystal - ILC) como uma nova camada de comutação resistiva em dispositivos ReRAM. Os filmes de ILC foram depositados a vácuo, possibilitando a demonstração da primeira operação de dispositivos ReRAM com uma baixa tensão definida de aproximadamente 1 V e um comportamento de comutação estável por cerca de 44 ciclos. No entanto, uma das limitações desse trabalho é que, próximo aos 50 ciclos, a

corrente apresentou um curto-circuito devido à migração da prata depositada como um dos eletrodos. Além disso, o efeito só se manifestou em temperaturas em torno de 80°C.

### 2.3 Chaveamento de Resistivo

A chaveamento resistivo refere-se a efeitos físicos nos quais a resistivo de um material altera em resposta à aplicação de um campo elétrico externo. Difere dos efeitos de ruptura dielétrica, que resultam em uma mudança permanente na resistência, muitas vezes danificando a amostra, sem possibilidade de retornar ao estado original. O processo de chaveamento resistivo é reversível, permitindo a repetição do procedimento várias vezes. Geralmente, a mudança na resistivo é não volátil, ou seja, os estados resultantes podem ser mantidos por um longo período mesmo após a remoção do campo elétrico. É observado que o efeito pode ocorrer em vários materiais isolantes [67] incluindo óxidos [68], nitretos [69], [70], semicondutores [71] e em materiais orgânicos [56], [72].

Na Figura 8, apresenta-se um ciclo experimental típico de corrente-tensão (I vs V) do efeito. Para tensões positivas, a curva I-V reflete a primeira mudança resistivo, enquanto a mudança subsequente é representada para tensões negativas, embora possam ocorrer outras combinações de polaridades para a tensão. As alterações na resistivo do material ocorrem entre dois estados nitidamente distintos, geralmente separados por várias ordens de magnitude. Esses dois estados de resistivo são denominados estado HRS e estado LRS, ambos exibindo um comportamento não volátil, ou seja, mantêm-se após a remoção do campo elétrico externo.

Devido à relação entre resistivo e corrente, conforme estabelecido pela lei de Ohm, no estado LRS, a corrente que flui através do dielétrico é alta; entretanto, no HRS, o fluxo de corrente é consideravelmente limitado. Na Figura 10, os estados LRS e HRS indicados apresentam uma diferença de corrente de aproximadamente duas ordens de magnitude. Esses estados de resistivo LRS e HRS também podem ser designados como estados ON (fluxo de corrente) e OFF (baixo fluxo de corrente), respectivamente. Adicionalmente, podemos associar uma nomenclatura digital, considerando os valores booleanos "1" e "0", o que é relevante para aplicações digitais e de memória.

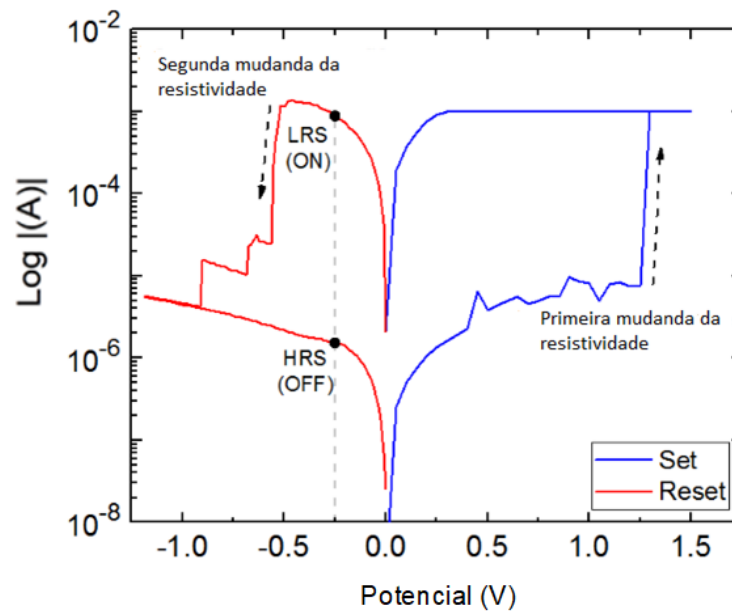


Figura 8. Típica curva experimental de um dispositivo Memristivo apresentando o efeito de Chaveamento Resistivo [73].

Estruturalmente, um memristor é composto por três camadas: um eletrodo superior, um inferior e uma camada dielétrica entre esses dois eletrodos. Duas arquiteturas diferentes de dispositivos memristores são fabricadas: metal-isolante-metal (MIM) e metal-isolante-semicondutor (MIS), conforme ilustrado na Figura 9 (a) e (b), respectivamente. A camada dielétrica é o local onde a resistivo pode ser continuamente alterada, sendo, portanto, o ponto onde ocorre o efeito de chaveamento resistivo. Contudo, é importante ressaltar que esse efeito depende dos eletrodos e dos materiais dielétricos utilizados, não sendo todos os materiais capazes de manifestar o fenômeno de chaveamento resistivo.

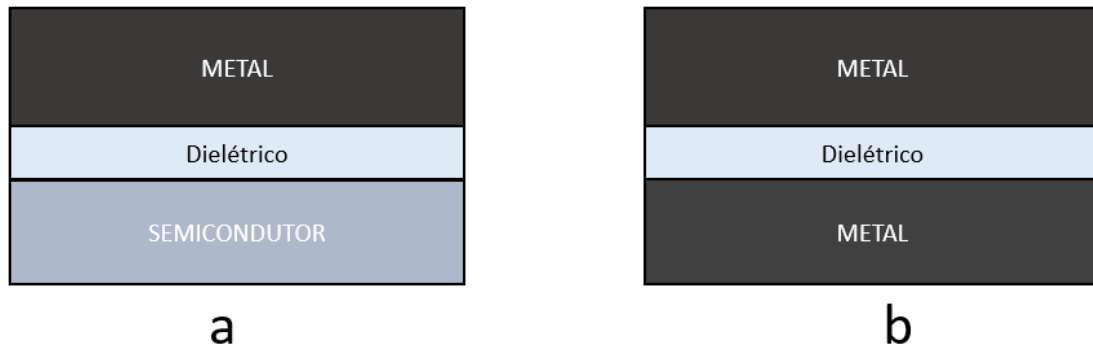


Figura 9. Esquema dos tipos de arquitetura a) Metal – Isolante – Semicondutor (MIS) e b) Metal – Isolante – Metal (MIM).

As alterações consecutivas na resistivo dos dispositivos memristores ocorrem por meio da realização de diferentes processos elétricos, identificados como 'Set' quando ocorre a formação dos canais condutores e 'Reset' quando ocorre a ruptura ou quebra desses canais. Na Figura 10, apresentam-se representações esquemáticas dos três processos envolvidos na operação do chaveamento resistivo (RS), juntamente com seus parâmetros característicos.

O processo inicial é o de formação, que ocorre no dispositivo onde o efeito de RS é observado. Embora não seja necessário em todos os dispositivos, na maioria dos materiais dielétricos onde ocorre o RS, é essencial para a manifestação do efeito. Durante a formação dos canais condutores, ocorre uma mudança local na resistivo do material sob a aplicação de uma tensão elétrica externa, sendo o ponto de tensão onde essa alteração ocorre chamado de Tensão de Formação, ou V-Formação, como apresentado na Figura 10a.

Após a formação, os estados de LRS e HRS podem ser acessados sucessivamente mediante a aplicação de tensão externa. A primeira transição do LRS para o HRS ocorre no potencial denominado V-RESET (conforme mostrado na Figura 10b), onde o valor da resistivo aumenta. Por outro lado, o processo de redução resistência, ou seja, a transição do estado HRS para o LRS, é conhecido como V-SET (Figura 10c).

O efeito de RS pode ser classificado em diferentes categorias e modos de operação, dependendo das combinações e polaridades das tensões aplicadas para realizar os processos de formação e ruptura.

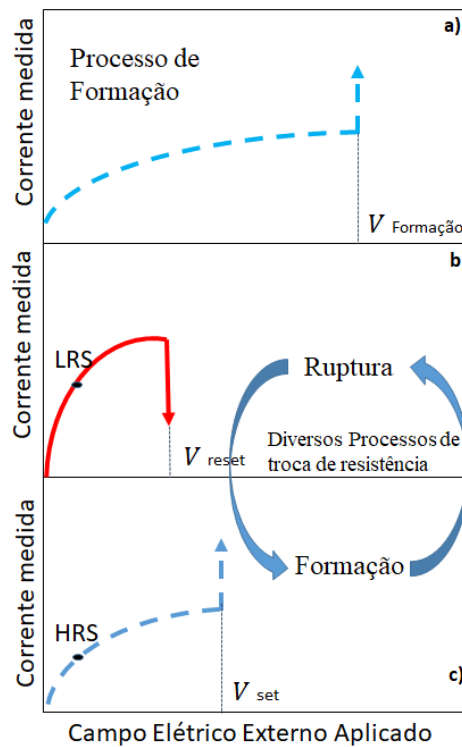


Figura 10. Esquema de primeiro processo de formação a), ruptura b) e formação c). Voltagens características ( $V$ -formação;  $V$ -reset;  $V$ -set), diferentes resistências (LRS e HRS).

#### 2.4 Classificação dos mecanismos de Chaveamento de Resistivo

A classificação desses mecanismos é crucial para entender e otimizar o funcionamento de dispositivos que fazem uso desses fenômenos, como memristores e dispositivos de chaveamento resistivo em geral. Diferentes materiais e estruturas de dispositivos podem apresentar comportamentos distintos, tornando a compreensão dos mecanismos subjacentes fundamental para avanços na área de eletrônica e memória não volátil.

Os mecanismos principais de operação do efeito de RS incluem o Chaveamento Resistivo Bipolar, o Chaveamento Resistivo Unipolar e um terceiro modo chamado Limiar de Chaveamento (Threshold Switching). Enquanto os dois primeiros estão relacionados à polaridade da tensão aplicada, o Limiar de Chaveamento não está. Este último mecanismo de operação se diferencia dos anteriores devido ao comportamento volátil do estado LRS. Quando a tensão aplicada é removida, o dispositivo memristivo retorna ao estado HRS.

### 2.4.1 Chaveamento Unipolar

O RS unipolar ocorre quando as polaridades da tensão aplicadas para provocar os processos de aumento e diminuição da corrente são as mesmas. Devido às duas polaridades de tensão possíveis, o chaveamento unipolar pode ser sub-classificados em dois tipos: negativo e positivo. Na Figura 11, apresentam-se esquematicamente o RS unipolar negativo (lado esquerdo) e positivo (lado direito), sendo que o eixo y corresponde ao valor absoluto da corrente em escala logarítmica. A linha tracejada representa a mudança do estado HRS para o estado LRS, enquanto a linha sólida representa a transição LRS-HRS. O limite de corrente ( $I_c$ ), embora nem sempre seja necessário, é incluído durante o processo ( $I_c$  é utilizado para evitar danos ao material). Diversos estudos têm demonstrado a existência de materiais que manifestam o efeito de RS unipolar em potenciais tanto negativos (por exemplo,  $TiO_2$ ) quanto positivos (por exemplo,  $SiO_x NB_2 O_5$ ), e até mesmo em ambas as polarizações, como  $HfO_2$  e NiO [74] [75] [76].

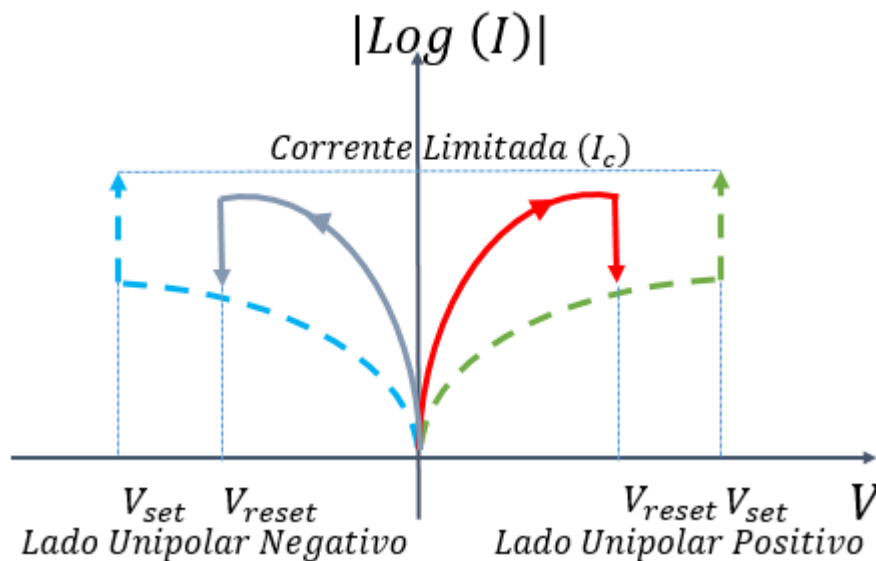


Figura 11. Esboço das características típicas de I-V para os modos RS unipolar, RS unipolar negativo (lado esquerdo) e RS unipolar positivo (lado direito).

### 2.4.2 Chaveamento Bipolar

O efeito de RS bipolar ocorre quando as tensões necessárias para estabelecer os estados LRS e HRS têm polaridades opostas. Essa configuração de polaridade de tensão é a mais comum para observar o efeito de chaveamento resistivo. As curvas I-V esquemáticas para os dois modos de chaveamento bipolar possíveis estão representadas nas figuras 12 (a) e (b), onde

o valor absoluto da corrente é plotado em uma escala logarítmica. Em ambas as figuras, a curva pontilhada em azul corresponde à mudança de HRS para LRS, enquanto a curva vermelha sólida ilustra a transição do LRS para o HRS quando o dispositivo retorna ao seu estado inicial.

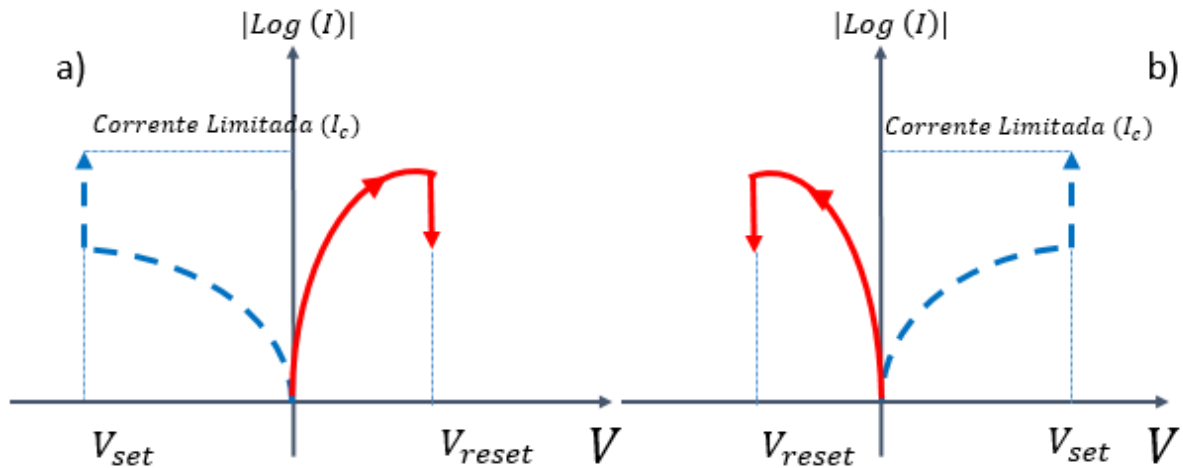


Figura 12. Esboço das características típicas de I-V para (a) RS bipolar onde as tensões aplicadas de Set e Reset do dispositivo são negativas e positivas, respectivamente, e (b) os processos de Set e Reset são provocados aplicando tensões positivas e negativas, respectivamente.

Diversos materiais foram documentados na literatura como exibindo efeitos de RS bipolares, tais como  $TiO_2$ ,  $TaO_x$ ,  $HfO_x$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $BaTiO_3$ , e óxido de grafeno, entre muitos outros [77][78]. A maioria desses materiais demonstra apenas um tipo específico de combinação de polaridade de tensão bipolar ou unipolar. No entanto, em alguns casos, como no material  $WO_x$  [79], [80], ambos os modos de RS foram observados.

### 2.4.3 Mecanismo de Condução

Para elucidar o mecanismo do chaveamento de corrente, são realizados ajustes nas características das curvas  $I$  vs  $V$  para cada amostra, tanto para o estado LRS quanto para o estado HRS.

A condução limitada por carga espacial ocorre quando a carga fica retida em defeitos pontuais, como as vacâncias dentro da camada isolante. Esse mecanismo refere-se ao acúmulo

de carga em uma região do espaço preenchida com carga positiva ou negativa, sendo comumente observado em polímeros condutores e semicondutores orgânicos. Quando o cátodo emite elétrons a uma taxa superior à capacidade de absorção do material, a região mais distante da interface metálica forma uma carga espacial negativa, gerando um campo elétrico para reduzir a emissão de portadores a partir do cátodo. Nesse cenário, a corrente não é limitada pelas propriedades interfaciais metal/semicondutor, mas sim pelo volume do material.

Para caracterizar a condução do tipo SCLC, um novo gráfico em escala log-log é gerado a partir de uma curva  $I$  vs  $V$  obtida, destacando três regiões distintas: uma região ôhmica ( $I \propto V$ ), uma região quadrática ( $I \propto V^2$ ) e uma região em que ocorre um aumento acentuado na corrente ( $I \propto V^n$ , onde  $n \geq 3$ ) [81]. A condução ôhmica é identificada quando há uma relação linear entre a corrente medida e o potencial aplicado ( $I \propto V$ ), sendo que a condução ôhmica no estado LRS está associada à formação de filamentos condutores.

Esse efeito é central para o chaveamento bipolar, em que a criação e ruptura dos filamentos condutores correspondem à tensão aplicada com polaridade oposta. Quando uma barreira Schottky é formada na interface eletrodo/isolante, portadores de carga podem ser aprisionados, modificando a altura da barreira e impactando o transporte de cargas. A aplicação de uma tensão externa pode modular a altura da barreira de Schottky, resultando no comportamento do chaveamento resistivo.

O efeito de chaveamento de resistivo envolve a modulação reversível da resistência de um material entre dois ou mais estados (alta e baixa resistência) sob a influência de um estímulo externo, como um campo elétrico. Este comportamento tem sido extensivamente estudado em vários materiais de estado sólido como óxidos, polímeros e semicondutores orgânicos para aplicações em memória não-volátil, computação neuromórfica e eletrônica reconfigurável.

O efeito de chaveamento de resistivo em cristais líquidos refere-se à capacidade de certos materiais de CL exibirem mudanças na resistivo sob um campo elétrico aplicado. Cristais líquidos são materiais que exibem propriedades tanto de líquidos quanto de sólidos, caracterizados por sua capacidade de fluir como um líquido, mantendo algum grau de ordem molecular como um sólido. Nos últimos anos, tem havido um interesse crescente em explorar o potencial dos cristais líquidos para aplicações além das tecnologias tradicionais de display, como no campo da eletrônica e fotônica. Uma dessas áreas de interesse são os dispositivos de comutação resistivos.



Até o momento, ainda não há um consenso entre os pesquisadores sobre os mecanismos mais recorrentes em CLs. O que temos são hipóteses sobre quais mecanismos possam ser mais prováveis de ocorrer. Embora os trabalhos com CL que apresentam o efeito de Resistência Superficial (RS), mencionados na sessão 2.2.3, não tenham esclarecido completamente os possíveis mecanismos, os pesquisadores têm explorado diversas abordagens para entender o chaveamento de resistivo em cristais líquidos. Estas incluem:

1. Reorientação induzida por campo elétrico: A aplicação de um campo elétrico a um cristal líquido pode induzir a reorientação molecular, levando a alterações nas propriedades ópticas e elétricas do material. Ao controlar a intensidade e a duração do campo elétrico, é possível modular a resistência da camada de CL.

2. Migração iônica: Alguns sistemas de cristal líquido incorporam dopantes ou aditivos que podem sofrer migração iônica em resposta a um campo elétrico. Esta migração pode alterar a condutividade local e a resistência do material, permitindo um comportamento RS.

3. Transições de fase: Os CLs podem sofrer transições de fase entre diferentes arranjos moleculares em resposta a estímulos externos, como temperatura ou campo elétrico. Estas transições de fase podem ser acompanhadas por alterações na condutividade e resistência elétrica, oferecendo oportunidades para RS.

4. Reações redox: Certos materiais de cristal líquido contêm moléculas com grupos redox-ativos que podem sofrer reações reversíveis de oxidação/redução sob um campo elétrico aplicado. Estas reações redox podem levar a alterações nas propriedades eletrônicas do material, incluindo a resistência.

## 2.5 Aplicação do Efeito de Chaveamento Resistivo

### 2.5.1 Aplicação em Dispositivos de Armazenamento

A aplicação mais estudada para dispositivos memristivos nas últimas décadas tem sido como dispositivos de armazenamento de informação, sendo amplamente reconhecidos como Memórias de Acesso Aleatório Resistivo (RRAMs ou ReRAMs, do inglês Resistive Random Access Memories). Nesses dispositivos, a resistivo desempenha o papel central, diferenciando-se do método tradicional de armazenamento de informações em um transistor MOSFET, onde as cargas são geradas e removidas para representar os bits "0" e "1", respectivamente. Além disso, o efeito de chaveamento de resistivo é explorado em dispositivos memristivos, que não

apenas armazenam informações, mas também habilitam a execução de operações lógicas, consolidando memória e processamento em um único dispositivo.

Em um dispositivo memristivo, o processo de armazenamento de informações ocorre por meio de seus estados resistivo: o estado de alta resistência (HRS) e o estado de baixa resistência (LRS). Esses estados estão diretamente relacionados aos valores digitais "0" e "1", sendo que, por exemplo, para escrever um bit "1" ou estado "ligado", o dispositivo de memória é comutado para o estado LRS aplicando a tensão necessária para atingir esse patamar. Por outro lado, para escrever um bit "0" ou estado "desligado", uma tensão diferente é aplicada para provocar o processo de redefinição do dispositivo memristivo, mudando para o estado HRS ("0").

Alternativamente, em vez de aplicar uma tensão para alterar os estados, é possível realizar uma operação de leitura com tensões muito pequenas. Essa operação é projetada para evitar a mudança de estado, permitindo apenas a avaliação do estado de resistivo (e, por conseguinte, as informações de bit) do elemento de memória.

Além de serem adequados para armazenar informações em bits, os dispositivos memristivos ou RRAMs têm demonstrado excelentes propriedades operacionais que os posicionam como candidatos promissores para se tornarem a próxima geração de memórias não voláteis específicas (NVM). Essas características relevantes incluem:

- (a) Grande escalabilidade, potencial para miniaturizar ainda mais os dispositivos [82].
- (b) Excelente retenção do estado a informação pode ser armazenada por um período muito grande [83].
- (c) Preservação dos estados HRS e LRS onde pode ser feito essa mudança de estado por diversas vezes [84].
- (d) velocidade de chaveamento ultra-rápida, troca de um estado para outro com pulsos de 100 ps de tensão [85].

O emprego de dispositivos memristores em aplicações digitais representa uma abordagem inovadora na computação, uma vez que esses dispositivos podem desempenhar a função tanto de elementos de memória quanto de implementadores de operações lógicas simultaneamente. Ao contrário dos sistemas de computação convencionais, onde memória e unidade de processamento são entidades separadas, os dispositivos memristivos possibilitam a coexistência dessas funcionalidades em um único módulo.

Diversos estudos têm apresentado propostas sobre como utilizar dispositivos memristivos para construir portas lógicas. Autores em [86] demonstraram a funcionalidade de

portas lógicas baseadas em dispositivos memristivos, utilizando especificamente estruturas MIM (Metal-Isolante-Metal) com  $GeS_2$  como camada ativa de chaveamento resistivo. Essas perspectivas promissoras destacam o potencial do efeito de chaveamento de resistivo para impulsionar avanços significativos no campo da eletrônica e computação.

