

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Alessandra Ames

**Dispositivos de Memória em Heteroestruturas
2D de MoSe₂ sobre Clinocloro**

São Carlos - SP

2024

Alessandra Ames

**Dispositivos de Memória em Heteroestruturas 2D de
MoSe₂ sobre Clinocloro**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientação Prof. Dr. Marcio Daldin Teodoro
Co-orientação Dr. Alisson Ronieri Cadore

São Carlos - SP

2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

Relatório de Defesa de Dissertação

Candidata: Alessandra Ames

Aos 29/08/2024, às 14:00, realizou-se na Universidade Federal de São Carlos, nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Física, a defesa de dissertação de mestrado sob o título: Dispositivos de Memória em Heteroestruturas 2D de MoSe2 sobre Clinocloro, apresentada pela candidata Alessandra Ames. Ao final dos trabalhos, a banca examinadora reuniu-se em sessão reservada para o julgamento, tendo os membros chegado ao seguinte resultado:

Participantes da Banca

Prof. Dr. Marcio Daldin Teodoro
Prof. Dr. Leonardo Cristiano Campos
Prof. Dr. Bárbara Luiza Teixeira Rosa

Função	Instituição
Presidente	UFSCar
Titular	UFMG
Titular	UNICAMP

Conceito	Resultado Final
A	<u>Aprovado</u>
A	
A	

Parecer da Comissão Julgadora*:

Encerrada a sessão reservada, o presidente informou ao público presente o resultado. Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada e, para constar, eu, Heloisa Helena Paganelli Meneghelli, representante do Programa de Pós-Graduação em Física, lavrei o presente relatório, assinado por mim e pelos membros da banca examinadora.

Documento assinado digitalmente
HELOISA HELENA PAGANELLI MENEGBELLI
Data: 11/10/2024 10:53:15-0300
verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Marcio Daldin Teodoro

Heloisa Helena Paganelli Meneghelli

Prof. Dr. Leonardo Cristiano Campos

Prof. Dr. Bárbara Luiza Teixeira Rosa

Certifico que a defesa realizou-se com a participação à distância do(s) membro(s) Leonardo Cristiano Campos, Bárbara Luiza Teixeira Rosa e, depois das arguições e deliberações realizadas, o(s) participante(s) à distância está(ão) de acordo com o conteúdo do parecer da banca examinadora e do relatório de defesa.

Documento assinado digitalmente
MARCIO DALDIN TEODORO
Data: 11/10/2024 10:34:10-0300
verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Marcio Daldin Teodoro

() Não houve alteração no título () Houve alteração no título. O novo título passa a ser:

Observações:

- a) Se o candidato for reprovado por algum dos membros, o preenchimento do parecer é obrigatório.
b) Para gozar dos direitos do título de Mestre ou Doutor em Física, o candidato ainda precisa ter sua dissertação ou tese homologada pelo Conselho de Pós-Graduação da UFSCar.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Alessandra Ames, realizada em 29/08/2024.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Marcio Daldin Teodoro (UFSCar)

Prof. Dr. Leonardo Cristiano Campos (UFMG)

Prof. Dr. Bárbara Luiza Teixeira Rosa (UNICAMP)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Física.

Dedico este trabalho a todos os apaixonados pela física, assim como eu.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer à todos aqueles que tornaram possível a execução desse trabalho.

Em específico agradeço aos meus orientadores Marcio Daldin Teodoro e Alisson Ronieri Cadore por todo o conhecimento compartilhado durante os dois anos que constituíram este mestrado. Suas instruções foram primordiais para que eu trilhasse esse caminho de pesquisa e chegasse aos resultados que temos hoje. Ainda, agradeço de forma especial por todo o apoio e compreensão nos momentos de dificuldade que ocorreram no meio do caminho.

Gostaria de agradecer também aqueles que participaram ativamente das etapas deste trabalho: Victor Lopez-Richard, cuja dedicação na modelagem teórica desse trabalho foi de suma importância, Raphaela de Oliveira e Ingrid D. Barcelos por todos os momentos de discussão e compartilhamento de informações.

Aos meus colegas de laboratório, Gabriel Albuquerque Dias Souza, Gabriel M. Jacobsen e Frederico B. de Sousa, por toda a ajuda em momentos de correria. Em específico ao Fred por contribuir grandemente na parte final do mestrado, e ao Gabriel Souza pela ajuda em todos os ajustes e parceria nas intermináveis horas de laboratório.