### 3 MATERIAIS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

#### 3.1 Materiais

##### 3.1.1 Síntese do ZnO@SiO<sub>2</sub> e PerLC

Os Quantum Dots (QDs) de ZnO coloidais utilizados neste estudo foram sintetizados pelo grupo da Professora Doutora Lizandra M. Zimmermann, da Universidade Regional de Blumenau - FURB, em parceria com o Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos - LOOSA.

A metodologia empregada para a preparação das nanoestruturas foi desenvolvida com base em estudos anteriores descritos na literatura, com algumas adaptações específicas para a obtenção de um sistema core-shell de ZnO@SiO<sub>2</sub> (ZHAI et al., 2010). Inicialmente, uma solução estoque de acetato de zinco di-hidratado foi preparada dissolvendo 0,0274 g de  $[Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O]$  em 12,5 mL de etanol, sob agitação magnética a 65 °C. Simultaneamente, uma solução estoque de hidróxido de lítio foi preparada dissolvendo 0,0225 g de LiOH em 12,5 mL de etanol, utilizando um banho de ultrassom na mesma temperatura.

A solução de acetato de zinco di-hidratado foi então adicionada a um balão de três bocas, seguida pela adição gotejante da solução de hidróxido de lítio, iniciando o cronômetro no momento em que a primeira gota atinge o meio reacional. Isso resulta em concentrações finais de  $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e  $3,75 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  para o acetato de zinco di-hidratado e o hidróxido de lítio, respectivamente. A reação é mantida sob condições controladas por 2 horas a 65 °C, com agitação constante.

Após esse período, o balão de três bocas é resfriado à temperatura ambiente, mantendo a agitação constante, e são adicionados 30  $\mu\text{L}$  de tetraetil-ortossilicato  $[Si(OC_2H_5)_4]$  e 100  $\mu\text{L}$  de água grau Mili-Q. A reação prossegue por mais 2 horas.

A dispersão resultante é transferida para dois tubos Falcon e centrifugada por 10 minutos para separar as nanoestruturas do sobrenadante. Durante esse processo, as nanopartículas se sedimentam no fundo do tubo, apresentando uma densidade maior que a do sobrenadante. Em seguida, 5 mL de etanol são adicionados e outra centrifugação de 10 minutos é realizada, seguida pela remoção do sobrenadante etanólico.

O corante luminiscente colunar empregado na pesquisa é derivado do centro aromático perileno e foi produzido pelo grupo do Dr. Harald Bock, do Centro de Pesquisa Paul-Pascal, CRPP, Universidade de Bordeaux, na França, em uma colaboração estabelecida por meio do projeto CAPES-COFECUB. Materiais derivados do centro perileno apresentam diversas aplicações na eletrônica orgânica devido a propriedades como o elevado coeficiente de absorção e o alto rendimento quântico de fluorescência [54].

A Figura 13 ilustra a estrutura molecular do CL, que se baseia no centro 3,4,9,10-perileno-tetracarboxílico dianidrido, com peso molecular de 749 g mol<sup>-1</sup>. Para simplificar a nomenclatura, o CL foi designado como PerLC.

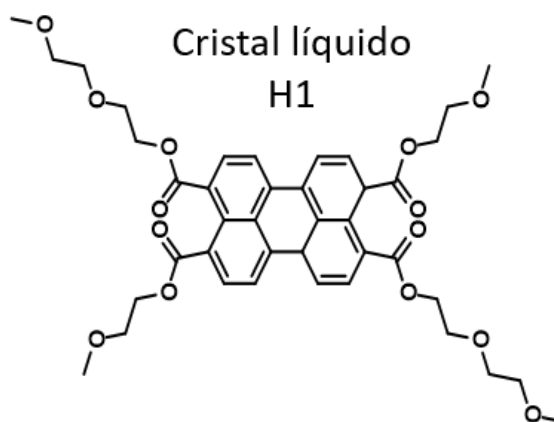


Figura 13. Estrutura molecular do material líquido-cristalino 3,4,9,10-perileno-tetracarboxílico dianidrido, denominado PerLC.

O composto PerLC exibe uma mesofase colunar hexagonal (Colh), mantendo-se estável em uma ampla faixa de temperatura, inclusive em condições ambiente. A transição da mesofase Colh para a fase isotrópica ocorre a 154 °C [87], sendo que seus níveis de energia HOMO e LUMO são -5,82 e -3,56 eV, respectivamente. Esses valores foram determinados por meio de voltametria cíclica durante o doutoramento da Professora Doutora Juliana Eccher."

### 3.1.2 Limpeza e Preparo dos Substratos

Os substratos utilizados foram de vidro/ITO adquiridos comercialmente da Delta Technologies de resistência  $R_s = 4-8 \Omega$  e preparados através dos processos de decapagem do ITO.

O processo de decapagem do ITO consiste em delimitar a superfície do ITO sobre o substrato com objetivo de minimizar problemas de curto circuito. Nesta qualificação, a decapagem foi realizada a partir do processo padrão simples com fita adesiva. Este processo consiste em proteger a área de ITO que se deseja preservar e remover o ITO a partir de uma reação entre zinco e ácido clorídrico (HCl) que resulta na formação de sais de estanho e índio, que são solúveis em água e que podem facilmente removidos da superfície do vidro. Este método segue as seguintes etapas:

1. Corta-se a lâmina de vidro recoberta com ITO no tamanho desejado.
2. Recobre-se com fita adesiva toda a superfície que em que se deseja preservar o ITO com o padrão desejado (desenho). É importante que a adesão seja perfeita e sem bolhas de ar. Uma limpeza prévia pode ajudar na adesão.

3. Cobre-se a superfície com uma pasta de zinco em pó e água e se espera secar.

Esfrega-se uma haste com ponta de algodão umedecida numa solução 7:3 de ácido clorídrico em água no substrato recoberto pela pasta de zinco seca.

4. Removem-se as fitas e o processo de limpeza pode ser iniciado. As regiões protegidas pela fita permanecem sobre o vidro nos padrões (desenhos) previamente feitos.

Nesta qualificação, os substratos foram cortados com dimensões de 1,50 cm  $\times$  1,50 cm mantendo o padrão da decapagem com uma tira de 2 mm de largura de ITO que atravessa o substrato (figura 14).

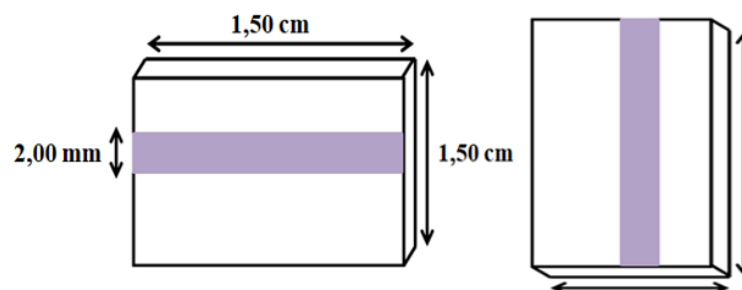


Figura 14. Substrato de vidro com padrão de ITO após a decapagem.

### 3.1.3 Preparação das soluções e dos Dispositivos

Inicialmente, o pó de QD foi disperso em etanol (solvente) e sonificado por 1 hora. Em seguida, diferentes quantidades dessa solução foram misturadas com uma solução de PerLC para preparar as misturas PerLC:QD em diferentes percentagens de peso de QDs (10, 20 e 40% em peso). As misturas foram sonificadas em um banho ultrassônico por aproximadamente 2 horas com aquecimento para obter uma solução homogênea. O solvente foi então removido colocando as misturas em uma câmara de aquecimento a 90°C.

Finalmente, amostras de PerLC:QD com diferentes concentrações de QD foram introduzidas no dispositivo de memória resistivo por capilaridade a 155°C (ou seja, com PerLC em fase líquida isotrópica). O dispositivo é uma célula fabricada com duas placas de vidro revestidas com óxido de índio e estanho (ITO) de  $(1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2)$ . Os eletrodos de ITO foram limpos por sonicação em etanol, acetona e água deionizada e secos com gás nitrogênio. As placas foram sobrepostas com as faixas de ITO no lado interno, usando espaçadores de mylar com 8  $\mu\text{m}$  de espessura para controlar a espessura da camada ativa. O Esquema apresentado na Figura 15 ilustra o procedimento de fabricação do dispositivo resultando em estruturas semelhantes a diodos, com o PerLC (não dopado ou dopado) como camada ativa

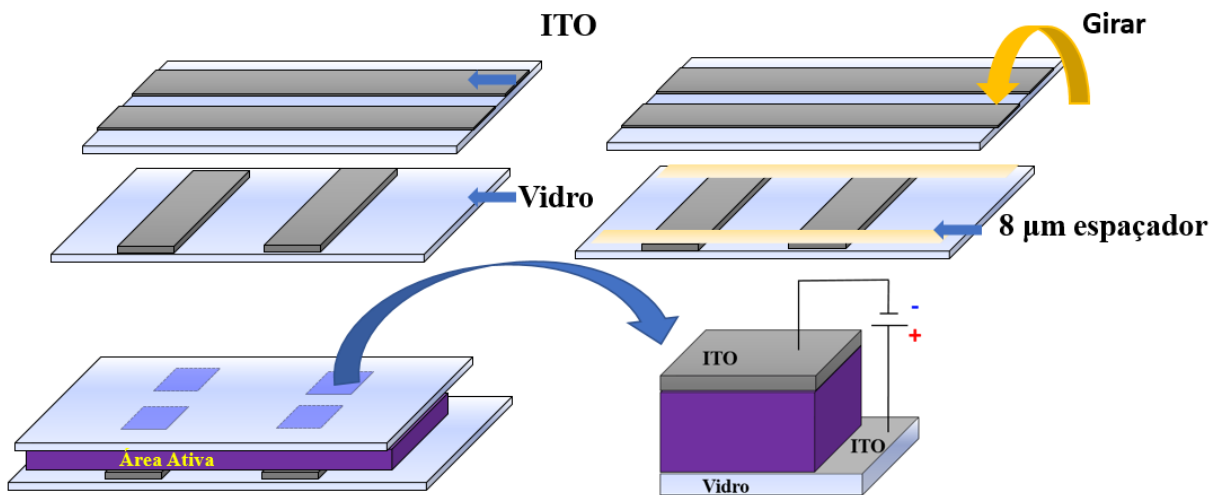


Figura 15. Esquema do preparo do dispositivo.

## 3.2 Caracterização do PerLC dopado com ZnO@Sio2

### 3.2.1 Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP)

A técnica de Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP) é empregada na identificação das mesofases do material, aproveitando as texturas características que essas fases apresentam, bem como para determinar as temperaturas de transição de fase. Essa técnica fundamenta-se na capacidade de materiais anisotrópicos, como sólidos cristalinos e Cristais Líquidos (CLs), de alterar o plano de polarização da luz que os atravessa.

A caracterização das mesofases ocorre pela observação das texturas ópticas exibidas pela amostra, comparando-as com texturas previamente descritas na literatura. Durante a observação das mesofases, as texturas podem manifestar regiões claras (onde a luz é transmitida) e regiões escuras (onde a luz é bloqueada). A Figura 16 ilustra esquematicamente o processo de visualização e captura de imagens.

Neste estudo, as texturas dos Cristais Líquidos foram adquiridas por meio de um microscópio óptico de luz polarizada modelo Olympus BH53, equipado com uma câmera CCD modelo Olympus U-TV0.63XC acoplada para captura de imagens. Para a realização das análises, uma placa de aquecimento modelo Mettler Toledo FP82HT Hot Stage foi empregada, permitindo a variação controlada da temperatura das amostras. Esse equipamento está sob a gestão do Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos e Materiais Moleculares, vinculado ao Departamento de Química da UFSC (Universidade Federal de Santa Catarina).

Essa abordagem integrada de MOLP proporciona uma compreensão detalhada das transições de fase e das características estruturais dos Cristais Líquidos em análise, contribuindo significativamente para a caracterização precisa desses materiais.

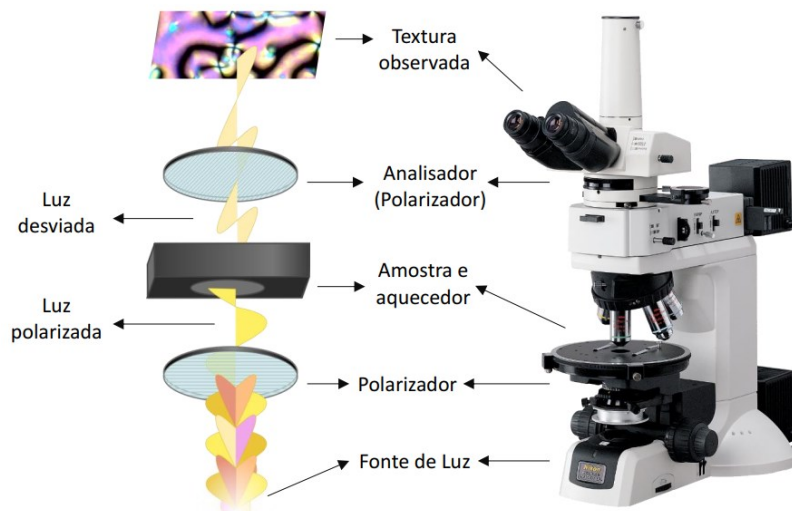


Figura 16. Esquema da montagem de um microscópio óptico acoplado a filtros polarizadores e um sistema de aquecimento.

### 3.2.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) é a técnica empregada para confirmar a temperatura de transição das fases manifestadas pelos Cristais Líquidos (CLs). Nessa abordagem, mensuramos a diferença de energia absorvida ou liberada por uma amostra durante uma transição de fase, em comparação com um material de referência submetido às mesmas condições experimentais. Tanto a amostra quanto a referência são submetidas a taxas de temperatura idênticas, e o equipamento conta com um forno no qual a temperatura é variada e controlada por resistências, seguindo uma taxa de aquecimento ou resfriamento previamente definida.

No processo experimental, tanto a amostra quanto a referência são acondicionadas em cadinhos e inseridas no forno. Sensores posicionados abaixo dos cadinhos detectam continuamente as temperaturas da amostra e da referência. Durante uma transição de fase, a diferença de temperatura entre a amostra e a referência permanece constante, variando apenas nesse período específico. Por exemplo, quando a amostra passa do estado sólido cristalino para o estado líquido-cristalino, energia é fornecida à amostra. Essa energia é medida pelo instrumento e convertida para um valor de variação de entalpia. Esse processo é aplicável tanto a transições endotérmicas (absorção de energia) quanto a exotérmicas (liberação de energia).

O resultado é um termograma, uma curva na qual o eixo x representa a temperatura e o eixo y representa o fluxo de calor no sistema. Essa representação gráfica oferece uma visão detalhada das transições de fase e das mudanças associadas na entalpia.



Os experimentos de DSC foram conduzidos utilizando um calorímetro DSC-Q2000, com a leitura e registro dos dados realizados por um computador interconectado ao calorímetro. O intervalo de temperatura deste equipamento abrange de 30°C a 300°C, sendo o alumínio escolhido como material de referência para essas análises. Esta técnica é crucial para fornecer informações fundamentais sobre as transições térmicas e as propriedades calorimétricas dos cristais líquidos estudados, incluindo a capacidade calorífica, entalpia de transição de fase, temperatura de transição de fase, estabilidade térmica e temperatura de fusão. As análises termogravimétricas foram realizadas com o equipamento Shimadzu Thermogravimetric Analyzer TGA-50. Os parâmetros empregados nos ciclos de aquecimento e resfriamento foram uma taxa de 10 °C/min, acompanhada por um fluxo de nitrogênio de 50 mL/min.

### 3.2.3 Difração de Raio-X (XRD)

A técnica de Difração de Raios-X envolve a interação de ondas eletromagnéticas (raios-X) com a matéria, visando explorar as propriedades estruturais dos materiais, tais como orientação cristalográfica, tipo de célula unitária e parâmetro de rede. Esta abordagem se destaca pela sua alta eficiência, aplicação relativamente simples e, notavelmente, por ser não destrutiva. Os raios-X possuem comprimento de onda na faixa de 0,01 a 100 Å, aproximadamente correspondendo à distância interatômica presente em redes cristalinas. A interação desses raios-X com a disposição ordenada dos átomos na matéria resulta na geração de padrões de interferência, dos quais podemos extrair informações cruciais sobre as características do material.

O modelo proposto por W. L. Bragg em 1913 para a difração de raios-X por um cristal ofereceu uma compreensão fundamental do fenômeno. Esse modelo postula que os planos atômicos refletem especularmente as ondas incidentes de raios-X. Sob condições específicas, reflexões provenientes de planos atômicos paralelos induzem interferência construtiva, dando origem ao que ficou conhecido como a Lei de Bragg. Essa lei é expressa pela equação 1, permitindo a descrição matemática do fenômeno:

$$2d \operatorname{sen}\theta = m \lambda$$

Esta equação desempenha um papel crucial na interpretação dos difratogramas derivados da Difração de Raios-X. Nela,  $d$  representa a distância entre planos paralelos do cristal,  $\theta$  é o ângulo de incidência da radiação nesses planos,  $\lambda$  denota o comprimento de onda da radiação incidente, e  $m$  é um número inteiro associado à ordem da reflexão, conforme ilustrado na Figura 17.

A distância  $d$  entre planos paralelos é um parâmetro fundamental que caracteriza a estrutura cristalina do material em análise. O ângulo de incidência  $\theta$  é determinado pela inclinação da radiação em relação aos planos cristalinos. O comprimento de onda  $\lambda$  representa a distância entre os picos sucessivos da onda eletromagnética, enquanto  $m$  é um número inteiro que indica a ordem da reflexão.

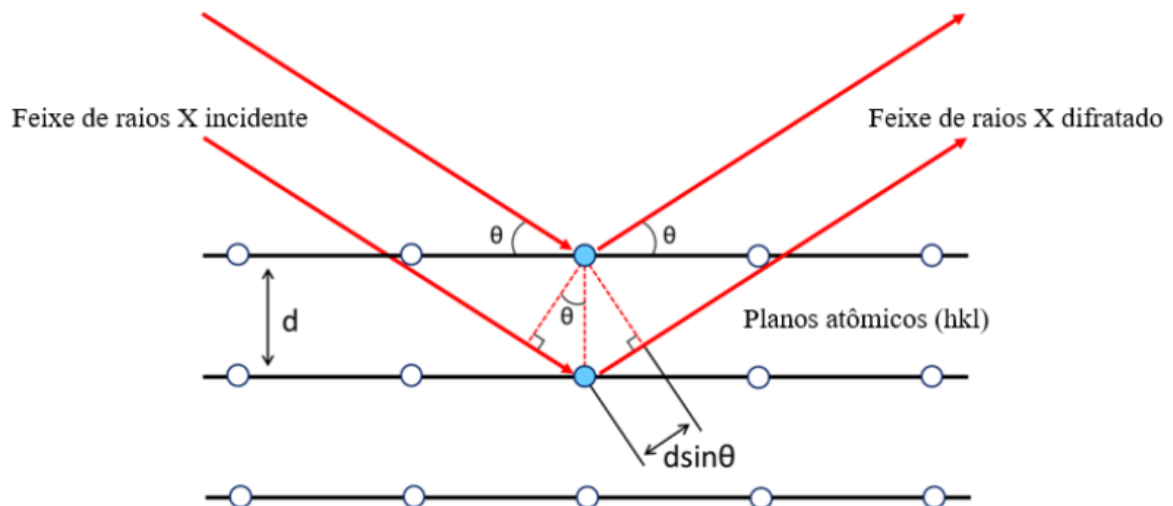


Figura 17. Representação do esquema de difração de raio-X por planos cristalinos.

Por meio do sinal difratado, resultante da interferência construtiva nos planos atômicos regulares do material, é possível gerar um difratograma que representa a intensidade da radiação espalhada em função do ângulo  $2\theta$ . Ao analisar o difratograma, observamos picos de intensidade correspondentes a ângulos de incidência nos quais a Lei de Bragg é satisfeita. Esses picos são indicativos de reflexões coerentes nos planos cristalinos do material.

O difratograma proporciona uma representação gráfica da resposta estrutural do material à incidência de raios-X. Através da Lei de Bragg, é possível extrair informações valiosas sobre a distância entre planos atômicos pertencentes a uma mesma família cristalográfica. Esta técnica é fundamental para validar a organização das mesofases inicialmente identificada pelo MOLP. Para os cristais líquidos com arranjo colunar hexagonal,

o parâmetro de rede  $a$  pode ser determinado utilizando a equação 2, utilizando os valores de espaçamento  $d_{hkl}$ .

$$a = \frac{2}{n\sqrt{3}}(d_{100} + \sqrt{3} d_{110} + 2d_{200} + \dots) \quad 2$$

onde  $n$  representa a quantidade de picos observados no difratograma, enquanto  $h$ ,  $k$  e  $l$  correspondem aos índices de Miller associados aos planos observados.

Os espectros de DRX para CLs podem ser divididos em reflexões de Bragg na região de baixo ângulo ( $2\theta \sim 3^\circ$ ) e reflexões na região de alto ângulo ( $2\theta \sim 15^\circ - 30^\circ$ ). Um pico estreito ou largo nessas regiões indica o grau de ordem presente nas mesofases. Já os picos para as regiões de baixo ângulo são relacionadas às distâncias entre os planos moleculares, como o espaçamento entre as camadas das mesofases.

Para as mesofases  $Col_h$ , por exemplo, cada pico se relaciona com as distâncias interplanares dos planos presentes em um empacotamento colunar hexagonal. A Figura 18a, a seguir, ilustra três desses planos, sendo o  $d_{100}$ ,  $d_{200}$  e  $d_{110}$ . Nesse tipo de organização molecular existem ainda outros planos que também são correlacionados com picos apresentados em difratogramas característicos. Vale notar que quando a análise é feita a uma temperatura na qual o composto se apresenta como um líquido isotrópico, então não há, obviamente, a presença de picos característicos de mesofase (Figura 18b, curva em vermelho), apresentando apenas uma banda alargada. Outra diferença a ser notada é que durante um resfriamento, ao transitar para um estado sólido, o difratograma normalmente passa a apresentar mais picos, indicando o aparecimento de organizações periódicas característicos de sistemas cristalinos.

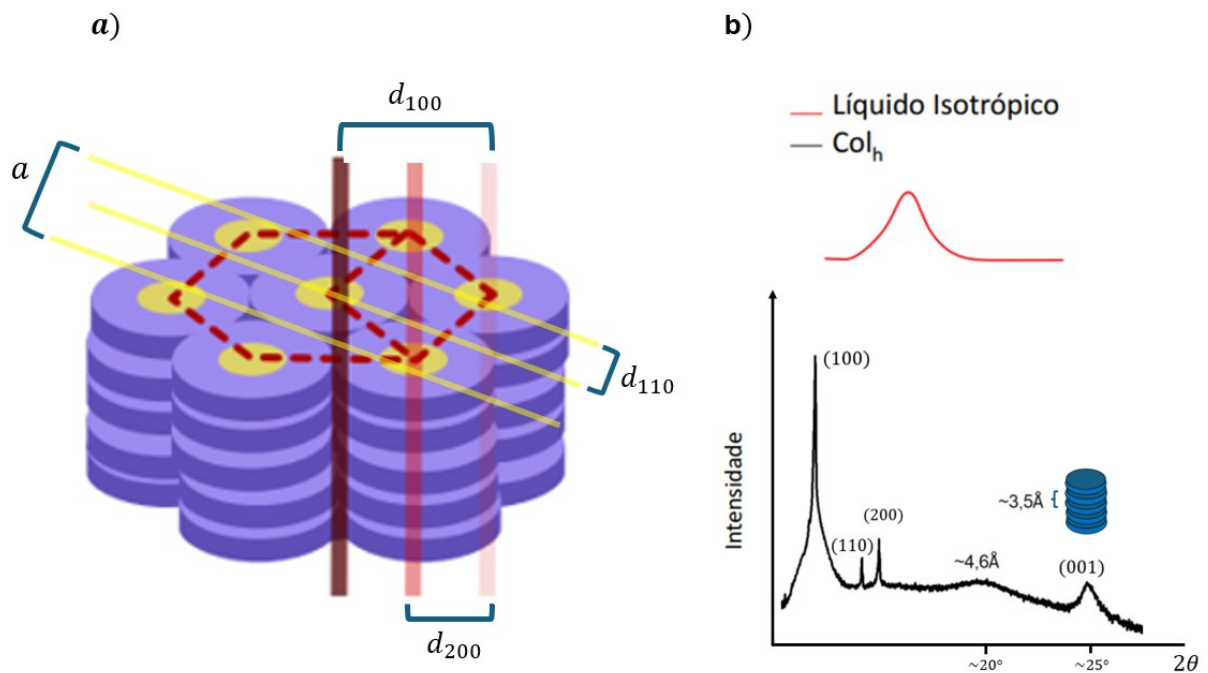


Figura 18. a) Representações de planos apresentados por sistemas com empacotamento do tipo Colh. b) Picos no padrão de difração de raios X da mesofase Colh. Figura adaptada da referência [88].

Para regiões de menores valores de  $\theta$ , que geralmente são chamadas de “baixo ângulo”, os difratogramas de Col<sub>h</sub> apresentam dois picos referentes a distâncias interplanares médias dos planos  $d_{100}$  e  $d_{110}$  (Figura 18b). Dadas as características geométricas desse sistema, é possível correlacionar esses dois valores pela equação 3 a seguir.

$$d_{110} = \frac{d_{100}}{2 \cos 30^\circ} = \frac{d_{100}}{\sqrt{3}} \quad 3$$

O padrão de difração de raios X dos CIs apresentam uma característica única para cada tipo de mesofase. Para a mesofase Colh, por exemplo, a relação entre os espaçamentos medidos ( $d_{100}, d_{110}, d_{200}, d_{210}$ ) segue a proporção de  $1:\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{7}$  em relação ao primeiro pico. No difratograma, picos intensos e estreitos indicam uma ordenação molecular periódica, enquanto o número de reflexões está diretamente ligado à extensão da organização da mesofase. Quanto maior o número de picos, maior é a abrangência da organização da mesofase. Como é apresentado na Figura 18b, na faixa de ângulos elevados ( $15^\circ$ -  $30^\circ$ ), podem surgir duas reflexões difusas: uma correspondente ao espaçamento médio de 4,6 Å, devido às cadeias

alifáticas, e outra correspondente ao espaçamento médio de 3,5 Å entre duas moléculas discóticas adjacentes, ou seja, a distância do  $\pi$ -stacking [89].

As medidas de Difração de Raios-X foram conduzidas nos filmes de PerLC e PerLC+QDs. Esses filmes foram preparados à temperatura ambiente e posteriormente depositados por meio da técnica de drop casting em substratos de vidro. Essa abordagem de deposição oferece uma maneira eficiente e controlada de criar camadas finas dos materiais em análise sobre os substratos, permitindo uma investigação detalhada das propriedades estruturais. O uso desse difratômetro de última geração, juntamente com a escolha cuidadosa das condições experimentais, assegura a obtenção de dados de difração de alta qualidade para análise estrutural avançada dos filmes em questão.

O DRX utilizado neste trabalho é do modelo Xpert PRO MPD (Multi-Purpose Diffractometer) que inclui um detector do modelo X'Celerator. O tubo de raios X é de radiação de Cobre ( $\lambda = 1,5418$  Å), cuja potência é de 1,2 kW, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. Esse equipamento pertence ao laboratório multiusuário do Departamento de Física da UFSC.

### **3.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)**

A microscopia eletrônica de transmissão desempenha um papel crucial na caracterização de materiais, proporcionando não apenas a visualização da morfologia, mas também a capacidade de identificar defeitos, analisar a estrutura cristalina e estabelecer relações de orientação entre fases, entre outros aspectos. Essa ferramenta revela-se indispensável para cientistas e pesquisadores que buscam compreender detalhadamente as propriedades e a composição de diversos materiais.

O princípio fundamental do Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM) consiste na geração de um feixe de elétrons que é transmitido por meio de uma amostra suficientemente fina, tornando-a transparente ao feixe. Os feixes resultantes da interação com a amostra, conforme ilustrado na Figura 19, são combinados por meio da lente objetiva para fornecer informações internas sobre o material analisado, tais como morfologia, estrutura cristalina, defeitos, entre outros [90]. Além disso, utilizando detectores especializados, é possível coletar os sinais gerados pela interação do feixe com a amostra, proporcionando informações composicionais.

O TEM utiliza elétrons como fonte de iluminação devido ao seu pequeno comprimento de onda, que é inversamente proporcional à energia do feixe incidente na amostra. Por exemplo, a uma energia de 200 kV, o comprimento de onda é de 0,0025 nm, enquanto a 300 kV é de 0,0017 nm. Essa característica permite a observação de estruturas com resolução, inclusive na escala atômica. No entanto, é importante notar que a resolução teórica é impactada por diversas aberrações, como esférica, cromática, astigmatismo, entre outras.

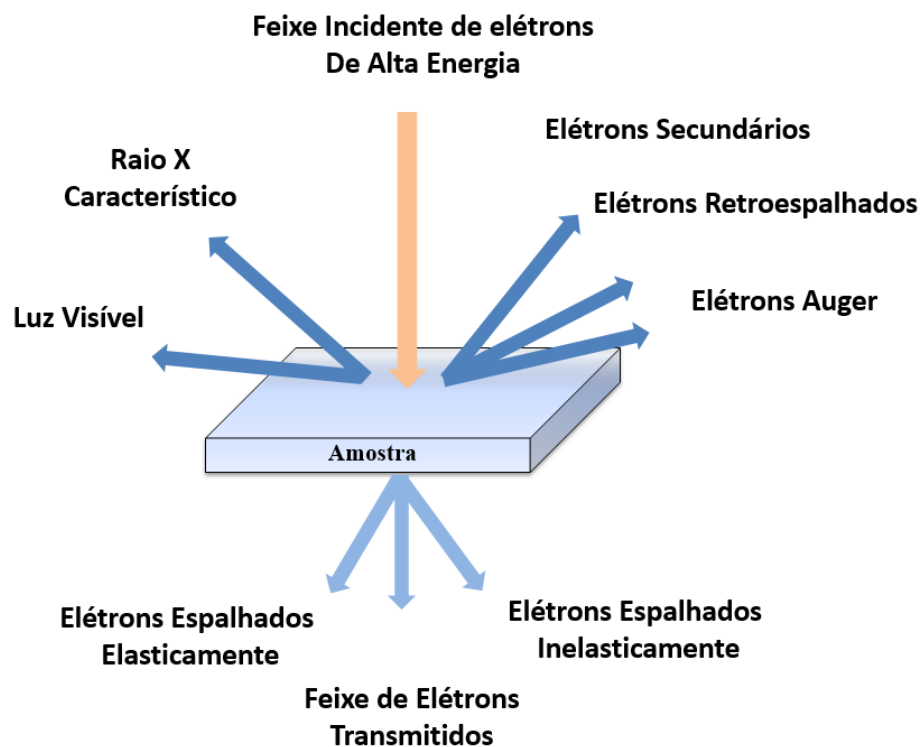


Figura 19. Sinais gerados quando um feixe incidente de alta energia interage com a amostra [90].

O Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM) é essencialmente composto por diversos componentes, incluindo um sistema de iluminação, uma coluna contendo o sistema de lentes, um sistema de aquisição de informação, o porta amostras e detectores externos, como EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva), EELS (Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons), entre outros. O sistema de iluminação tem a responsabilidade de gerar o feixe de elétrons, sendo as principais fontes de emissão termiônica (filamento de tungstênio e LaB6) e emissão de campo (FEG). Este último é preferido em situações que demandam ultra-alta resolução de imagem e microscopia analítica, devido às suas características de alto brilho e coerência.

A coluna abriga o sistema de lentes, incluindo lentes condensadoras, objetivas, intermediárias e projetoras. A excitação das lentes condensadoras em conjunto com o "Wehnelt" resulta na formação de um feixe fino, paralelo ou convergente, dependendo do modo de operação selecionado. A lente objetiva é considerada o coração do TEM, pois é ela que, em grande medida, determina a resolução do microscópio, influenciada pela aberração esférica. Atualmente, existem corretores não apenas para a aberração esférica (hexapolo ou octupolo/quadrupolo), mas também para a aberração cromática, utilizando um monocromador. As lentes intermediárias e projetoras desempenham o papel de projetar e magnificar tanto a imagem quanto o padrão de difração. Por fim, a imagem resultante é projetada em uma tela fosforescente e pode ser registrada em filme fotográfico ou capturada por uma câmera CCD.

### 3.3 Caracterização Elétrica

#### 3.3.1 Medidas de Corrente vs Tensão (DC)

Os dispositivos fabricados para análises elétricas são incorporados à estrutura do tipo diodo. O processo de obtenção das curvas características de corrente-tensão ( $I \times V$ ) é conduzido através da aplicação de uma varredura de tensão triangular de corrente contínua, gerada pelo medidor de fonte e controlada por um software de computador programado em LabVIEW. Durante essa operação, a tensão é gradualmente aumentada, enquanto a corrente correspondente é medida simultaneamente.

O procedimento de medição consiste em aplicar a tensão progressivamente, registrando a corrente correspondente em cada ponto da curva característica. As informações coletadas são então utilizadas para construir as curvas características desejadas, que são posteriormente representadas como densidade de corrente em função do potencial ( $J \times V$ ). Essa representação específica permite que as curvas sejam independentes da área do dispositivo, proporcionando uma análise mais abrangente e comparável entre diferentes amostras. Dessa forma, a técnica empregada oferece uma abordagem padronizada e eficiente para avaliar o comportamento elétrico dos dispositivos em questão

A varredura de tensão DC foi executada seguindo o seguinte padrão:  $-30V \rightarrow 0V \rightarrow 30V \rightarrow 0V \rightarrow -30V$ , com uma velocidade de varredura fixada em  $0.2V$ . Esse ciclo completo de varredura foi crucial para abranger uma gama abrangente de condições elétricas e capturar nuances no comportamento do dispositivo estudado. Durante todo o processo, os eletrodos

superior e inferior foram devidamente polarizados e aterrados, respectivamente, estabelecendo as condições ideais para a análise elétrica.

A Figura 20a fornece um esquema representativo da varredura de tensão triangular DC, destacando a sequência de variação de potencial ao longo do ciclo. Além disso, a mesma medida incorpora uma representação gráfica da curva I-V experimental associada a essa varredura. Essa curva I-V é resultado direto da aplicação da varredura de tensão e reflete as relações dinâmicas entre corrente e tensão no dispositivo sob investigação, como apresentado na Figura 20b.

Durante a realização das curvas I-V, identificamos a presença marcante de uma histerese elétrica, indicativa de fenômenos dinâmicos e não lineares no comportamento do dispositivo. Observamos transições estáveis entre dois estados resistivos distintos e duradouros, influenciados pela aplicação de um campo elétrico. Este fenômeno revela a capacidade do dispositivo de manter e alternar entre diferentes estados resistivos de forma estável, o que é particularmente intrigante e significativo para sua aplicação.

Essas transições estáveis entre estados resistivos sugerem a existência de fenômenos físicos ou químicos complexos no interior do dispositivo, que respondem de maneira sensível às variações do campo elétrico aplicado. A natureza precisa dessas transições e o papel desempenhado por elementos como os pontos quânticos (QD's), quando incorporados, tornam-se focos cruciais de investigação. A análise e interpretação aprofundadas dos dados obtidos para diferentes dispositivos MIM baseados em PerLC (puro) e PerLC + QD's são discutidas no Capítulo 4.

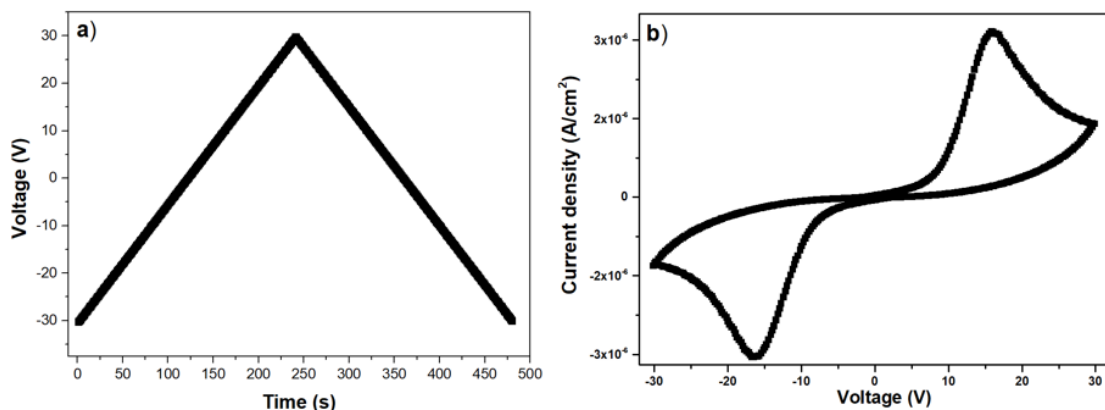


Figura 20. a) Representação esquemática da varredura de tensão triangular CC. (b) Curva I-V.

O transporte de carga no material orgânico ocorre pela ação do campo elétrico aplicado e é influenciado pela mobilidade de portadores e a quantidade de armadilhas no material.



Existem diferentes regimes de condução de carga num dispositivo do tipo diodo orgânico, que podem ser observados no perfil da curva logarítmica de  $J$  em função de  $V$ .

*Regime Ôhmico.* É o regime cuja condutividade é constante e dada apenas pela densidade de portadores de cargas intrínsecos. Neste caso, onde o semiconductor orgânico é tomado como ideal, ou seja, não apresenta armadilhas ou mudança na mobilidade dos portadores de carga com o campo elétrico,  $J$  é diretamente proporcional a  $V$  e a curva é linear. Neste regime,  $J$  pode ser expresso pela equação 4:

$$J = \sigma E = nq\mu \frac{V}{d} \quad 4$$

onde  $\sigma = ne\mu$  é a condutividade elétrica,  $n$  é a concentração dos portadores de carga e  $\mu$  é a mobilidade dos portadores de carga. Neste regime, como não existem portadores de carga injetados, o campo elétrico pode ser considerado constante.

*Regime de corrente limitada por carga espacial (SCLC – Space-Charge Limited Current).* É o regime onde  $J$  e  $\sigma$  são limitados pelo acúmulo de portadores de carga nas proximidades dos eletrodos. Este acúmulo de cargas, conhecido como carga espacial, é consequência da dificuldade do material conduzir as cargas injetadas pelos eletrodos à medida que o potencial aplicado aumenta. Os excessos de cargas diminuem o  $E$  e, conseqüentemente, a velocidade dos portadores de carga, o que leva a uma limitação em  $J$  e  $\sigma$ . Para um material livre de armadilhas ou após o preenchimento dos sítios de armadilhas a equação 5 pode ser reescrita, sendo conhecida como a equação de Mott-Gurney.

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \mu \frac{V^2}{d^3} \quad 5$$

onde  $\varepsilon_0$  é a permissividade elétrica no vácuo ( $8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$ ). Este regime é difícil de ser atingido, já que em geral a concentração de armadilhas é muito grande em semicondutores orgânicos.

*Regime SCLC-Limitado por armadilhas.* É o regime onde a presença de armadilhas diminui  $J$  no regime SCLC. Um semiconductor com armadilhas tem sua mobilidade modulada

por um fator  $\theta$ , que é definido pela razão entre a densidade de portadores de cargas livres e a densidade total de portadores de carga (livres e armadilhados). Para este regime, a equação 5 Mott-Gurney pode ser escrita como:

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 \mu \theta \frac{V^2}{d^3} \quad 6$$

*Regime  $V_{TFL}$  (Trap Filled Limit).* É o regime intermediário entre o limitado e livre de armadilhas. Com o aumento da voltagem, a densidade de portadores de carga se torna grande e preenche as armadilhas, resultando num aumento significativo de  $J$ .

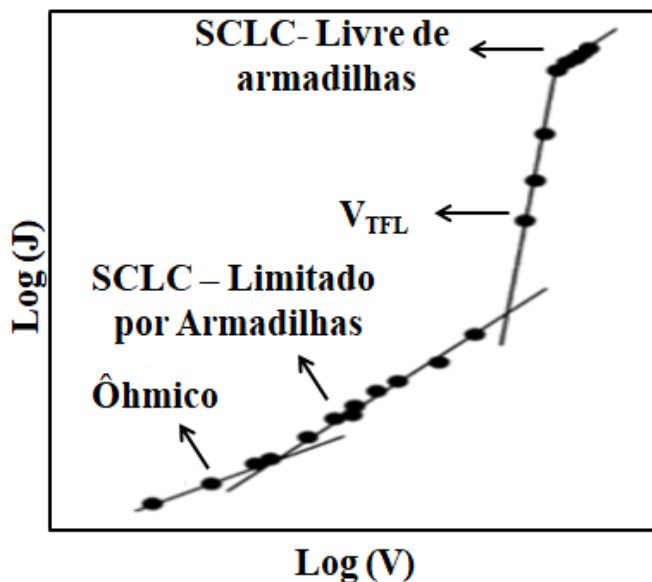


Figura 21. Gráfico  $J/V$  em escala log-log ilustrando os diferentes regimes de condução.

Quando a relação quadrática de  $J$  com  $V$  ( $J \propto V^2$ ) não é observada experimentalmente, a equação de Mott-Gurney (equação 5) não pode ser utilizada. Uma abordagem alternativa contempla estes casos, considerando a mobilidade dos portadores de carga dependente do campo elétrico:

$$\mu = \mu_0(T) e^{\gamma \sqrt{E}} \quad 7$$

onde  $\mu_0$  é a mobilidade de carga em campo nulo e  $\gamma$  está associado com a simetria dos poços potenciais gerados pelo campo elétrico. Recentemente uma metodologia utilizando este modelo para extrair a mobilidade no regime SCLC quando  $J \propto V^n$ , com  $n > 1$  foi desenvolvida.

Para esse trabalho a caracterização das propriedades elétricas foram medidas usando um sistema de fonte de alimentação Keithley modelo 2400, fazendo a varredura de tensão DC. Toda preparação das amostras e caracterização elétrica foram realizadas nas dependências do Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA) que fica nas dependências da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

### 3.3.2 Espectroscopia de Impedância Elétrica (AC)

O método de impedância eletroquímica consiste em medir a resposta de um eletrodo para uma modulação de potencial senoidal em diferentes frequências. Muitas vezes essas modulações ac são sobrepostas ao potencial anódico ou catódico aplicado, ou em potencial de circuito aberto. A abordagem matemática da eletroquímica dados de impedância são baseados na lei de Ohm, ou seja, na interdependência linear entre a perturbação potencial e a resposta atual ou vice-versa. No entanto, as dependências potencial-corrente de sistemas eletroquímicos em geral não são lineares. Por outro lado, é possível extrair uma pequena fração dessa dependência, onde a dependência mencionada pode ser aproximada como linear, e, no alcance de 5–10 mV. Portanto, as medições de impedância são realizadas sob modulação de potencial senoidal com amplitude de 5–10 mV. As perturbações senoidais do potencial  $E(t)$  induz uma corrente senoidal  $I(t)$  da mesma frequência ( $\omega$ ) sobreposta à corrente de estado estacionário com o deslocamento de fase  $\phi$  em relação a o potencial. Quanto aos circuitos elétricos físicos, a impedância eletroquímica da reação do eletrodo ( $Z$ ) é definida de forma análoga à lei de Ohm como:

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{|E_0 \sin(\omega t)|}{I_0 \sin(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t - \phi)} \quad 8$$

Onde que:  $E_0$  e  $I_0$  é a amplitude do potencial e da corrente, respectivamente,  $\omega = 2\pi f$  é a frequência radial em rad/s ( $f$  é uma frequência expressa em Hz).

Em coordenadas polares essas funções são representadas por vetores de comprimento  $|E_0|$  e  $|I_0|$  girando no sentido anti-horário na frequência radial  $\omega$ . Essas funções são mais facilmente descritas usando números complexos. Com a identidade matemática,

$$\exp(jx) = \cos x + j \sin x \quad 9$$

Dessa forma obtêm

$$E(t) = |E_0| \exp(j\omega t) \quad 10$$

$$I(t) = |I_0| \exp(j\omega t - j\varphi) \quad 11$$

onde  $j$  é o número complexo  $j = \sqrt{-1}$

Assim, a equação 8 pode ser reescrito para definir a impedância eletroquímica como uma soma das partes real ( $Z_{Re}$ ) e imaginária ( $Z_{Im}$ ) para um certo valor de  $\omega$ :

$$\begin{aligned} Z(\omega) &= |Z_0| \exp(j\phi) = |Z_0|(\cos \phi + j \sin \phi) \\ &= |Z_0| \cos \phi + j |Z_0| \sin \phi = Z_{Re} + jZ_{Im} \end{aligned} \quad 12$$

Na literatura EIS, as partes reais e imaginárias da impedância elétrica geralmente são marcadas como  $Z'$  e  $Z''$ , respectivamente. Usando as propriedades de funções complexa podemos ainda assim derivar as seguintes equações:

$$|Z(\omega)| = \sqrt{Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2} \quad 13$$

$$\text{tang } \phi = \frac{Z_{Im}}{Z_{Re}} \quad 14$$

$$\phi = \arctan \frac{Z_{Im}}{Z_{Re}} \quad 15$$

Uma forma muito popular de avaliar dados de impedância consiste em plotar as componentes de impedância imaginária ( $Z''$ ), versus a componente de impedância real ( $Z'$ ) para cada frequência de excitação no gráfico de Nyquist. Este formato também é conhecido como gráfico de Cole-Cole ou gráfico de plano de impedância complexo. O plot de Nyquist é um formato do gráfico que facilita a visualização dos efeitos da resistência ôhmica. Dessa forma ao obter medidas em frequências altas, é fácil extrapolar a curva obtida para a esquerda para ler a resistência ôhmica. O formato da curva (geralmente um semicírculo) não muda quando a resistência muda.

Outro formato para avaliar dados de impedância é o gráficos de Bode, e consiste em plotar  $|Z(\omega)|$  e o ângulo  $\phi$  como função do  $\log(\omega)$ , que nos permite examinar esses valores em função da frequência. A perda dielétrica representa a potência dissipada por um campo elétrico por uma corrente alternada (AC) aplicada em um material dielétrico, que é parametrizada na forma apresentada na equação 14. Quando a polaridade do campo externo muda suficientemente lento, de modo que os íons móveis podem se mover em direção à interface de carga oposta, a perda dielétrica equação 14 atinge o máximo na frequência de pico. Nesse regime, uma carga espacial é formada próximo ao eletrodo e a capacitância da célula é aumenta.

O plot de Bode tem algumas vantagens em relação plot de Nyquist. Como a frequência aparece como um dos eixos, é fácil entender pelo gráfico como a impedância varia com a frequência. O gráfico usa o logaritmo da frequência para permitir que uma faixa de frequência muito ampla seja plotada em um gráfico, onde cada potência recebe o mesmo peso, que é uma grande vantagem quando a impedância depende fortemente da frequência, como é o caso de um capacitor.

Portanto, geralmente os dados de medidas EIS são analisados em ambos os gráficos, Nyquist e Bode. Os dados EIS são comumente analisados ajustando a um modelo de circuito elétrico equivalente (CE) que consiste em elementos passivos que não geram corrente ou potencial, como resistores ( $R$ ), capacitores ( $C$ ) e indutores ( $L$ ). É importante enfatizar que para serem úteis, os modelo de circuito equivalente deve ter um significado físico no sistema e

devem condizer com o sistema avaliado. Na figura a baixo são apresentados alguns modelos simples de CE, para esses casos  $R_1$  simula a resistência ôhmica,  $C_1$  a capacitância e  $R_p$  (e ou  $R_2$ ) é a resistência de transferência de carga.

As propriedades elétricas dos compostos PerLC e PerLC + QDs foram investigadas na estrutura do tipo sanduiche ITO/CL/ITO. Os materiais foram inseridos em estruturas do tipo celas por efeito de capilaridade aquecendo os CL até a fase isotrópica. As celas preparadas tinham uma espessura de 8  $\mu\text{m}$ , onde cada eletrodo tem uma área superficial de  $1 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ . As medidas de impedância foram realizadas no intervalo de frequência de 100  $\text{kHz}$  a 0,1  $\text{mHz}$ , mantendo o valor da tensão DC ( $V_{\text{DC}} = 1,0\text{V}$ ) superposta à tensão  $V_{\text{AC}}$ .

As medidas de Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIS) foram realizadas para determinar as propriedades resistivas e capacitivas das camadas de PerLC pura e PerLC:QD (10%, 20% e 40%) a fim de investigar como varia a resistência nos filmes. Os resultados são interpretados em termos de circuitos equivalentes constituídos por componentes elétricos como resistores e capacitores.

Todas as medidas de Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIS) foram medidas usando o AutoLab PGSTAT302N potentiostat/gavanostat, controlado pelo software NOVA 2.1, operando na faixa de frequência entre 0.1  $\text{Hz}$  e 100  $\text{kHz}$ . Os potenciais de trabalho utilizados foram 100  $\text{mV}$  para o potencial AC, e 1  $\text{V}$  para o potencial DC.



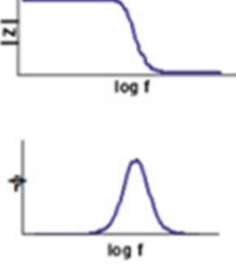
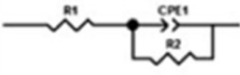
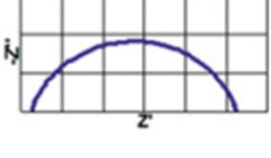
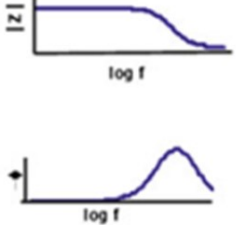
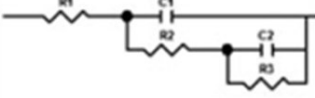
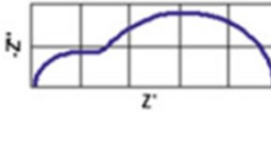
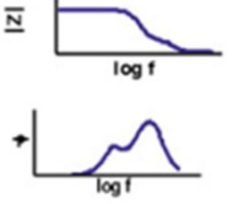

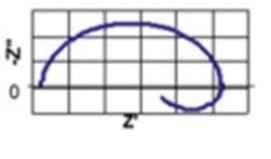
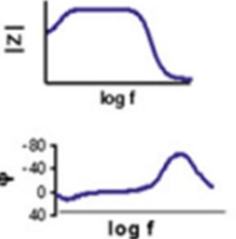
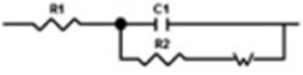
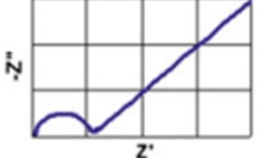
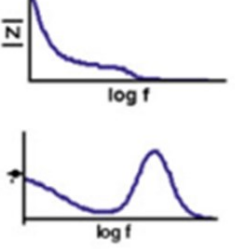
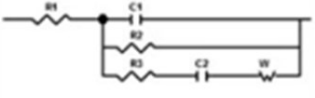
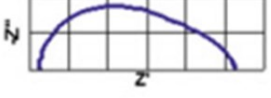
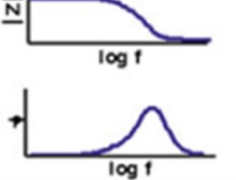
Circuito Equivalente	Nyquist Plot	Bode Plot
<p>a)</p> 		
<p>b)</p> 		
<p>c)</p> 		
<p>d)</p> 		
<p>e)</p> 		
<p>f)</p> 		

Figura 22. Circuitos equivalentes frequentemente usados, formas típicas de gráficos de Nyquist e Bode. Figura adaptada [91].

### 3.4 Cálculo Teórico

#### 3.4.1 Teoria dos Funcionais de Densidade

A teoria dos funcionais de densidade (DFT) representa um conjunto de equações quantum-mecânicas fundamentadas na densidade eletrônica  $n(\vec{r})$ , cuja solução oferece o estado fundamental de um sistema quântico. Amplamente adotada para calcular a estrutura eletrônica em sistemas de muitos corpos, o DFT se destaca por ser um método de primeiros princípios, baseado em parâmetros totalmente teóricos [92]. Três distinções fundamentais diferenciam o DFT de métodos similares de cálculo de estrutura eletrônica: (i) sua natureza exata na obtenção da estrutura eletrônica, com aproximações limitadas à escolha de funcionais e truncamentos de bases, ao contrário de métodos fundamentalmente aproximativos [92]; (ii) a consideração da interação de correlação entre elétrons, geralmente não abordada em outros métodos; (iii) a capacidade de calcular sistemas com um grande número de átomos ( $>100$ ) a um custo computacional reduzido em comparação com outros métodos, possibilitando o cálculo eficiente em sistemas extensos [93].

Esta teoria repousa sobre dois teoremas propostos e demonstrados por P. Hohenberg e W. Kohn. O primeiro assegura que o potencial elétrico ao qual um sistema está sujeito pode ser exclusivamente determinado pela densidade eletrônica do estado fundamental. O segundo garante que a energia desse estado fundamental é unicamente definida pela densidade eletrônica correspondente. Com base nesses teoremas e em uma aproximação para sistemas de muitos corpos não interagentes, W. Kohn e L. J. Sham propuseram a equação de Kohn-Sham (equação KS) [92], semelhante à de Schrödinger. Essa equação, representada pela Equação 16 abaixo, pode ser resolvida de maneira auto-consistente para obter a solução que representa o estado fundamental do sistema.

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}[n(\vec{r})] - \epsilon_j \right) \varphi_j \vec{r} = 0 \quad 16$$



Nesta equação,  $n(\vec{r})$  é a densidade eletrônica,  $v(\vec{r})$  é o potencial elétrico nuclear,  $v_{xc}[n(\vec{r})]$  é o funcional de troca e correlação,  $\varphi_j(\vec{r})$  é uma função de onda fictícia conhecida como orbital de Kohn-Sham, representando uma partícula com energia. A densidade eletrônica é calculada a partir dos orbitais KS, conforme a Equação 17, enquanto  $v_{xc}[n(\vec{r})]$  é o potencial de troca e correlação, um funcional dependente apenas da densidade eletrônica, como mostrado na Equação 18. Esse funcional é aproximado em diferentes situações, como LDA [94] e GGA [92]. As equações 17 e 18 mencionadas acima são:

$$n(\vec{r}) = \sum |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad 17$$

$$v_{xc}[n(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta [n(\vec{r})]} \quad 18$$

onde  $E_{xc}[n(\vec{r})]$  é o funcional de troca e correlação.

Essas equações são solucionadas por meio de métodos autoconsistentes, começando com uma densidade eletrônica inicial presumida (por exemplo, a superposição das densidades eletrônicas atômicas). Os potenciais elétricos e o hamiltoniano do sistema são então obtidos. A resolução da equação KS gera uma nova densidade eletrônica (Equação 17), que é combinada com a densidade inicial, reiniciando o ciclo autoconsistente. Esse procedimento é repetido até que a diferença entre a energia total do sistema em um ciclo e a energia total do ciclo anterior seja menor que um critério pré-determinado, assegurando a obtenção de uma solução única para o sistema.

Uma abordagem comum nos cálculos de DFT é a utilização de pseudopotenciais, visando principalmente a redução do custo computacional. Nessa aproximação, o potencial dos elétrons de valência é tratado de forma integral, enquanto os elétrons mais internos (o “núcleo”) são considerados com potenciais suavizados, convergindo para os potenciais reais a partir de um raio de corte centrado no núcleo do átomo. A DFT é amplamente utilizada em várias disciplinas, incluindo o estudo de defeitos e dopantes em sólidos [95].

Os cálculos de DFT foram realizados dentro do pacote computacional Gaussian (versão 09 revisão E.01). O funcional de energia-corelação  $\omega$ B97x-D, desenvolvido por Chai e Head-Gordon [96], foi utilizado juntamente com a base 6-31+G(d,p).  $\omega$ B97x-D é um funcional de troca e correlação híbrido, corrigido para dispersão, ambas sendo importantes para capturar interações não-covalentes de longo alcance, bem como refletir adequadamente as propriedades eletrônicas de moléculas com conjugação estendida [97]. Além disso,  $\omega$ B97x-D tem sido repetidamente demonstrada como uma funcional DFT de alto desempenho para tais propósitos em diversos benchmarks [98] [99], enquanto o conjunto de base escolhido oferece um bom equilíbrio entre precisão e tempo computacional. Geometrias moleculares para as moléculas neutras, iônicas radicais e di-iônicas foram otimizadas, e frequências vibracionais foram calculadas para verificar a ausência de frequências imaginárias e confirmar a natureza do estado fundamental das espécies envolvidas. Isosuperfícies dos orbitais moleculares foram plotadas para um valor iso de 0,005 usando o Avogadro Versão 1.2.0.[100]. Cargas atômicas parciais e densidades de spin são calculadas com base em um esquema de partição formulado dentro da teoria quântica de átomos em moléculas (QTAIM), usando o software Multiwfn [101]. A representação colorida das cargas atômicas parciais na estrutura molecular foi realizada usando o Vesta [102].

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Propriedades Líquido-Cristalinas: MOLP, DSC e TEM

As texturas das mesofases do composto PerLC puro e dopado com QDs foram estudadas utilizando microscopia óptica de luz polarizada (MOLP). As texturas ópticas foram capturadas antes e depois das medidas elétricas, sendo que todas as imagens foram feitas exatamente no eletrodo (diodo) onde foi executada a medida elétrica. Na Figura 23a é apresentado a captura do eletrodo com PerLC puro antes de serem realizadas as medidas elétricas, e na Figura 23b mostramos uma imagem do mesmo eletrodo após a realização das medidas elétricas. Como podemos notar, as imagens obtidas não apresentaram mudanças na textura da amostra.

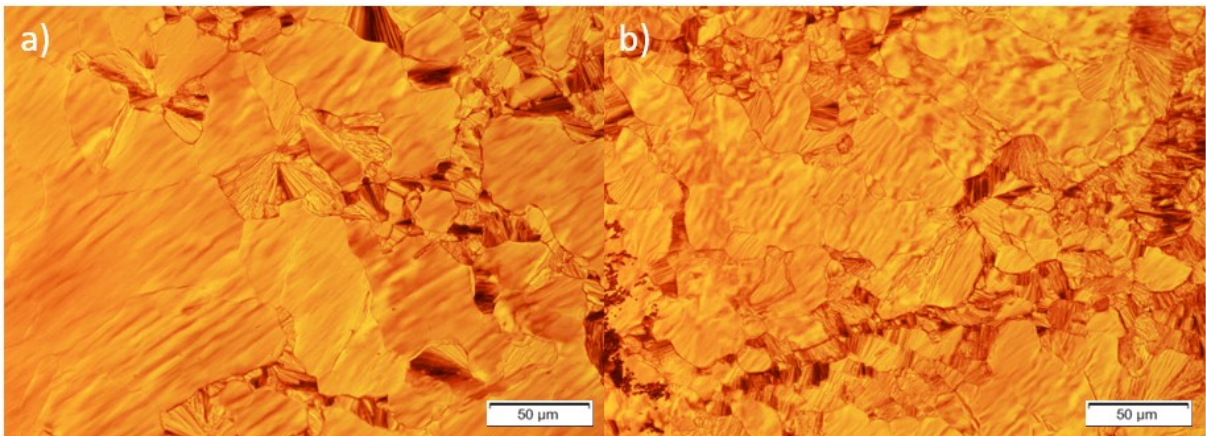


Figura 23. a) Imagem do composto PerLC antes de realizar medidas elétricas, b) Imagem do composto PerLC após realizar medidas elétricas.

Em contrapartida, as amostras de PerLC dopadas com QDs apresentaram uma mudança significativa na textura após a medida elétrica. A imagem capturada para o material PerLC dopado com 10% de QDs antes da medida elétrica (Figura 24a) indica claramente que, mesmo com a presença dos pontos quânticos dispersos na amostra, a textura do material se conserva assim como os domínios. Porém, após a aplicação do campo elétrico, a textura e os domínios do material mudaram completamente (Figura 24b). O mesmo comportamento ocorreu para as demais amostras dopadas com 20% de QDs (Figura 24c e 24d). Após a inserção dos QDs, houve uma forte interação do material com o campo elétrico aplicado. Essa afinidade com o campo elétrico causou o aumento na densidade de corrente e um “melhor comportamento” da

curva de histerese obtida para o estudo de chaveamento resistivo, resultados estes apresentados na sessão 4.4. Isto evidencia que introduzir os QDs nas amostras de PerLC melhora a resposta elétrica.

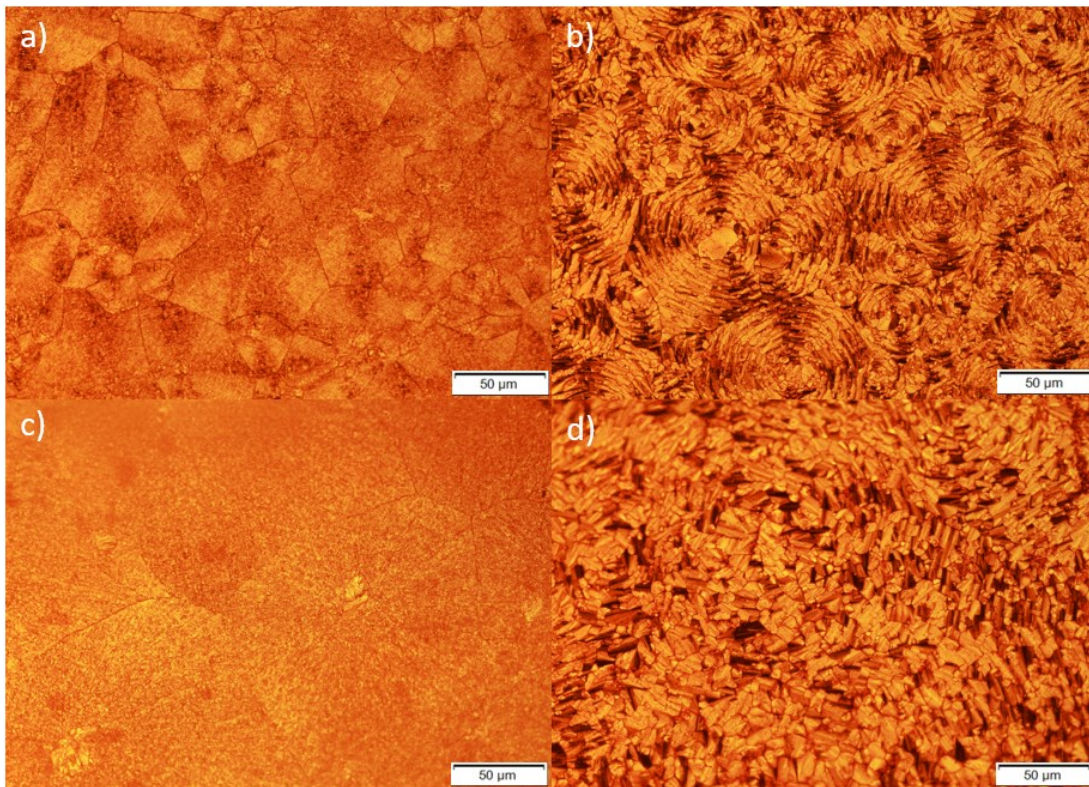


Figura 24. a) PerLC + 10% de QDs antes de aplicar campo, b) PerLC + 10% de QDs após aplicar campo, c) PerLC + 20% de QDs antes de aplicar campo, d) PerLC + 20% de QDs após aplicar campo.

Para investigar a dispersão dos QDs nas amostras de PerLC e possíveis alterações em sua estrutura, conduzimos medidas de DSC para monitorar as temperaturas de transição de fase em diversas concentrações de PerLC:QDs (10%, 20% e 40%). O termograma apresentado na Figura 25 apresenta um pico endotérmico durante o processo de aquecimento, o qual corresponde à transição da mesofase colunar hexagonal para líquido isotrópico [87]. A curva em preto refere-se a amostra de PerLC puro, com um pico em 143 °C. Destaca-se que nas demais amostras de PerLC dopadas com QDs, não foi observada uma alteração significativa nas temperaturas de transição. O mesmo comportamento é observado no processo de resfriamento. Esses resultados são relevantes, pois evidenciam fortemente que a estrutura hexagonal da mesofase não é afetada pela presença dos QDs. Os dados sugerem que as

nanopartículas apenas reduzem os domínios estruturas hexagonais, como indicado na Figura 26, o que corrobora com as medidas de XRD apresentados na sessão 4.2.

A literatura já relatou que ao dopar CLs com nano-partículas metálicas a rede colunar hexagonal não é afetada com a inserção de QDs, contudo nesses estudos as temperaturas de transição variam significativamente, sugerindo que as nano-partículas incorporaram na matriz dos CLs [103].

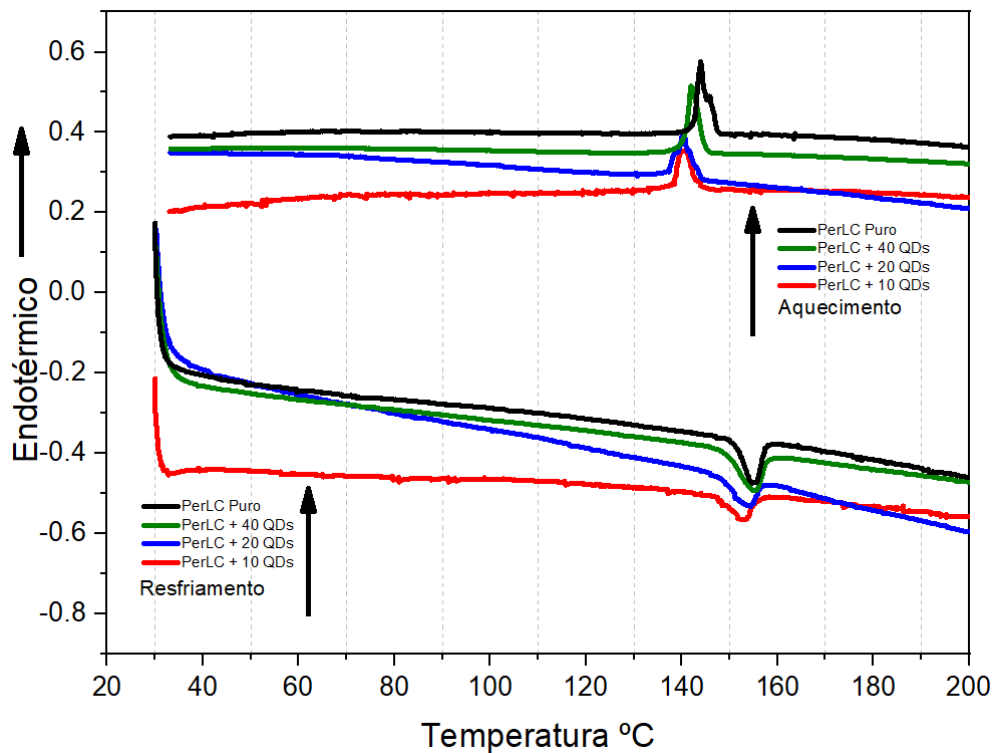


Figura 25. Termograma de DSC dos compostos PerLC e PerLC dopados com QDs (10, 20 e 40%). Parâmetros empregados nos ciclos de aquecimento e resfriamento foram uma taxa de 10 °C/min.

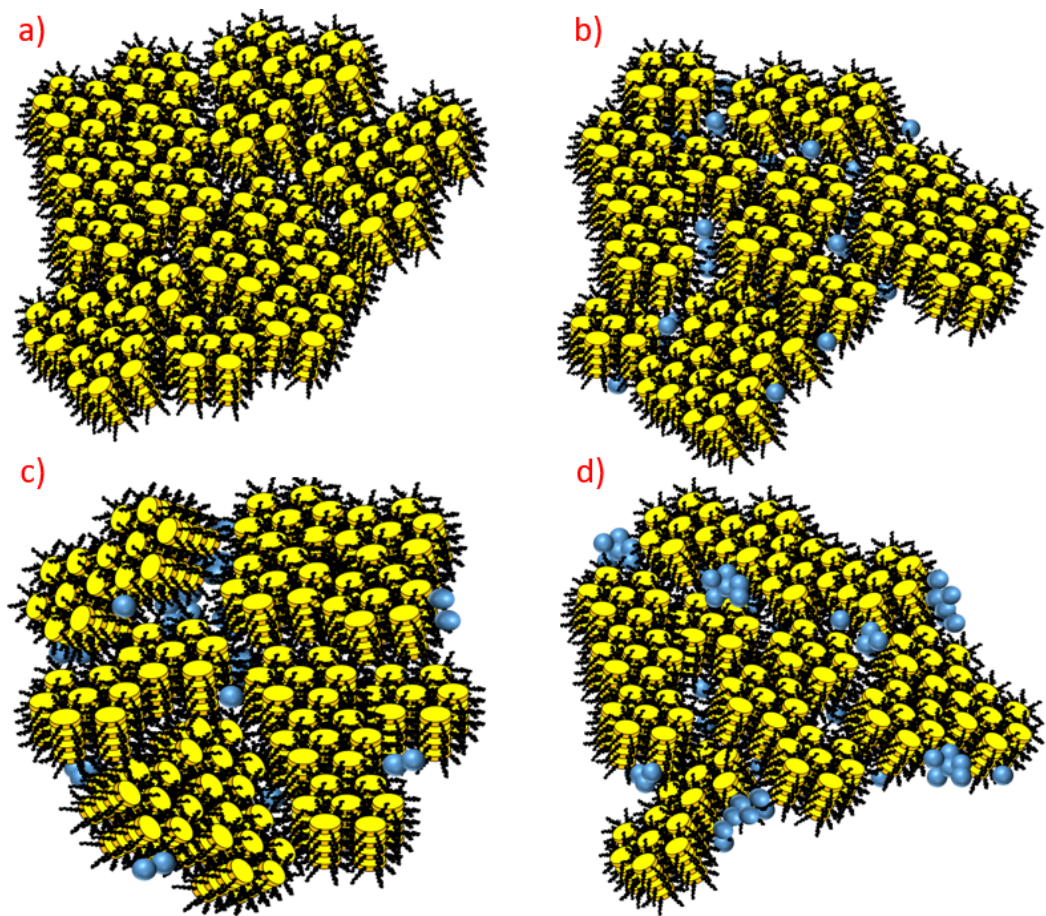


Figura 26. Ilustração dos domínios hexagonais colunares macroscópicos dopados com QDs, com base nos experimentos de difração de raios-X. a) PerLC Puro, b) PerLC:QD 10%, c) PerLC:QD 20%, e d) PerLC:QD 40%.

A imagem de TEM dos pontos quânticos  $\text{ZnO@SiO}_2$  sintetizados na presença de PerLC ( $2,0 \times 10^{-5}$  mol/L) é apresentada na Figura 27. O diâmetro das partículas obtidas é de  $3,7 \pm 0,4$  nm, com uma dispersão de tamanho de 20%.

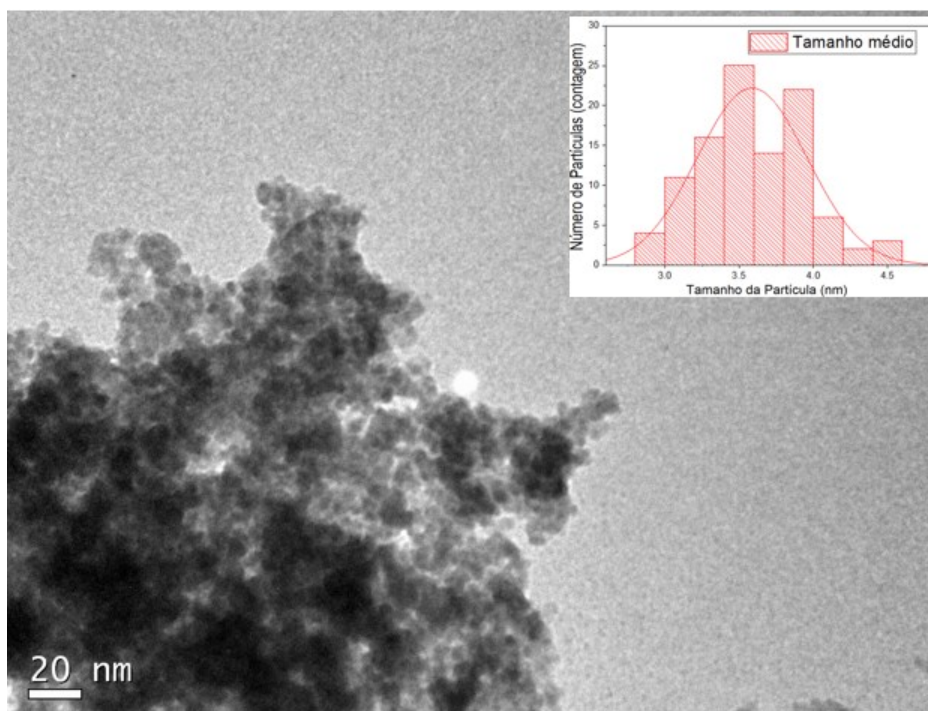


Figura 27. Imagens de TEM e histogramas de distribuição de tamanho (insets) de PerLC:QD PerLC ( $2,0 \times 10^{-5}$  mol/L). O tamanho das nanopartículas foi determinado por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) utilizando um microscópio JEOL JEM-2100 operando a 100 kV.

#### 4.2 DRX

A Figura 29 exibe os difratogramas para PerLC puro e PerLC:QD em diferentes concentrações de dopagem (10, 20 e 40%), obtidos a temperatura ambiente. O pico principal em baixo ângulo está associado à distância entre as colunas moleculares ( $d_{100} = 15,5 \text{ \AA}$ ). O pico de maior intensidade foi observado para o PerLC puro (curva em preto). À medida que os QDs são adicionados, a intensidade desse pico principal diminui de forma notável. No entanto, a posição desse pico não apresenta alterações significativas, sugerindo que a presença dos QDs não afeta substancialmente a distância entre as colunas na estrutura hexagonal. A Figura 28 destaca que, mesmo com a incorporação dos QDs, a posição do pico permanece praticamente inalterada. Isso indica uma estabilidade na organização hexagonal das colunas, independentemente da presença dos QDs.

É interessante observar que a intensidade desse pico atinge seu valor mínimo quando a concentração de QDs atinge 20% (curva em azul). Esse resultado sugere que os domínios colunares são reduzidos nessa concentração, indicando que a ordem colunar hexagonal se propaga para distâncias menores. A Figura 26 (apresentada anteriormente) fornece uma visualização adicional dessa diminuição nos domínios colunares.

O pico entre 25 e 26 graus, que reflete o empacotamento molecular no interior das colunas e está associado à distância de  $\pi$ -stacking ( $d_{001} = 3,5 \text{ \AA}$ ), revelou-se presente em todas as concentrações avaliadas. É notável que não houve alteração significativa na posição desse pico, sendo observado apenas uma discreta variação na intensidade. Este pico é um representativo da estrutura de empacotamento das moléculas, e se mantém inalterado em todas as condições estudadas.

O gráfico inset na Figura 28 fornece uma análise adicional ao mostrar a razão entre as intensidades dos picos ( $I_{100}/I_{001}$ ). Esta relação evidencia de forma clara que as variações na intensidade do pico principal não são resultado da quantidade absoluta de material presente na medição. Em vez disso, sugere que a diminuição da intensidade está associada a uma redução no tamanho dos domínios hexagonais. A constância na posição do pico entre 25 e 26 graus, associada a uma leve variação na intensidade, destaca a robustez do empacotamento molecular dentro das colunas mesmo diante da incorporação dos QDs. A análise da razão entre as intensidades dos picos reforça a interpretação de que a redução na intensidade do pico principal é mais relacionada a uma diminuição nos domínios hexagonais do que à quantidade absoluta de material.



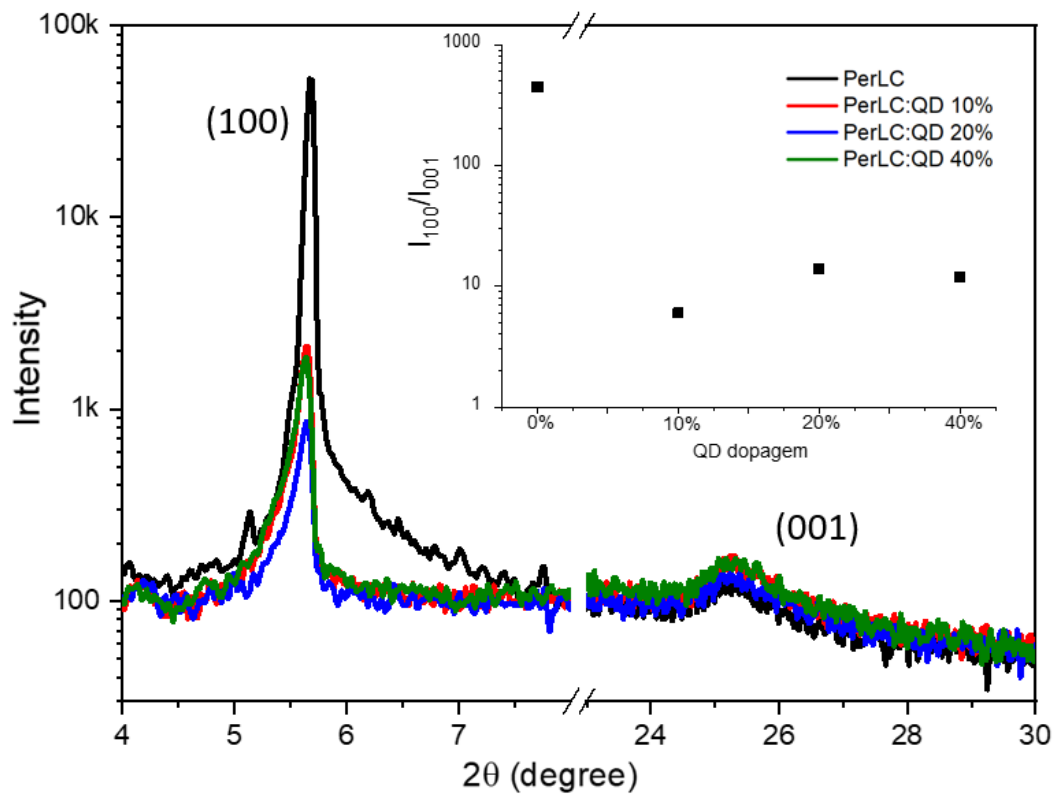


Figura 28. Difração de Raio-X para PerLC puro e PerLC:QD em diferentes concentrações de dopagem (10, 20 e 40%).

#### 4.3 Espectroscopia de Impedância Elétrica EIS (AC)

A dopagem com QD resultou numa redução significativa da resistivo volumétrica, conforme pode ser observado na Figura 29e. A resposta elétrica com menor valor de resistivo foi obtida em dispositivos baseados na PerLC dopada com 20% em peso de QD.

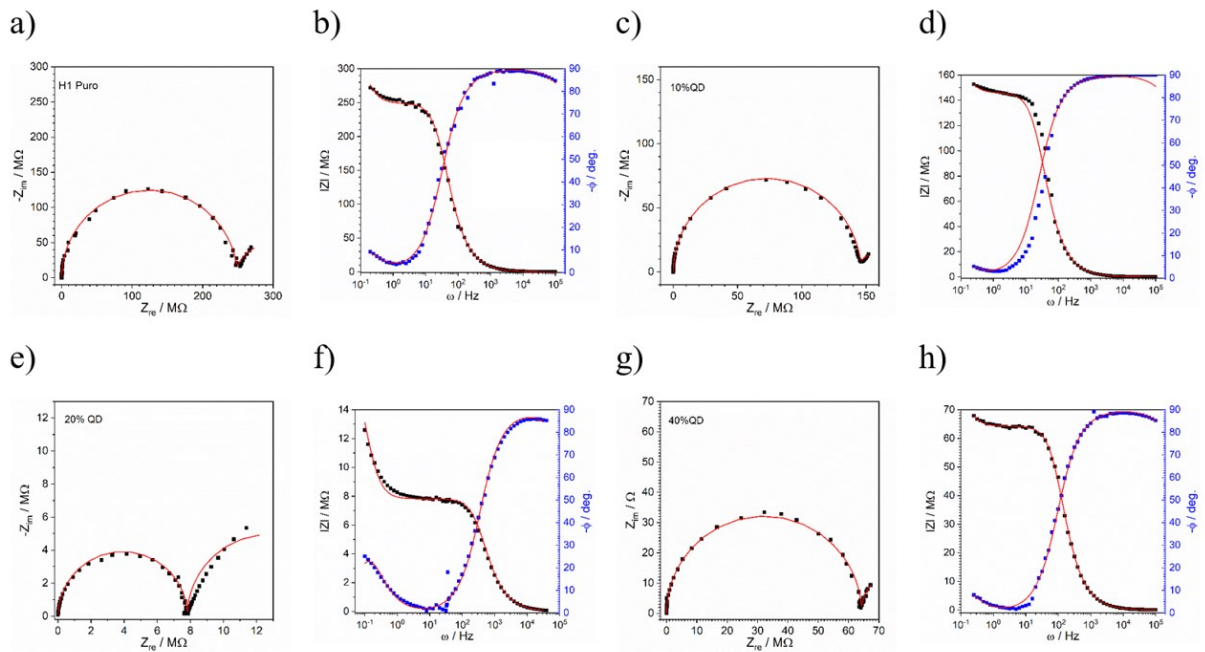


Figura 29. EIS da PerLC puro (a, b), PerLC:QD 10% (c, d), PerLC:QD 20% (e, f), PerLC:QD 40% (g, h). Diagrama de Nyquist (a, c, e, g) e Diagrama de Bode (b, d, f, h). As linhas vermelhas representam os ajustes.

Visando uma compreensão mais aprofundada do comportamento das medidas, na Figura 30 é apresentado a impedância total e a perda dielétrica, e na Figura 31 o plote de Nyquist. Se observa na Figura 30a a dependência da impedância total, e na Figura 30b, a tangente de perda dielétrica. As curvas de impedância total exibiram uma leve diminuição à medida que a frequência aumentava (100 kHz a 1,0 Hz), como indicado no gráfico (Parte I). Em seguida, observamos uma região de platô quase constante na faixa de 1,0 Hz a 10 Hz (Parte II). O aumento da frequência induziu uma diminuição acentuada na impedância, estendendo-se por uma ampla faixa de frequência (10 Hz a 300 Hz, Parte III). Já na Parte IV do gráfico, a impedância tende a valores constantes em frequências acima de 300 Hz. Este comportamento é consistente para todas as dopagens com QDs, sendo que o valor mínimo de impedância é observado para a amostra dopada com 20% de QDs, conforme indicado no gráfico (inset gráfico).

A perda dielétrica representa a potência dissipada por um campo elétrico em um sistema com corrente alternada (CA) no material dielétrico. Quando a polaridade do campo externo muda lentamente, de modo que os íons móveis se movem em direção à interface de carga oposta, a perda dielétrica  $\tan\delta$  atinge o máximo de frequência  $f_{pico}$ . Neste regime, é formado perto do eletrodo um acúmulo de cargas espaciais, de forma que a capacitância da célula aumenta [104][105], [106]. A Figura 30b mostra a dependência da frequência relacionada à

componente da tangente de perda dielétrica ( $\tan\varphi$ ). A diferença entre o comportamento capacitivo e ôhmico das amostras também é refletida pela resposta da  $\tan\varphi$ . Para a amostra de PerLC puro, o valor absoluto da  $\tan\varphi$  aumenta até atingir o seu máximo em 15,6 na frequência de 0,63 Hz, mesma frequência em que a  $\tan\varphi$  atinge o máximo de 21,4 para amostra com 10% de QDs. Já para concentrações maiores de QDs, a componente da  $\tan\varphi$  experimentou uma mudança significativa e um deslocamento nas frequências mais altas. O valor da  $\tan\varphi$  foi de 33,2 para 40% de dopagem, com a frequência de 2,0 Hz. Novamente a amostra com 20% de QDs se destaca, com o máximo da  $\tan\varphi$  em 58,9 para a frequência de 25,1 Hz.

Para o nosso sistema, observamos que à medida que aumentamos a dopagem de QDs, a  $|Z(\omega)|$  diminui e a  $f_{pico}$  aumenta, sugerindo um sistema mais resistivo do que capacitivo. Este comportamento pode ser assumido como um efeito característico resistivo, onde a passagem de cargas livres é intensificada com a dopagem; e no nosso caso, 20% de QDs atinge o ponto ideal de condutividade eletrônica.

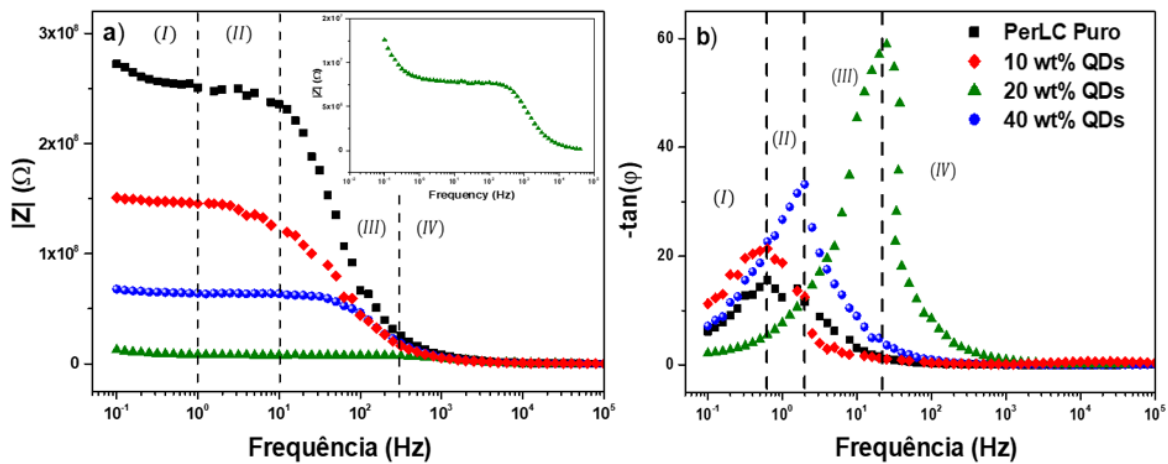


Figura 30. a) Dados da Impedancia geral. b) Ângulo de fase para o PerLC Puro e PerLC dopado com diferentes concentrações de QDs, respectivamente.

Na Figura 31, os resultados são apresentados em um gráfico de Nyquist, onde a impedância imaginária ( $Z'$ ) é plotada em função da impedância real ( $Z''$ ). Isso nos permite ter uma estimativa

da resposta elétrica, mais precisamente, em como a resistência da camada ativa varia quando introduzimos os QDs. Ao analisar os valores de  $Z'$  e  $Z''$  em diferentes frequências, se observa que a parte real da impedância diminui para valores menores à medida que a proporção de QDs aumenta. Uma tendência semelhante é observada para a parte imaginária. Enfatizamos mais uma vez que os resultados obtidos para a dopagem com 20% de QDs se destacam em relação aos demais, pois se observou uma significativa redução na resistência de volume.

É bem conhecido que a dopagem de CLs colunares com nanopartículas metálicas ou QDs melhora a condutividade de portadores de carga [107], [108], [109], [110], sendo que a porcentagem otimizada de dopagem pode depender das interações ocorrendo no filme [111]. No sistema PerLC:QD, devemos considerar interações entre moléculas LC-LC (i), LC-QD (ii), e QD-QD (iii). Os dados de DRX sugerem que (ii) são dominantes para concentrações de dopagem abaixo de 10%, com os QDs distribuídos homogêaneamente ao redor dos menores domínios hexagonais colunares macroscópicos (do inglês, Macroscopic Columnar Hexagonal Domains - MCHDs). Para 40%, as interações (i) e (iii) são dominantes dentro das aglomerações de QD, mas, devido à alta concentração de dopagem, os tamanhos dos MCHDs são menores em comparação à amostra dopada com 20%. Nesta amostra, as três interações parecem encontrar um equilíbrio que otimiza as propriedades elétricas. Sendo assim, o conteúdo otimizado de QD a 20% foi o utilizado para os estudos do efeito de memória.

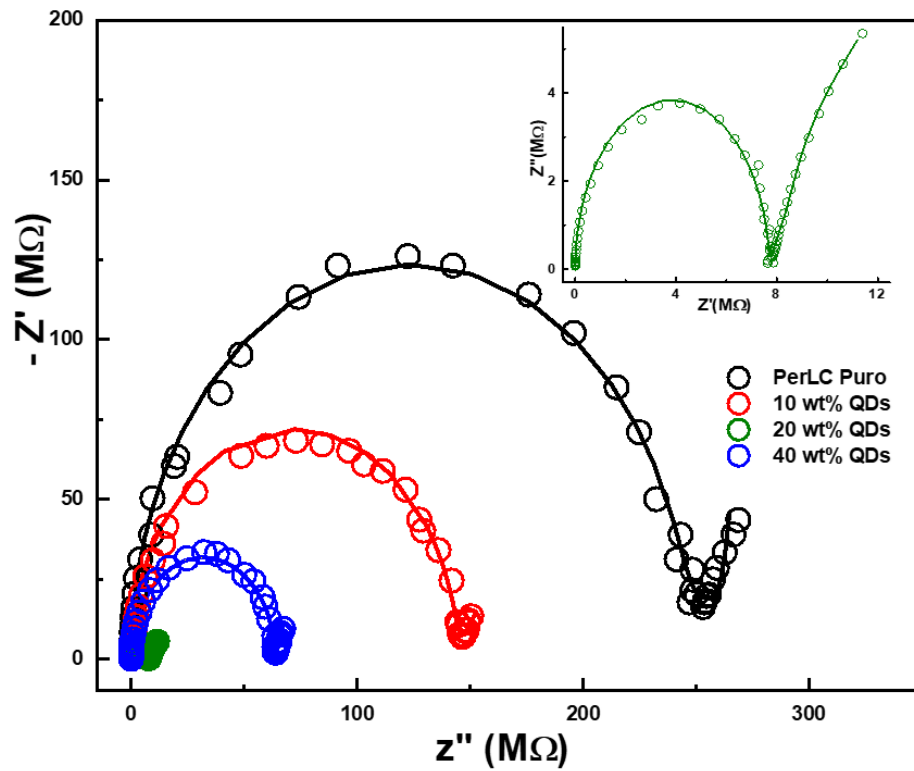


Figura 31. Gráficos de Nyquist das amostras PerLC puras e dopadas.

Para simular os espectros de impedância e calcular a capacitância e a resistência foi utilizado circuito elétrico equivalente (CEE), ver Figura 32. As curvas de EIS ajustadas são as apresentadas na Figura 29, no qual os parâmetros extraídos dos ajustes estão apresentados na Tabela 1.

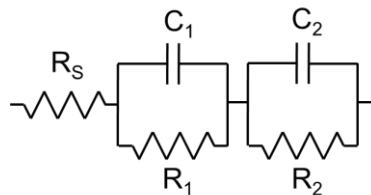


Figura 32. Circuito elétrico equivalente utilizado para ajustar os dados experimentais.

Tabela 1. Parâmetros do circuito equivalente ajustado.

Quantidade de QD	Parâmetros elétricos				
	$R_s / \Omega$	$R_1 / \Omega$	$R_2 / \Omega$	$C_1 / F$	$C_2 / F$
0%	14500	$2.49 \cdot 10^8$	$9.15 \cdot 10^7$	$1.98 \cdot 10^{-11}$	$1.45 \cdot 10^{-8}$
10%	3320	$1.45 \cdot 10^8$	$2.89 \cdot 10^7$	$4.21 \cdot 10^{-11}$	$4.22 \cdot 10^{-8}$
20%	7260	$7.81 \cdot 10^6$	$9.89 \cdot 10^6$	$5.75 \cdot 10^{-11}$	$1.82 \cdot 10^{-7}$
40%	5380	$6.42 \cdot 10^7$	$3.03 \cdot 10^7$	$2.56 \cdot 10^{-11}$	$6.17 \cdot 10^{-8}$

O sistema pode ser descrito por cinco parâmetros e apenas duas constantes de tempo. A conexão em paralelo da resistência ( $R_1$ ,  $C_1$ ) e capacitância ( $R_2$ ,  $C_2$ ) descreve o transporte de carga ao longo da camada ativa, associado à resistência da transferência de carga entre os locais e à capacidade de carga molecular. O elemento  $R_s$  está associado aos contatos elétricos externos, ou seja, os cabos de conexão, por esses motivos não são usados para análises mais aprofundadas. Os dois elementos do circuito conectados descrevem a resistência e capacitância totais da camada ativa, desde que todos os locais considerados tenham propriedades eletroquímicas semelhantes. O fato de serem necessários dois pares de R-C para ajustar os espectros experimentais, indica a existência de dois processos diferentes no caminho da carga. Presumivelmente, um deles é a transferência de carga através dos estados reduzidos (transporte de elétrons do lado do cátodo), enquanto o outro é a transferência de carga através dos estados oxidados (transporte de buracos).

O primeiro par de parâmetros,  $C_1$  e  $R_1$ , está bem justificado, enquanto o segundo par,  $C_2$  e  $R_2$ , só pode ser detectado em frequências muito baixas, onde a aquisição de dados e ajuste é menos precisa (ver Figura 29). Um dos parâmetros característicos é a constante de tempo que é igual ao produto da resistência e capacitância correspondentes, e qual pode ser calculado usando a Equação 19. Esse parâmetro pode ser considerado como o tempo médio necessário para que um portador de carga prossiga através da camada condutora.

$$\tau_i = R_i \times C_i \quad 19$$

Novamente os parâmetros correspondentes do circuito equivalente foram obtidos ajustando as curvas da Figura 29 e as constantes de tempo calculadas são mostrados na Figura 33 em função da dopagem de QD.

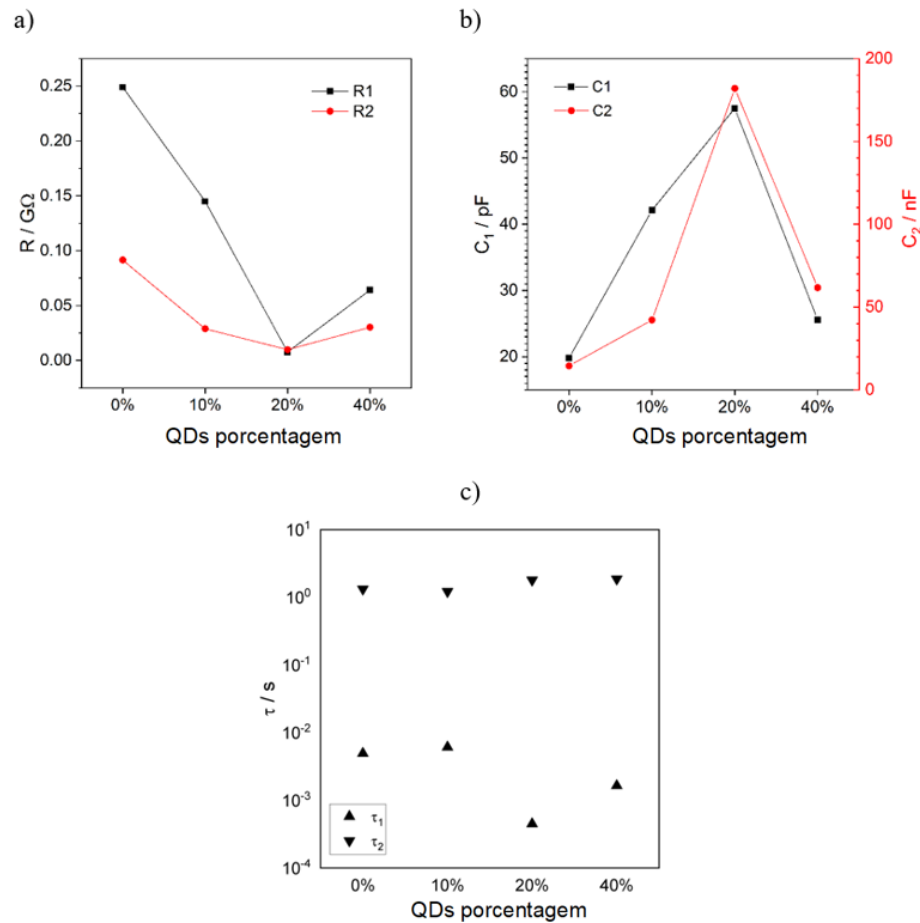


Figura 33. Parâmetros do circuito equivalente obtidos ajustando as curvas da Figura S2 e constantes de tempo calculadas: Resistência interna (a), capacitância (b) e constante de tempo do transporte de carga (c) para diferentes teores de QD.

Como podemos observar na Figura 33a, o PerLC dopado com 20% de QD transporta cargas de maneira mais eficiente, devido à menor resistência. Em contrapartida, possui a maior capacitância para ambos os processos, como apresentado na Figura 33b. As constantes de tempo permitem distinguir entre dois processos de transferência de carga: aqueles descritos pelos circuitos R1-C1 e R2-C2. O primeiro processo é mais rápido que o segundo (Figura 33c) em cerca de três ordens de magnitude. Essa é a razão pela qual os parâmetros elétricos R2-C2 só podem ser registrados na faixa de baixa frequência. O primeiro processo, por sua velocidade mais rápida, requer atenção especial em relação ao efeito de memória. Por esses motivos, esses serão os parâmetros do CEE utilizados para ajustar as curvas apresentadas na Figura 34a.

Embora o dispositivo apresente o efeito RS, é essencial que ele também apresente a capacidade de reter e processar informação. Os testes de escrever–ler–apagar–ler foram realizados utilizando a técnica EIS também. Devido à baixa qualidade do ajuste de dados em baixas frequências, os parâmetros  $R_2$  e  $C_2$  não foram considerados na medida do efeito de memória. A análise espectral em uma faixa de frequência mais estreita, de 100 kHz a 100 Hz, é mais simples e fornece apenas três parâmetros do circuito:  $R_s$ ,  $R_p$  e  $C$ , o CEE está representado no inset gráfico da Figura 34a. Enfatizando novamente que as medias foram realizadas nas amostras de PerLC:QDs 20%.

O semicírculo na Figura 34a indica que apenas uma constante de tempo descreve o processo de transporte de carga, pelo menos no intervalo de frequência considerado. Portanto, um circuito elétrico equivalente de três elementos (inset) foi utilizado para ajustar os resultados experimentais.  $R_s$  representa a resistência dos eletrodos e conectores, em série com a combinação paralela da capacitância em massa ( $C$ ) e resistência ( $R_p$ ). A conexão paralela de  $R_p$  e  $C$  descreve o transporte de carga ao longo da camada PerLC:QD. Esses parâmetros descrevem a resistência total e a capacitância da camada. O fato de não serem necessários elementos adicionais para ajustar o espectro dentro do intervalo de frequência considerado significa que todos os componentes da camada têm propriedades de transferência de carga similares e permanecem em um estado eletrônico similar.

O gráfico de Nyquist apresentado na Figura 34a mostra o efeito de memória, onde as setas vermelha e laranja indicam o processo de "set", processo de diminuir a resistência, e as setas azul e verde indicam o processo de "reset", aumentando a resistência. Na linguagem binária, as setas indicam a mudança entre os estados "1" e "0". Inicialmente, a medida EIS foi realizada aplicando 1,0 V (DC) para confirmar o estado HRS inicial (curva preta). Em seguida, foram aplicados 10,0 V (DC) por 30 segundos para "setar" o estado LRS. Com esse processo, a resistência deveria diminuir; no entanto, é necessário verificar se a informação foi ou não armazenada. Para confirmar esse estado, mais uma medida de EIS foi repetida com 1,0 V (DC) (processo de leitura), conforme mostrado na Figura 34a (curva vermelha). Como se trata de um dispositivo de chaveamento, o processo de "reset" foi realizado para voltar ao estado anterior HRS, com resistência mais alta. Para isso, foram aplicados agora -10,0 V (DC) por 30 segundos. Para confirmar se a informação foi apagada, a medida de EIS foi repetida aplicando 1,0 V (DC), como apresentado na curva azul (resistência aumentada). O "set" e o "reset" foram repetidos mais algumas vezes para demonstrar que a ação de escrever–ler–apagar–ler é estável (curvas laranja e verde).



Analisando o espectro de impedância observamos que ela também diminui, quando aplicado potencial (Figura 34b), sendo mais evidente para frequências mais baixas. Já para o ângulo de fase (Figura 34c), observa-se uma leve mudança para frequências mais altas, indicando um aumento na condutividade e perda de capacitância da camada orgânica.

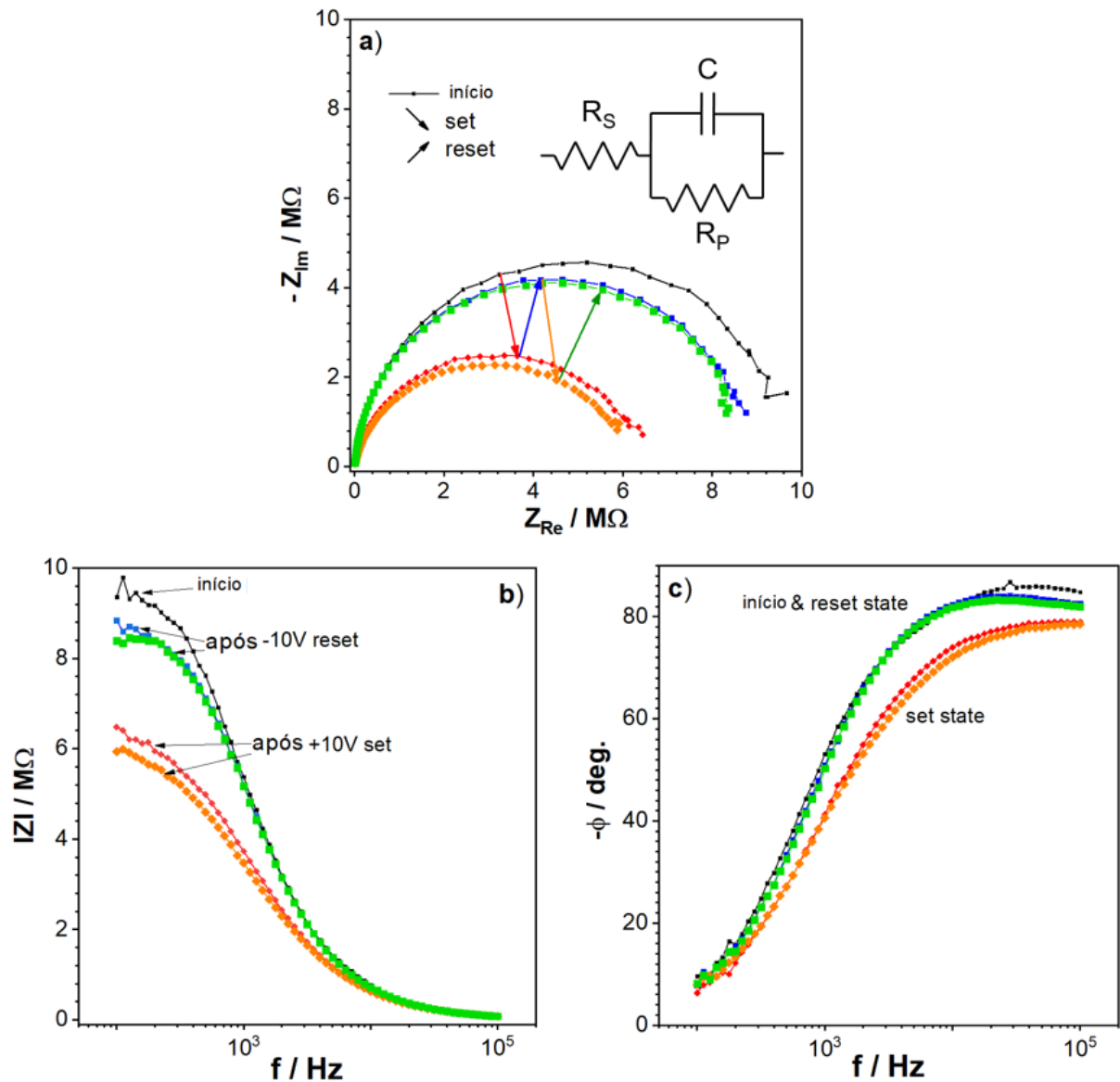


Figura 34. EIS do dispositivo de memória resistivo PerLC:QD 20% em peso nos estados de "set" e "reset". (a) Gráfico de Nyquist com as setas indicando os processos de "set" e "reset". Inserção: circuito elétrico equivalente usado para ajustar os dados. (b) Módulo de impedância versus frequência, (c) Deslocamento de fase versus frequência.

Também é fundamental ressaltar que os resultados apresentados na Figura 34, demonstrando o processo de escrever–ler–apagar–ler, foram consistentes mesmo após um ano de armazenamento das amostras em condições normais de temperatura ambiente. Isso confirma a estabilidade do efeito de memória do PerLC em longos períodos.

A Figura 35 apresenta alguns parâmetros calculados a partir ajustes obtidos na Figura 34a, para a capacitância  $C$ , resistência  $R_p$ , e  $R_s$ , durante os processos de “set” e “reset”. As barras de erro correspondem a um intervalo de confiança de 0,05 em relação à concordância entre os espectros experimentais e simulados. Em outras palavras, uma variação para cada parâmetro com um erro de no máximo 5% nos espectros experimentais em relação aos simulados.

Na Figura 35 apresentamos a variação dos parâmetros  $R_s$ ,  $R_p$ , e  $C$  como função dos processos de "set" e "reset". O processo de "set" aumenta a capacitância, enquanto a resistência da camada  $R_p$  diminui, e ao executarmos o “reset”, o efeito oposto ocorre, onde a capacitância diminui e a resistência  $R_p$  aumenta. Já a resistência em série  $R_s$  pode ser negligenciada em comparação com  $R_p$  pois, é cerca de 40 vezes menor e, portanto, não tem impacto na caracterização da memória. Portanto, a resistência paralela  $R_p$  é o parâmetro relevante a ser usado como resposta do armazenamento de memória.

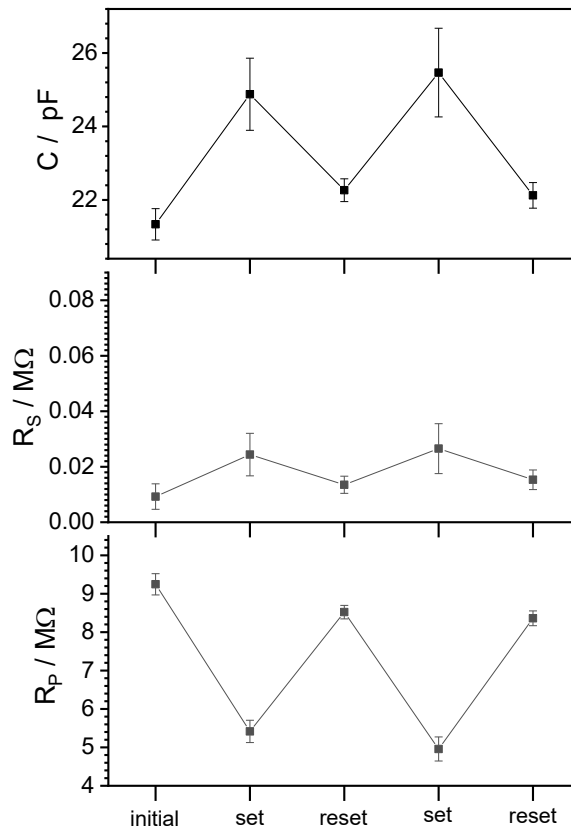


Figura 35. Parâmetros do circuito elétrico equivalente obtidos a partir do ajuste das curvas EIS da Figura 29. Processos repetidos de escrita-leitura-apagar-leitura do dispositivo de memória resistivo .

#### 4.4 Medidas Elétricas – Chaveamento de Resistivo (DC)

As caracterizações elétricas dos dispositivos de memória baseados em PerLC foram realizadas na estrutura do tipo Metal-Isolante-Metal (MIM), onde o PerLC (camada isolante/ativa) é utilizado como camada ativa principal. Na Figura 36a, é apresentado os resultados sobrepostos das medidas elétricas para o PerLC puro (curva vermelha) e PerLC + QDs (curva azul). O gráfico inserido mostra com mais detalhes a formato da curva elétrica ( $J - V$ ) para o filme PerLC puro (curva vermelha), mas com corrente elétrica baixa, onde obtemos uma curva J-V típica para dispositivos que apresentam efeito de chaveamento resistivo.

As amostras PerLC dopadas com 20% de QDs tiveram uma diminuição mais significativa na resistência no volume, como já foi mencionando anteriormente. Por esta razão, todas as caracterizações elétricas para o dispositivo foram feitas nestas amostras. Agora apresenta uma diferença significativa entre o estado LRS, e o estado HRS, ou estado “ON” e “OFF” respectivamente.

As medidas são realizadas aplicado uma varredura de potencial seguindo a sequência,  $-30\text{ V} - +30\text{ V} - -30\text{ V}$ , fechando um ciclo. As etapas de chaveamento “set” e “reset” ocorrem nas regiões de polarização positiva e negativa, respectivamente, conforme apresentado na Figura 36b. Antes de aplicamos a tensão, o filme permanece no estado HRS (“desligado”), no qual notamos que ao começarmos a aplicar a diferença de potencial em  $-30\text{V}$ , e realizarmos a varredura de potencial até  $0\text{V}$  o estado permanece “desligado”. À medida que a aplicação de potencial muda para a polaridade positiva, tensão entre  $0$  e  $+30\text{ V}$ , a corrente assume valores positivos e começa a aumentar, até atingir a tensão em torno de  $8,0\text{ V}$  onde o dispositivo passa para o estado LRS; esta ação é chamada de estado “set” ou “ON”. O dispositivo se manteve no estado LRS até a tensão de  $18\text{V}$  quando atingiu a corrente máxima de  $3\ \mu\text{A}$ , conforme aumentamos ainda mais o potencial, induzimos agora o processo de “reset” ou “OFF”, passando novamente para o estado HRS, e se mantendo nesse estado até o potencial de  $30\text{V}$ , e até o retorno no potencial de  $0\text{V}$ . Na polaridade negativa, quando a tensão atinge  $-8,0\text{V}$  a corrente começa a aumentar significativamente, configurando novamente o estado LRS, até atingir um máximo de corrente de  $3\ \mu\text{A}$  a no potencial de  $-18\text{V}$ , e aumentando ainda mais a diferença de potencial, induzindo novamente o processo de “reset”, permanecendo nesse estado até chegar novamente no potencial de  $0\text{V}$ , fechando um ciclo completo.

Também observamos em nossos dispositivos a ocorrência do efeito de cruzamento não nulo (do inglês, Non-zero-crossing current-voltage hysteresis), esse efeito é muito comum em memristores orgânicos [33]. Vários estudos têm sido desenvolvidos para explicar esse efeito, que geralmente atribuem a três mecanismos: o envolvimento de um efeito capacitivo, o surgimento de um efeito de polarização ferroelétrica ou piezoelétrica e a formação de uma força eletromotriz interna [37], [112], [113].

Na medida elétrica para a amostra de PerLC pura foi observado mais um efeito adicional, a resistência diferencial negativa (NDR, do inglês Negative Differential Resistance) é um fenômeno elétrico encontrado em certos dispositivos eletrônicos e em alguns memristores, no qual a corrente elétrica diminui à medida que a tensão aplicada aumenta além de um determinado limiar [114][115]. Esse comportamento foge do comportamento

convencional/esperado, no qual a corrente tende a aumentar com a tensão. A NDR é uma característica distintiva em dispositivos como diodos de tunelamento, diodos de tunelamento ressonante e em certas categorias de dispositivos semicondutores. No entanto, ao introduzir os QDs o efeito NDR e cruzamento não nulo foram totalmente suprimido.

A Figura 36c mostra as curvas J-V em polaridade positiva para PerLC puro e PerLC:QD 20%, plotados em escala log-log. Nessa região positiva de baixas tensões ainda no estado LRS, ou seja, antes do processo “set” segue uma progressão linear da corrente em relação a tensão aplicada obedecendo a relação  $J \propto V^n$  com  $n \approx 1,0$ , devido aos portadores de carga livres produzidos termicamente e baixas quantidades de fluxo de corrente, essa condução ocorre mostrando a existência de condução ôhmica, que é preservada ao longo dos ciclos, no qual a corrente é limitada por carga espacial (SCLC) devido ao transporte por hopping de cargas injetadas, obedecendo a lei de Child–Langmuir [6].

À medida que a tensão aplicada aumenta, a dependência da corrente  $J \propto V^n$  muda, para PerLC puro e PerLC:QD 20%, a inclinação é  $n = 2,4$  e  $n = 3,2$ , respectivamente, indicando que a densidade de estados é alterada pelo processo de dopagem. O regime SCLC domina até 18,0 V, o que caracteriza uma condução limitada por armadilha responsável pelo transporte de carga no dispositivo até o processo de “reset” acima de 18,0 V. Esse mecanismo está intrinsecamente relacionado o armadilhamento e desarmadilhamento de portadores de carga por/de defeitos [116], mecanismos esses estão em concordância com a literatura [117].

A Figura 36d apresentamos a mobilidade dependente da tensão, calculada usando a equação  $\mu(E)$  e os parâmetros extraídos  $\mu_0$  e  $\gamma$  (Cálculos detalhados serão fornecidos mais adiante neste texto.). A mobilidade de portadores de carga no dispositivo PerLC dopado com 20% de QD é uma ordem de magnitude maior do que a da PerLC não dopada. Mostrando assim, que os QDs aprimoram o transporte de carga através da camada ativa e, conseqüentemente, o efeito RS.

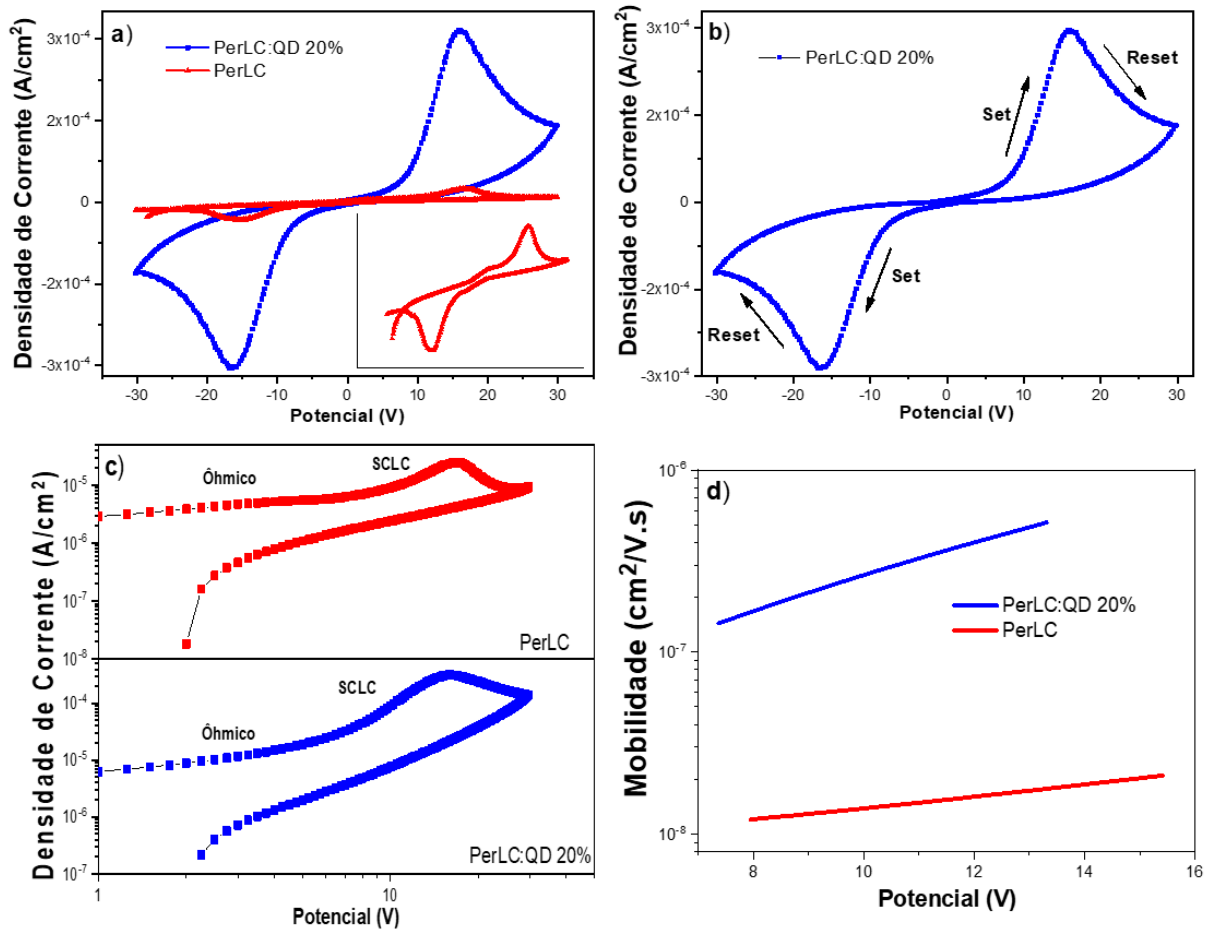


Figura 36. Curvas cíclicas J–V mostrando o efeito RS. (a) Comparação entre PerLC pura (vermelho) e PerLC:QD 20% em peso (azul). O gráfico inserido mostra PerLC pura em detalhes. (b) PerLC:QD 20% em peso com setas indicando o ciclo iniciando em -30 V. Os processos de "set" e "reset" também estão indicados. (c) Gráfico J-V em escala log-log para a voltagem de polarização positiva para PerLC e PerLC:QD 20%. (d) Mobilidades de PerLC e PerLC:QD 20% determinadas a partir do regime SCLC em função da voltagem aplicada.

Para determinar a mobilidade de portadores de carga da PerLC puro e dopado com 20% de QD, foi utilizado um modelo desenvolvido pelo nosso grupo, resultados esses previamente publicado [64]. Para esse cálculo foi considerado um transporte de elétrons assistido por armadilha de Poole-Frenkel, assumindo uma mobilidade dependente do campo elétrico na forma de  $\mu(E) = \mu_0 e^{\gamma\sqrt{E}}$ . Os parâmetros  $\mu_0$  e  $\gamma$  incluem implicitamente a distribuição de armadilhas e podem ser obtidos ajustando os regimes SCLC das curvas  $J - V$ . Os ajustes para cada dispositivo são mostrados como linhas vermelhas contínuas na Figura 37, juntamente com os valores obtidos de  $\mu_0$  e  $\gamma$ . O coeficiente de Poole-Frenkel  $\gamma$  implica que o transporte por hopping é facilitado pela dopagem com QD.

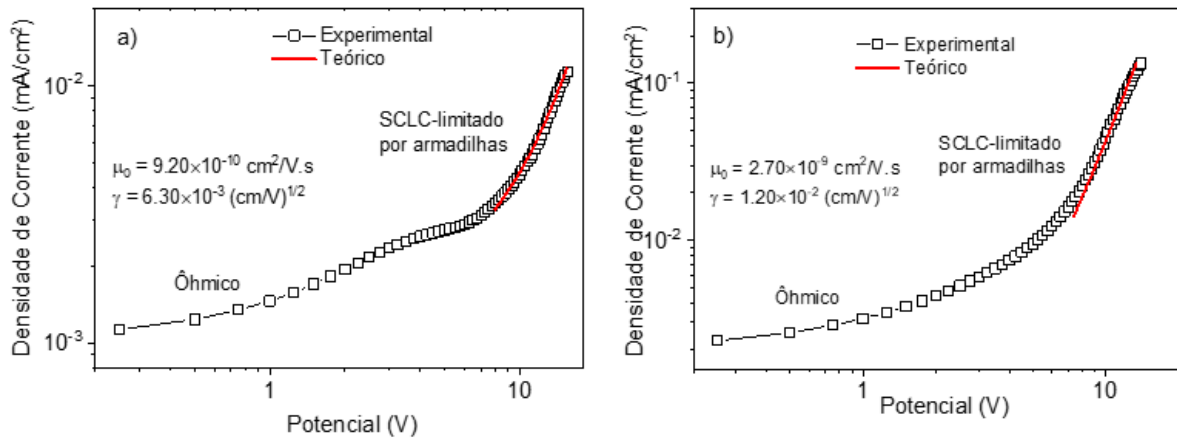


Figura 37. Os gráficos mostram as características J–V de PerLC (a) e PerLC:QD 20% (b) em um gráfico log–log, indicando os regimes ôhmico e SCLC. As linhas contínuas representam ajustes usando a mobilidade dependente do campo  $\mu = \mu^0 e^{\gamma\sqrt{E}}$ . Os valores obtidos de  $\mu_0$  e  $\gamma$  também estão apresentados.

O processo de chaveamento passando do estado HRS para o LRS (“set”) pode ser entendido pois conforme aumentamos a diferença de potencial aplicada é intuitivo que a corrente elétrica aumente, porém, o que distingue as nossas medidas elétricas é o processo de chaveamento em que o dispositivo passa do estado LRS para HRS (“reset”), mesmo quando estamos aumentando a diferença de potencial, que é uma das assinaturas características do efeito de RS em dispositivos orgânicos [118], [119].

Na figura 38a é apresentado as curvas  $J - V$  para o dispositivo, mas agora, tomando em módulo do valor da densidade de corrente, exibindo a densidade de corrente de chaveamento para ambas as polaridades. A curva apresenta claramente a impressão digital em forma de um gráfico borboleta, curva característica ou histerese característica do efeito de RS [120][8] [16].

A Figura 38b apresentamos uma comparação das curvas características do efeito de RS após uma série de medidas, temos a medida elétrica inicial ciclo 1 (curva prata) e o ciclo 50 (curva cinza). Fica claro que, a curva  $J - V$  obtida após 50 ciclos mantém a forma característica preservando os processos de “set” e “reset”, demonstrando a reprodutibilidade do efeito de RS em nosso dispositivo.

A Figura 38c temos o teste cíclico de fadiga para os estados HRS e LRS onde avaliamos a resistência nos respectivos estados em função do número de ciclos. Os valores de corrente foram lidos no gráfico para o potencial de 18V, e para calcular o valor da resistência utilizamos a equação  $V = R i$ . A razão da resistência entre os estados HRS e LRS medidos em 18 V se mantém estável conforme passam os ciclos, mantendo-se a razão entre os estados em torno de uma ordem de grandeza, um valor bastante razoável para um dispositivo com base CL orgânico [8][7].

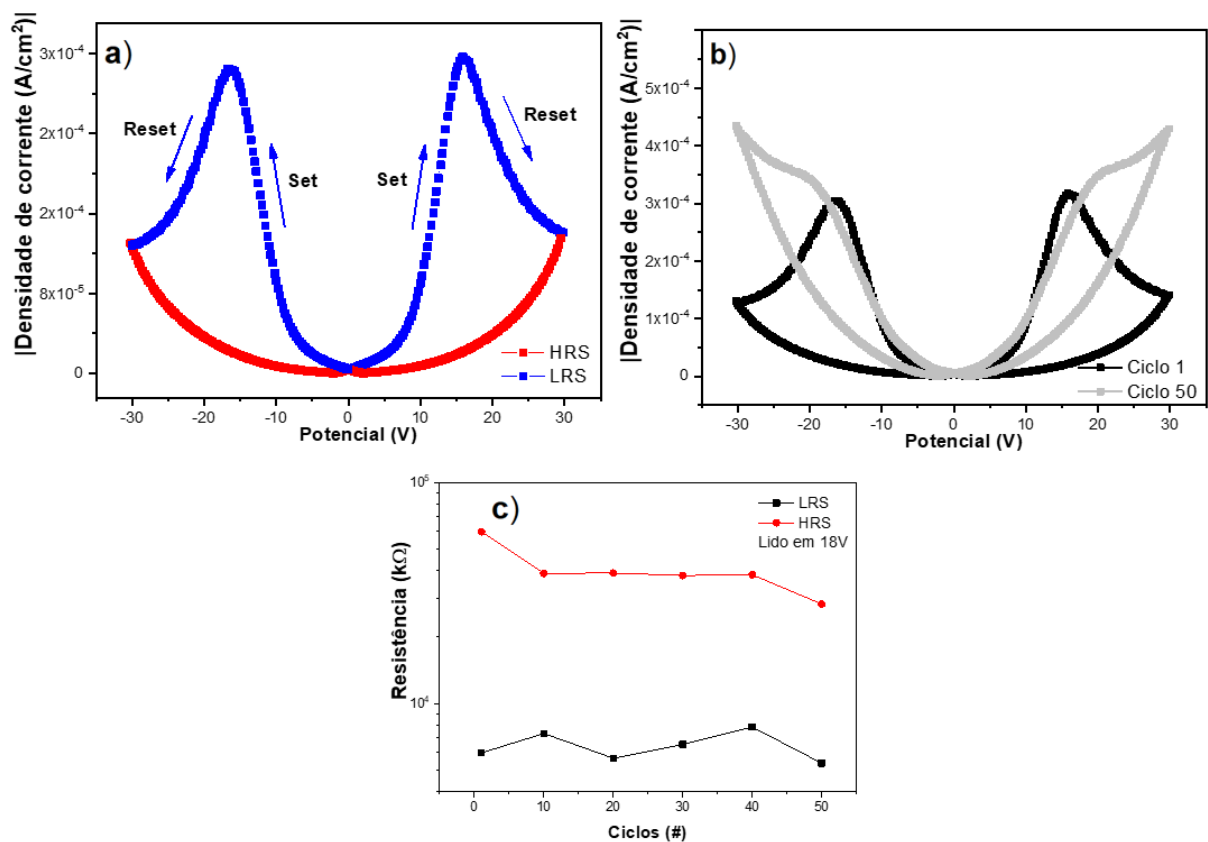


Figura 38. Medidas com PerLC:QD 20% em peso. (a) Gráfico semi-log de |J-V| indicando a região de HRS e LRS. (b) Gráfico comparando o 1º e 50º ciclo. (c) Resistência de chaveamento do dispositivo entre o LRS e o HRS a 18 V em função do número de ciclos.

#### 4.5 Análises de DFT

Realizamos cálculos DFT em moléculas de PerLC sem as cadeias laterais, pois estas não participam na definição das propriedades eletrônicas. Na Figura 39, é examinado como a carga em excesso e a densidade de spin estão localizadas no ânion radical. A cálculo das cargas



atômicas parciais permite compreender a organização das cargas dentro da molécula. O núcleo conjugado é em grande parte neutro, enquanto dipolos locais fortes existem em cada cadeia lateral entre os átomos de oxigênio e os átomos de carbono que os conectam. Ao introduzirmos um elétron adicional leva a uma diminuição líquida dos dipolos locais por meio da transferência da densidade de carga do carbono terminal (ou carbono quiral – que em essência faz apenas ligações simples) para o carbono carbonila (carbono com ligações duplas); além disso, a densidade de carga se deslocaliza de maneira relativamente uniforme sobre o núcleo conjugado, de forma semelhante à densidade de spin. Na Figura 39 apresentamos à esquerda: Reorganização da densidade de carga após a formação do ânion radical. As setas esquematizam o dipolo local induzido nas cadeias laterais pelo elétron adicional. À direita: Reorganização da densidade de spin após a formação do ânion radical.

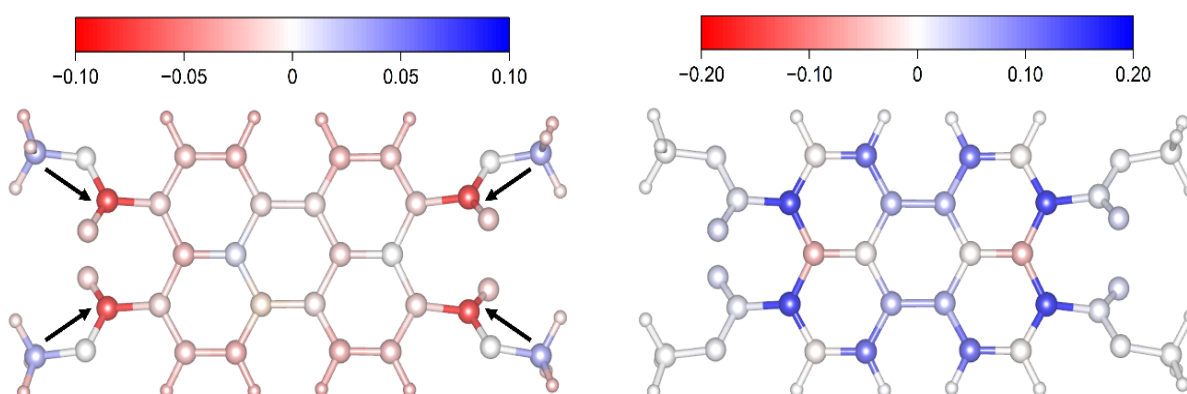


Figura 39. A esquerda está representada a densidade de carga após a formação do ânion radical. A direita a densidade de spin após a formação do ânion radical.

As cargas atômicas parciais para o PerLC neutro foram calculadas usando a teoria quântica de átomos em moléculas e projetadas na estrutura molecular. A estrutura de carbono do núcleo é quase completamente neutra (carga parcial  $< 0,05$  e, representada em branco); os átomos de oxigênio possuem cargas de  $-1,15$  ou  $-1,24$  e (representadas em vermelho); os carbonos conectados a dois átomos de oxigênio possuem  $+1,67$  e (representados em azul profundo); e o carbono terminante possui  $+0,52$  e (representado em azul claro).

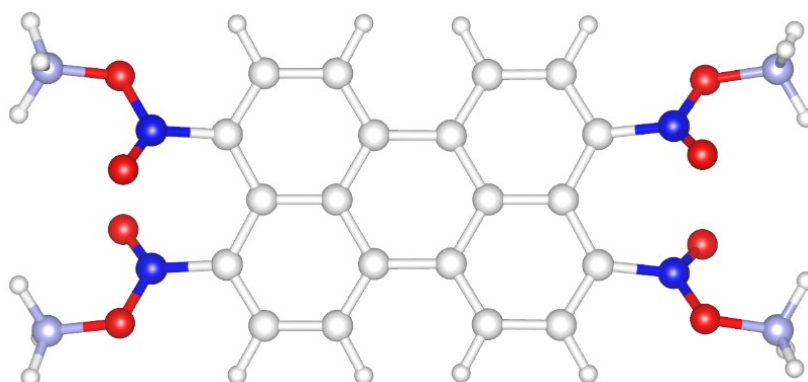


Figura 40. Distribuição das cargas atômicas parciais para o PerLC neutro

Os orbitais moleculares relevantes para o transporte de carga em geral, ou seja, o HOMO e o LUMO do PerLC em seu estado neutro, estão mostrados na Figura 41. O HOMO do diânion é calculado como não ligado (ver Tabela 2, terceira coluna, fornecendo energias HOMO para quatro estados de carga diferentes), o que indica a incapacidade do PerLC de acomodar dois elétrons suplementares e a instabilidade resultante do PerLC em seu estado dianiônico. O custo energético das transições de carga para o ânion radical e dianion foi calculado e também está mostrado na Tabela 1, segunda coluna. Os valores representam a mudança total de energia através da transição; valores negativos indicam reações liberando energia, e valores positivos indicam reações que exigem ganho de energia. Portanto, esses resultados também sustentam o fato de que o PerLC só pode aceitar um elétron suplementar. O HOMO positivo do dianion (um ânion com carga líquida de  $-2e - X^{-2}$ ) indica que o último elétron não está ligado, o que também é refletido no custo de energia de 1,19 eV para formar o dianion. A formação de espécies positivamente carregadas também requer entrada significativa de energia, mas elas são, no entanto, estáveis. Investigamos a formação do radical cation e dication (um cátion com carga líquida  $+2e - X^{+2}$ ) do PerLC e descobrimos que, embora estáveis, ambas as espécies requerem energia significativa para se formar. Em resumo, esses resultados apoiam um mecanismo de condução baseado na redução eletroquímica única do PerLC, onde a transferência de carga ocorre dentro das colunas de PerLC, entre os núcleos aromáticos policíclicos de moléculas adjacentes.

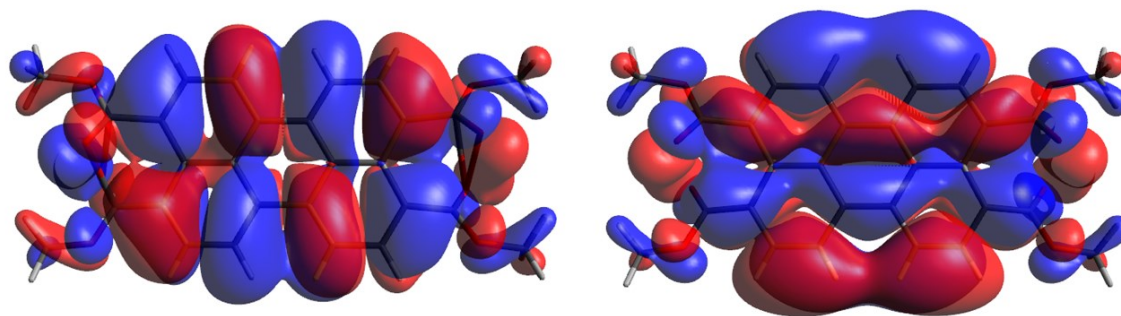


Figura 41. Isosuperfícies do HOMO (esquerda) e LUMO (direita) do PerLC, desenhadas com um valor iso de 0,005.

Tabela 2. Transferência de carga (a) da molécula neutra para o ânion radical, (b) do ânion radical para o dianion, (c) da molécula neutra para o cation radical e (d) do cation radical para o dicátion. O primeiro número entre colchetes indica a carga; o segundo número indica a multiplicidade de spin (igual a  $2S+1$ ).

Transição	$\Delta E$ (eV)	HOMO (eV)
<b>(a)</b> (0,1) $\rightarrow$ (-1,2)	-1.78	-2.27
<b>(b)</b> (-1,2) $\rightarrow$ (-2,1)	+1.19	+0.61
<b>(c)</b> (0,1) $\rightarrow$ (+1,2)	+7.04	-10.99
<b>(d)</b> (1,2) $\rightarrow$ (+2,1)	+10.62	-15.46

## 5 CONCLUSÕES

Em conclusão, este estudo demonstrou que o PerLC dopado com QDs ( $\text{ZnO@SiO}_2$ ) mostrou-se um material funcional para produção de dispositivos de armazenamento de memória, com capacidade de alterar a resistivo interna após a aplicação de uma tensão externa, apresentando também, alto grau de reprodutibilidade. Os estudos EIS revelaram os parâmetros elétricos que podem ser usados como marcadores do efeito de RS, e que podem ser monitorados e controlados externamente. Os dispositivos apresentaram razão de uma ordem de grandeza entre os estados HRS e LRS, que se preservou ao longo de 50 ciclos. Tanto o efeito chaveamento de resistivo quanto a capacidade de memória dos dispositivos se preservaram ao longo de mais de um ano. Confirmamos experimentalmente, que os dispositivos podem ser usados para realizar as operações lógicas básicas de escrever-ler-apagar-ler, fundamentais para a construção de um dispositivo de armazenamento e processamento. Os cálculos DFT também proporcionaram insights sobre o mecanismo de condução, baseado na redução eletroquímica do PerLC, onde as transferências de cargas ocorrem dentro das colunas, e são baseadas na redução reversível das moléculas. Nosso estudo representa a primeira observação do efeito RS para um cristal líquido colunar à base de perileno, com efeito de memória, o que abre novos caminhos para a aplicação de CL em dispositivos eletrônicos orgânicos.

Perspectivas futuras para este trabalho incluem uma investigação mais aprofundada do mecanismo de condução, com foco particular na compreensão do processo chaveamento. Para melhor compreender as interações intermoleculares entre os quantum dots e o PerLC, serão realizados estudos de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) em estado sólido. Em um primeiro momento será realizada a análise dos quantum dots usando RMN de  $^{29}\text{Si}$ , a fim de obter uma caracterização mais completa dos mesmos. Em seguida, serão realizadas análises tanto de  $^1\text{H}$  como de  $^{13}\text{C}$  do composto PerLC e dos quantum dots e nas concentrações de (10, 20, 30 e 40%). Com essas análises espera-se obter uma maior compreensão dos efeitos observados a nível molecular. Esses estudos estão sendo conduzidos em colaboração com o grupo do Professor Robert Graf, no Instituto Max Planck, na Alemanha. Estamos confiantes de que essa abordagem colaborativa nos permitirá avançar significativamente na compreensão e no desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de memória baseados em PerLC dopada com QDs.



## REFERÊNCIAS

- [1] G. Dearnaley, A. M. Stoneham, and D. V. Morgan, "Electrical phenomena in amorphous oxide films," *Reports Prog. Phys.*, vol. 33, no. 3, pp. 1129–1191, 1970, doi: 10.1088/0034-4885/33/3/306.
- [2] E. Carlos, R. Branquinho, R. Martins, A. Kiazadeh, and E. Fortunato, "Recent Progress in Solution-Based Metal Oxide Resistive Switching Devices," *Adv. Mater.*, vol. 33, no. 7, p. 2004328, Feb. 2021, doi: 10.1002/adma.202004328.
- [3] S. Kim, S. Jung, M.-H. Kim, S. Cho, and B.-G. Park, "Resistive switching characteristics of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based resistive-switching random-access memory cell with tunnel barrier for high density integration and low-power applications," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 21, p. 212106, May 2015, doi: 10.1063/1.4921926.
- [4] P. Němec, J. Příklad, V. Nazabal, and M. Frumar, "Optical characteristics of pulsed laser deposited Ge–Sb–Te thin films studied by spectroscopic ellipsometry," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 7, p. 073520, Apr. 2011, doi: 10.1063/1.3569865.
- [5] M. H. Boratto, R. A. Ramos, M. Congiu, C. F. O. Graeff, and L. V. A. Scalvi, "Memristive behavior of the SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> interface deposited by sol–gel," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 410, no. March, pp. 278–281, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.03.132.
- [6] Z. X. Lim and K. Y. Cheong, "Nonvolatile Memory Device Based on Bipolar and Unipolar Resistive Switching in Bio-Organic Aloe Polysaccharides Thin Film," *Adv. Mater. Technol.*, vol. 3, no. 5, p. 1800007, May 2018, doi: 10.1002/admt.201800007.
- [7] H. Patil *et al.*, "Stable and Multilevel Data Storage Resistive Switching of Organic Bulk Heterojunction," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 2, p. 359, Feb. 2021, doi: 10.3390/nano11020359.
- [8] K. Y. Cheong, I. A. Tayeb, F. Zhao, and J. M. Abdullah, "Review on resistive switching mechanisms of bio-organic thin film for non-volatile memory application," *Nanotechnol. Rev.*, vol. 10, no. 1, pp. 680–709, Jul. 2021, doi: 10.1515/ntrev-2021-0047.
- [9] E. J. Yoo, M. Lyu, J. Yun, C. J. Kang, Y. J. Choi, and L. Wang, "Resistive Switching Behavior in Organic – Inorganic Hybrid CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pb<sub>1-x</sub>Cl<sub>x</sub> Perovskite for Resistive Random Access Memory Devices," pp. 6170–6175, 2015, doi: 10.1002/adma.201502889.
- [10] T. W. Hickmott, "Low-frequency negative resistance in thin anodic oxide films," *J. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 9, pp. 2669–2682, 1962, doi: 10.1063/1.1702530.
- [11] W. R. Hiatt and T. W. Hickmott, "BISTABLE SWITCHING IN NIOBIUM OXIDE DIODES," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 6, no. 6, pp. 106–108, Mar. 1965, doi: 10.1063/1.1754187.
- [12] J. F. Gibbons and W. E. Beadle, "Switching properties of thin NiO films," *Solid. State. Electron.*, vol. 7, no. 11, pp. 785–790, Nov. 1964, doi: 10.1016/0038-1101(64)90131-5.
- [13] A. You, M. A. Y. Be, and I. In, "Electric-pulse-induced reversible resistance change effect in magnetoresistive films," vol. 2749, no. May 2000, pp. 1–4, 2004.
- [14] A. Beck, J. G. Bednorz, C. Gerber, C. Rossel, and D. Widmer, "Reproducible switching effect in thin oxide films for memory applications," *Appl. Phys. Lett.*,

- vol. 77, no. 1, pp. 139–141, Jul. 2000, doi: 10.1063/1.126902.
- [15] L. Chua, “Memristor-The missing circuit element,” *IEEE Trans. Circuit Theory*, vol. 18, no. 5, pp. 507–519, 1971, doi: 10.1109/TCT.1971.1083337.
- [16] D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, and R. S. Williams, “The missing memristor found,” *Nature*, vol. 453, no. 7191, pp. 80–83, 2008, doi: 10.1038/nature06932.
- [17] F. Pan, C. Chen, Z. Wang, Y. Yang, J. Yang, and F. Zeng, “Nonvolatile resistive switching memories-characteristics, mechanisms and challenges,” *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 20, pp. 1–15, 2010, doi: 10.1016/S1002-0071(12)60001-X.
- [18] R. WASER and M. AONO, “Nanoionics-based resistive switching memories,” in *Nanoscience and Technology*, Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK, 2009, pp. 158–165. doi: 10.1142/9789814287005\_0016.
- [19] S. Kumar *et al.*, “Conduction Channel Formation and Dissolution Due to Oxygen Thermophoresis/ Diffusion in Hafnium Oxide Memristors,” *ACS Nano*, vol. 10, p. 11205–11210 Article, 2016, doi: 10.1021/acs.nano.6b06275.
- [20] W. Kim *et al.*, “Electroforming-Free Bipolar Resistive Switching in GeSe Thin Films with a Ti-Containing Electrode,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 42, pp. 38910–38920, 2019, doi: 10.1021/acsami.9b10891.
- [21] F. C. Chiu, “Conduction mechanisms in resistance switching memory devices using transparent boron doped zinc oxide films,” *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 11, pp. 7339–7348, 2014, doi: 10.3390/ma7117339.
- [22] A. You, M. A. Y. Be, and I. In, “Reproducible switching effect in thin oxide films for memory applications,” vol. 139, no. May 2000, pp. 1–4, 2015.
- [23] J. J. Yang, M. D. Pickett, X. Li, D. A. A. Ohlberg, D. R. Stewart, and R. S. Williams, “Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 7, pp. 429–433, Jul. 2008, doi: 10.1038/nnano.2008.160.
- [24] S. Gaba, P. Knag, Z. Zhang, and W. Lu, “Memristive devices for stochastic computing,” in *2014 IEEE International Symposium on Circuits and Systems (ISCAS)*, IEEE, Jun. 2014, pp. 2592–2595. doi: 10.1109/ISCAS.2014.6865703.
- [25] J. J. Yang, D. B. Strukov, and D. R. Stewart, “Memristive devices for computing,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 1, pp. 13–24, Jan. 2013, doi: 10.1038/nnano.2012.240.
- [26] J. Borghetti, G. S. Snider, P. J. Kuekes, J. J. Yang, D. R. Stewart, and R. S. Williams, “‘Memristive’ switches enable ‘stateful’ logic operations via material implication,” *Nature*, vol. 464, no. 7290, pp. 873–876, Apr. 2010, doi: 10.1038/nature08940.
- [27] J. Borghetti, G. S. Snider, P. J. Kuekes, J. J. Yang, D. R. Stewart, and R. S. Williams, “Memristive switches enable stateful logic operations via material implication,” *Nature*, vol. 464, no. 7290, pp. 873–876, 2010, doi: 10.1038/nature08940.
- [28] Z. Wang *et al.*, “Resistive switching materials for information processing,” *Nat. Rev. Mater.*, vol. 5, no. 3, pp. 173–195, Mar. 2020, doi: 10.1038/s41578-019-0159-3.
- [29] L. B. Avila *et al.*, “Resistive switching in electrodeposited Prussian blue layers,” *Materials (Basel)*, vol. 13, no. 24, pp. 1–11, 2020, doi: 10.3390/ma13245618.

- [30] L. B. Avila, P. C. Serrano Arambulo, A. Dantas, E. E. Cuevas-Arizaca, D. Kumar, and C. K. Müller, "Study on the Electrical Conduction Mechanism of Unipolar Resistive Switching Prussian White Thin Films," *Nanomaterials*, vol. 12, no. 16, p. 2881, Aug. 2022, doi: 10.3390/nano12162881.
- [31] F. L. Faita *et al.*, "Abnormal resistive switching in electrodeposited Prussian White thin films," *J. Alloys Compd.*, vol. 896, p. 162971, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.162971.
- [32] T. Kurosawa, Y.-C. Lai, T. Higashihara, M. Ueda, C.-L. Liu, and W.-C. Chen, "Tuning the Electrical Memory Characteristics from Volatile to Nonvolatile by Perylene Imide Composition in Random Copolyimides," *Macromolecules*, vol. 45, no. 11, pp. 4556–4563, Jun. 2012, doi: 10.1021/ma300732m.
- [33] Q. U. Khan, N. Begum, K. Khan, M. Rauf, and Y. Zhan, "Novel Porphyrin–Perylene diimide for ultrafast high-performance resistive memory devices," *Org. Electron.*, vol. 103, no. November 2021, p. 106453, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.orgel.2022.106453.
- [34] A. SD, H. Battula, P. K. R. Boppidi, S. Kundu, C. Chakraborty, and S. Jayanty, "Photophysical, electrochemical and flexible organic resistive switching memory device application of a small molecule: 7,7-bis(hydroxyethylpiperazino) dicyanoquinodimethane," *Org. Electron.*, vol. 76, no. July 2019, p. 105457, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.orgel.2019.105457.
- [35] W. Li *et al.*, "High On/Off Ratio Organic Resistive Switching Memory Based on Carbazolyl Dicyanobenzene and a Polymer Composite," *J. Phys. Chem. C*, vol. 126, no. 30, pp. 12897–12905, Aug. 2022, doi: 10.1021/acs.jpcc.2c03641.
- [36] Z. Li *et al.*, "Synthesis, Characterization, Supramolecular Self-Assembly, and Organic Resistive Memory Applications of BODIPY Derivatives," *ACS Mater. Lett.*, vol. 5, no. 3, pp. 909–919, 2023, doi: 10.1021/acsmaterialslett.2c01174.
- [37] B. Sun, J. H. L. Ngai, G. Zhou, Y. Zhou, and Y. Li, "Voltage-Controlled Conversion from CDS to MDS in an Azobenzene-Based Organic Memristor for Information Storage and Logic Operations," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 14, no. 36, pp. 41304–41315, Sep. 2022, doi: 10.1021/acsam.2c12850.
- [38] R. K. Gupta, D. Das, M. Gupta, S. K. Pal, P. K. Iyer, and A. S. Achalkumar, "Electroluminescent room temperature columnar liquid crystals based on bay-annulated perylene tetraesters," *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, no. 7, pp. 1767–1781, 2017, doi: 10.1039/C6TC04166C.
- [39] J. Vollbrecht *et al.*, "Liquid crystalline dithienothiophene derivatives for organic electronics," *Org. Electron.*, vol. 61, pp. 266–275, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.orgel.2018.06.002.
- [40] A. K. Srivastava, W. Zhang, J. Schneider, A. L. Rogach, V. G. Chigrinov, and H. Kwok, "Photoaligned Nanorod Enhancement Films with Polarized Emission for Liquid-Crystal-Display Applications," *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 33, pp. 1–6, Sep. 2017, doi: 10.1002/adma.201701091.
- [41] G. Zhang *et al.*, "High-Performance Ternary Organic Solar Cell Enabled by a Thick Active Layer Containing a Liquid Crystalline Small Molecule Donor," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 6, pp. 2387–2395, Feb. 2017, doi: 10.1021/jacs.6b11991.
- [42] R. Uttam, A. Khare, S. Kumar, and R. Dhar, "Dispersion of thiol capped AuNPs in rufigallol derivative discotic liquid crystal-Enhanced one dimensional electrical conductivity," *Liq. Cryst.*, vol. 49, no. 4, pp. 523–542, Mar. 2022, doi: 10.1080/02678292.2021.1983047.



- [43] R. K. Gupta and A. A. Sudhakar, "Perylene-Based Liquid Crystals as Materials for Organic Electronics Applications," *Langmuir*, vol. 35, no. 7, pp. 2455–2479, Feb. 2019, doi: 10.1021/acs.langmuir.8b01081.
- [44] A. V. Gorbunov *et al.*, "Switchable Charge Injection Barrier in an Organic Supramolecular Semiconductor," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 24, pp. 15535–15542, Jun. 2016, doi: 10.1021/acsami.6b02988.
- [45] A. V. Gorbunov *et al.*, "Ferroelectric self-assembled molecular materials showing both rectifying and switchable conductivity," *Sci. Adv.*, vol. 3, no. 9, pp. 1–8, Sep. 2017, doi: 10.1126/sciadv.1701017.
- [46] N. M. Casellas *et al.*, "Resistive switching in an organic supramolecular semiconducting ferroelectric," *Chem. Commun.*, vol. 55, no. 60, pp. 8828–8831, 2019, doi: 10.1039/C9CC02466B.
- [47] R. Sasi, K. B. Jinesh, and S. J. Devaki, "Anisotropic Phase Formation Induced Enhancement of Resistive Switching in Bio-based Imidazolium Ionic Liquid Crystals.," *ChemistrySelect*, vol. 2, no. 1, pp. 315–319, Jan. 2017, doi: 10.1002/slct.201601715.
- [48] Ž. Kos and J. Dunkel, "Nematic bits and universal logic gates," *Sci. Adv.*, vol. 8, no. 33, pp. 1–11, Aug. 2022, doi: 10.1126/sciadv.abp8371.
- [49] H. Inokuchi, "The discovery of organic semiconductors. Its light and shadow," *Org. Electron.*, vol. 7, no. 2, pp. 62–76, Apr. 2006, doi: 10.1016/j.orgel.2005.12.007.
- [50] C. K. Chiang *et al.*, "Synthesis of highly conducting films of derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 100, no. 3, pp. 1013–1015, Feb. 1978, doi: 10.1021/ja00471a081.
- [51] R. Go, "Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol – gel and commercial TiO<sub>2</sub>: a comparative study," pp. 1–7, 2012, doi: 10.1007/s10971-011-2582-9.
- [52] Q. Li, Ed., *Liquid Crystals Beyond Displays*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2012. doi: 10.1002/9781118259993.
- [53] "Liquid crystals of disc-like molecules."
- [54] T. Wöhrle *et al.*, "Discotic Liquid Crystals," *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 3, pp. 1139–1241, Feb. 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00190.
- [55] M. Kumar, S. Varshney, and S. Kumar, "Emerging nanoscience with discotic liquid crystals," *Polym. J.*, vol. 4, Sep. 2020, doi: 10.1038/s41428-020-00414-6.
- [56] R. C. G. Naber, K. Asadi, P. W. M. Blom, D. M. de Leeuw, and B. de Boer, "Organic Nonvolatile Memory Devices Based on Ferroelectricity," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 9, pp. 933–945, Mar. 2010, doi: 10.1002/adma.200900759.
- [57] G. Casula *et al.*, "Air-stable, non-volatile resistive memory based on hybrid organic/inorganic nanocomposites," *Org. Electron.*, vol. 18, pp. 17–23, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.orgel.2015.01.001.
- [58] D. Prime and S. Paul, "Overview of organic memory devices," *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 367, no. 1905, pp. 4141–4157, Oct. 2009, doi: 10.1098/rsta.2009.0165.
- [59] T. Sekitani *et al.*, "Organic Nonvolatile Memory Transistors for Flexible Sensor Arrays," *Science (80-. )*, vol. 326, no. 5959, pp. 1516–1519, Dec. 2009, doi: 10.1126/science.1179963.

- [60] Z. Wang, F. Zeng, J. Yang, C. Chen, and F. Pan, "Resistive Switching Induced by Metallic Filaments Formation through Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate)," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 1, pp. 447–453, Jan. 2012, doi: 10.1021/am201518v.
- [61] S. Sergeev, W. Pisula, and Y. H. Geerts, "Discotic liquid crystals: a new generation of organic semiconductors," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 36, no. 12, p. 1902, 2007, doi: 10.1039/b417320c.
- [62] M. O'Neill and S. M. Kelly, "Ordered Materials for Organic Electronics and Photonics," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 5, pp. 566–584, Feb. 2011, doi: 10.1002/adma.201002884.
- [63] E. Westphal, I. H. Bechtold, and H. Gallardo, "Synthesis and Optical/Thermal Behavior of New Azo Photoisomerizable Discotic Liquid Crystals," *Macromolecules*, vol. 43, no. 3, pp. 1319–1328, Feb. 2010, doi: 10.1021/ma902460c.
- [64] J. Eccher, G. C. Faria, H. Bock, H. von Seggern, and I. H. Bechtold, "Order Induced Charge Carrier Mobility Enhancement in Columnar Liquid Crystal Diodes," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 22, pp. 11935–11943, Nov. 2013, doi: 10.1021/am403681q.
- [65] R. J. Bushby and N. Boden, "Responses of Discotic Liquid Crystals to Mechanical, Magnetic, and Electrical Fields," in *Handbook of Liquid Crystals*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014, pp. 1–33. doi: 10.1002/9783527671403.hlc048.
- [66] W. Zhang, H. Komatsu, S. Maruyama, K. Kaminaga, and Y. Matsumoto, "Ionic Liquid Crystal Thin Film as Switching Layer in Nonvolatile Resistive Memory," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Nov. 2023, doi: 10.1021/acsami.3c13980.
- [67] H. Biederman, "Metal-insulator-metal sandwich structures with anomalous properties," *Vacuum*, vol. 26, no. 12, pp. 513–523, 1976, doi: 10.1016/S0042-207X(76)81130-X.
- [68] D. Panda and T. Tseng, "Perovskite Oxides as Resistive Switching Memories: A Review," *Ferroelectrics*, vol. 471, no. 1, pp. 23–64, Oct. 2014, doi: 10.1080/00150193.2014.922389.
- [69] H.-D. Kim *et al.*, "Large resistive-switching phenomena observed in Ag/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Al memory cells," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 25, no. 6, p. 065002, Jun. 2010, doi: 10.1088/0268-1242/25/6/065002.
- [70] H.-D. Kim, H. An, E. B. Lee, and T. G. Kim, "Stable Bipolar Resistive Switching Characteristics and Resistive Switching Mechanisms Observed in Aluminum Nitride-based ReRAM Devices," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 58, no. 10, pp. 3566–3573, Oct. 2011, doi: 10.1109/TED.2011.2162518.
- [71] I. Valov and M. N. Kozicki, "Cation-based resistance change memory," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 46, no. 7, p. 074005, Feb. 2013, doi: 10.1088/0022-3727/46/7/074005.
- [72] B. Cho, S. Song, Y. Ji, T. Kim, and T. Lee, "Organic Resistive Memory Devices: Performance Enhancement, Integration, and Advanced Architectures," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 15, pp. 2806–2829, Aug. 2011, doi: 10.1002/adfm.201100686.
- [73] M. Maestro-Izquierdo, M. B. Gonzalez, F. Jimenez-Molinos, E. Moreno, J. B. Roldan, and F. Campabadal, "Unipolar resistive switching behavior in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HfO<sub>2</sub> multilayer dielectric stacks: fabrication, characterization and simulation," *Nanotechnology*, vol. 31, no. 13, p. 135202, Mar. 2020, doi: 10.1088/1361-

- 6528/ab5f9a.
- [74] G. Ma *et al.*, “Ultra-high ON/OFF ratio and multi-storage on NiO resistive switching device,” *J. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 1, pp. 238–246, 2017, doi: 10.1007/s10853-016-0326-5.
- [75] P. Jančovič, B. Hudec, E. Dobročka, J. Dérer, J. Fedor, and K. Fröhlich, “Resistive switching in HfO<sub>2</sub> -based atomic layer deposition grown metal-insulator-metal structures,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 312, pp. 112–116, 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.05.018.
- [76] D. S. Kim *et al.*, “Electrochemically Assembled Cu<sub>2</sub>O Nanoparticles Using Crystallographically Anisotropic Functional Metal Ions and Highly Expeditious Resistive Switching via Nanoparticle Coarsening,” *ACS Nano*, vol. 13, no. 5, pp. 5987–5998, 2019, doi: 10.1021/acsnano.9b02108.
- [77] F. Pan, S. Gao, C. Chen, C. Song, and F. Zeng, “Recent progress in resistive random access memories: Materials, switching mechanisms, and performance,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 83, no. 1, pp. 1–59, 2014, doi: 10.1016/j.mser.2014.06.002.
- [78] J. S. Lee, S. Lee, and T. W. Noh, “Resistive switching phenomena: A review of statistical physics approaches,” *Appl. Phys. Rev.*, vol. 2, no. 3, p. 031303, Sep. 2015, doi: 10.1063/1.4929512.
- [79] S. Kim *et al.*, “Effect of Scaling WO<sub>x</sub> -Based RRAMs on Their Resistive Switching Characteristics,” vol. 32, no. 5, pp. 671–673, 2011.
- [80] A. You, M. A. Y. Be, and I. In, “Improvement of reproducible resistance switching in polycrystalline tungsten oxide films by in situ oxygen annealing,” vol. 072103, no. February 2010, pp. 1–4, 2011, doi: 10.1063/1.3300637.
- [81] S. Park, K. Cho, J. Jung, and S. Kim, “Annealing Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Tunnel Barriers in HfO<sub>2</sub> - Based ReRAM Devices on Nonlinear Resistive Switching Characteristics,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 15, no. 10, pp. 7569–7572, Oct. 2015, doi: 10.1166/jnn.2015.11138.
- [82] B. Govoreanu *et al.*, “10×10nm<sup>2</sup> Hf/HfO<sub>x</sub> crossbar resistive RAM with excellent performance, reliability and low-energy operation,” in *2011 International Electron Devices Meeting*, IEEE, Dec. 2011, pp. 31.6.1-31.6.4. doi: 10.1109/IEDM.2011.6131652.
- [83] Y. Li *et al.*, “Conductance Quantization in Resistive Random Access Memory,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 10, no. 1, p. 420, Dec. 2015, doi: 10.1186/s11671-015-1118-6.
- [84] M.-J. Lee *et al.*, “A fast, high-endurance and scalable non-volatile memory device made from asymmetric Ta<sub>2</sub>O<sub>5-x</sub>/TaO<sub>2-x</sub> bilayer structures,” *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 8, pp. 625–630, Aug. 2011, doi: 10.1038/nmat3070.
- [85] A. C. Torrezan, J. P. Strachan, G. Medeiros-Ribeiro, and R. S. Williams, “Sub-nanosecond switching of a tantalum oxide memristor,” *Nanotechnology*, vol. 22, no. 48, p. 485203, Dec. 2011, doi: 10.1088/0957-4484/22/48/485203.
- [86] S. Balatti, S. Ambrogio, and D. Ielmini, “Normally-off Logic Based on Resistive Switches — Part I: Logic Gates,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 62, no. 6, pp. 1831–1838, 2015.
- [87] J. Eccher, A. C. B. Almeida, T. Cazati, H. von Seggern, H. Bock, and I. H. Bechtold, “Triplet exciplex electroluminescence from two columnar liquid crystal

- perylene derivatives,” *J. Lumin.*, vol. 180, pp. 31–37, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.jlumin.2016.08.012.
- [88] P. D. E. P. E. M. Larissa Gomes França, “Dissertação submetida ao Programa de Pós- graduação em Aquicultura da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Aquicultura.,” pp. 1–104, 2018.
- [89] B. R. Kaafarani, “Discotic Liquid Crystals for Opto-Electronic Applications † ‡,” *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 3, pp. 378–396, Feb. 2011, doi: 10.1021/cm102117c.
- [90] Zhiping Luo, *A Practical Guide to Transmission Electron Microscopy: Fundamentals*.
- [91] A. J. Bard, L. R. Faulkner, E. Swain, and C. Robey, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. 2001.
- [92] B. Champagne, M. S. Deleuze, F. De Proft, and T. Leyssens, “Theoretical chemistry in Belgium,” *Theor. Chem. Acc.*, vol. 132, no. 7, p. 1372, Jul. 2013, doi: 10.1007/s00214-013-1372-6.
- [93] N. Kerru, L. Gummidi, S. V. H. S. Bhaskaruni, S. N. Maddila, P. Singh, and S. B. Jonnalagadda, “A comparison between observed and DFT calculations on structure of 5-(4-chlorophenyl)-2-amino-1,3,4-thiadiazole,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, p. 19280, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-55793-5.
- [94] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138, Nov. 1965, doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [95] S. Lany and A. Zunger, “Assessment of correction methods for the band-gap problem and for finite-size effects in supercell defect calculations: Case studies for ZnO and GaAs,” *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 23, p. 235104, Dec. 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.78.235104.
- [96] J.-D. Chai and M. Head-Gordon, “Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, no. 44, p. 6615, 2008, doi: 10.1039/b810189b.
- [97] G. A. DiLabio and A. Otero-de-la-Roza, “Noncovalent Interactions in Density-Functional Theory,” *Rev. Comput. Chem.*, vol. 29, no. December, pp. 1–97, May 2014, doi: 10.1002/9781119148739.ch1.
- [98] T. Vikramaditya and S.-T. Lin, “Assessing the role of Hartree-Fock exchange, correlation energy and long range corrections in evaluating ionization potential, and electron affinity in density functional theory,” *J. Comput. Chem.*, vol. 38, no. 21, pp. 1844–1852, Jun. 2017, doi: 10.1002/jcc.24828.
- [99] U. Salzner and A. Aydin, “Improved Prediction of Properties of  $\pi$ -Conjugated Oligomers with Range-Separated Hybrid Density Functionals,” *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 7, no. 8, pp. 2568–2583, Aug. 2011, doi: 10.1021/ct2003447.
- [100] R. López, “Capillary surfaces with free boundary in a wedge,” *Adv. Math. (N. Y.)*, vol. 262, pp. 476–483, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.aim.2014.05.019.
- [101] T. Lu and F. Chen, “Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer,” *J. Comput. Chem.*, vol. 33, no. 5, pp. 580–592, Feb. 2012, doi: 10.1002/jcc.22885.
- [102] K. Momma and F. Izumi, “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 44, no. 6, pp. 1272–1276, Dec. 2011, doi: 10.1107/S0021889811038970.
- [103] S. Kumar, “Discotic liquid crystal-nanoparticle hybrid systems,” *NPG Asia Mater.*, vol. 6, no. 1, pp. e82–e82, Jan. 2014, doi: 10.1038/am.2013.75.
- [104] B. A. Belyaev and N. A. Drokin, “Impedance spectroscopy investigation of electrophysical characteristics of the electrode-liquid crystal interface,” *Phys.*

- Solid State*, vol. 57, no. 1, pp. 181–187, Jan. 2015, doi: 10.1134/S1063783415010060.
- [105] Y.-K. Cho and S. Granick, “A surface forces platform for dielectric measurements,” *J. Chem. Phys.*, vol. 119, no. 1, pp. 547–554, Jul. 2003, doi: 10.1063/1.1568931.
- [106] M. Urbanski and J. P. F. Lagerwall, “Nanoparticles dispersed in liquid crystals: impact on conductivity, low-frequency relaxation and electro-optical performance,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, no. 16, pp. 3485–3491, 2016, doi: 10.1039/C6TC00659K.
- [107] S. Kumar, “Discotic liquid crystal-nanoparticle hybrid systems,” *NPG Asia Mater.*, vol. 6, no. 1, pp. e82–e82, Jan. 2014, doi: 10.1038/am.2013.75.
- [108] N. Yadav, S. Kumar, and R. Dhar, “Cadmium selenide quantum dots for the amelioration of the properties of a room temperature discotic liquid crystalline material,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 96, pp. 78823–78832, 2015, doi: 10.1039/C5RA17401E.
- [109] L. A. Holt, R. J. Bushby, S. D. Evans, A. Burgess, and G. Seeley, “A 106-fold enhancement in the conductivity of a discotic liquid crystal doped with only 1% (w/w) gold nanoparticles,” *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 6, p. 063712, Mar. 2008, doi: 10.1063/1.2885722.
- [110] A. Gowda and S. Kumar, “Recent Advances in Discotic Liquid Crystal-Assisted Nanoparticles,” *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 3, p. 382, Mar. 2018, doi: 10.3390/ma11030382.
- [111] Z. Seidalilir, E. Soheyli, M. Sabaeian, and R. Sahraei, “Enhanced electrochemical and electro-optical properties of nematic liquid crystal doped with Ni:ZnCdS/ZnS core/shell quantum dots,” *J. Mol. Liq.*, vol. 320, p. 114373, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.114373.
- [112] B. Sun, M. Xiao, G. Zhou, Z. Ren, Y. N. Zhou, and Y. A. Wu, “Non-zero-crossing current-voltage hysteresis behavior in memristive system,” *Mater. Today Adv.*, vol. 6, p. 100056, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.mtadv.2020.100056.
- [113] B. Sun *et al.*, “A Unified Capacitive-Coupled Memristive Model for the Nonpinched Current–Voltage Hysteresis Loop,” *Nano Lett.*, vol. 19, no. 9, pp. 6461–6465, Sep. 2019, doi: 10.1021/acs.nanolett.9b02683.
- [114] S. T. Gurme *et al.*, “An Organic Bipolar Resistive Switching Memory Device Based on Natural Melanin Synthesized From *Aeromonas* sp. SNS,” *Phys. status solidi*, vol. 215, no. 24, pp. 1–9, Dec. 2018, doi: 10.1002/pssa.201800550.
- [115] A. R. Patil *et al.*, “Sprayed FeWO<sub>4</sub> thin film-based memristive device with negative differential resistance effect for non-volatile memory and synaptic learning applications,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 642, pp. 540–553, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.jcis.2023.03.189.
- [116] J. Eccher, A. C. B. Almeida, T. Cazati, H. von Seggern, H. Bock, and I. H. Bechtold, “Triplet exciplex electroluminescence from two columnar liquid crystal perylene derivatives,” *J. Lumin.*, vol. 180, pp. 31–37, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.jlumin.2016.08.012.
- [117] F. Chiu, “A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films,” *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2014, p. 18, 2014.
- [118] S. Gao, X. Yi, J. Shang, G. Liu, and R.-W. Li, “Organic and hybrid resistive

- switching materials and devices,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 48, no. 6, pp. 1531–1565, 2019, doi: 10.1039/C8CS00614H.
- [119] E. J. Yoo, M. Lyu, J.-H. Yun, C. J. Kang, Y. J. Choi, and L. Wang, “Resistive Switching Behavior in Organic-Inorganic Hybrid  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  Perovskite for Resistive Random Access Memory Devices,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 40, pp. 6170–6175, Oct. 2015, doi: 10.1002/adma.201502889.
- [120] X. Zhao, H. Xu, Z. Wang, Y. Lin, and Y. Liu, “Memristors with organic-inorganic halide perovskites,” *InfoMat*, no. April, p. inf2.12012, May 2019, doi: 10.1002/inf2.12012.