Ainda, agradeço à toda a minha família, meus pais Ronaldo e Sirlei e minha irmã Isabela por todo o apoio nessa trajetória, me consolando nos momentos difíceis e comemorando comigo as pequenas conquistas diárias. Sem o amor de vocês nada disso seria possível.

Aos meus amigos que, mesmo de longe, apoiaram cada passo dado. Em especial a Natália Silva de Souza, minha família em São Carlos, que cuidou de mim em momentos de necessidade, foi minha companhia em momentos felizes e participou e se alegrou com cada etapa vencida. À Camila Cavalini que, além de apoio e consolo diário, conhecimento e dicas partilhadas, pelas tardes de fofoca regadas à guloseimas e muito K-Pop que foram meu refúgio em meio ao caos da vida acadêmica.

Por fim, mas não menos importante, gostaria de agradecer às agências de fomento. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico (CNPq) por fornecer a bolsa de estudos e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) que financiou os equipamentos onde este trabalho foi desenvolvido (projetos 2014/07375, 2015/13771-0 e 2022/10340-2). Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) e ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), parte do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), uma organização privada sem fins lucrativos, supervisionada

pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI), pela preparação das amostras e caracterizações - LNNano/CNEPM (Propostas: 20233841, 20240216 e 20240039) e LAM (Propostas: 20231294 e 20240497) no LNLS/CNPEM, além de Marcelo R. Piton e Cilene Labre pela assistência experimental.

“Toda a obra de um homem, seja em literatura, música, pintura, arquitetura ou em qualquer outra coisa, é sempre um auto-retrato; e quanto mais ele se tentar esconder, mais o seu caráter se revelará, contra a sua vontade.”
(Samuel Butler)

Resumo

O estudo de materiais que apresentam características lamelares e que podem ser isolados em monocamadas torna-se cada vez mais relevante por apresentarem propriedades únicas que têm sido abrangentemente reportadas na literatura. Os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs), semicondutores presentes no grupo de materiais lamelares, levantam interesse para a fabricação de dispositivos através das chamadas heteroestruturas de van der Waals (vdWHs). Isso ocorre pela susceptibilidade das monocamadas de TMDs à defeitos locais, troca de carga com o substrato e rugosidade do mesmo, sendo geralmente encapsuladas por materiais isolantes e atômica e planas, como o nitreto de boro hexagonal (hBN). Devido aos fatores citados anteriormente, as emissões de fotoluminescência (PL), consideradas intensas nos TMDs, podem ser moduladas por fatores externos, como campos elétricos e magnéticos e propriedades específicas de alguns substratos. Considerando a necessidade de miniaturização dos dispositivos e a de expandir a lista de isolantes apropriados para as vdWHs, a qual é limitada, este trabalho visou caracterizar os efeitos do substrato de clinocloro, um filossilicato lamelar, nas respostas ópticas de um dispositivo contendo uma monocamada de disseleneto de molibdênio (MoSe_2) recoberto com uma camada de hBN. Para tal, foram realizados estudos optoeletrônicos em temperaturas criogênicas em função da aplicação de um campo elétrico externo e sob a alteração de variáveis como tempo de medida e potência de excitação da amostra. Emissões ópticas com características compatíveis para éxciton e trión foram observadas, e elas se mostraram fortemente moduladas pela alteração da voltagem aplicada. As curvas obtidas para os parâmetros de energia e intensidade de emissão em função da voltagem aplicada assumiram um comportamento de histerese estável no tempo, e independente de certos fatores como polarização e sentido inicial de campo elétrico aplicado. Ainda, medidas temporais revelaram a existência de transientes com diferentes escalas, os quais indicam efeitos de memória relacionados à dinâmicas de cargas e flutuação na população de portadores e na polarização do material. Em específico, os fenômenos observados estão diretamente relacionados com a presença do clinocloro, visto que tais respostas não foram encontradas para uma amostra contendo apenas um TMD encapsulado por cristais de hBN. Portanto, a partir dos resultados obtidos foi possível comprovar a existência dos chamados mem-emissores, isto é, dispositivos emissores de luz que apresentam efeitos de memória a estímulos externos, cuja existência foi recentemente proposta.

Palavras-chave: clinocloro, MoSe_2 , mem-emissor, efeito de memória.

Abstract

The study of materials that present lamellar characteristics and can be isolated in monolayers has become relevant due to their unique properties widely reported in the literature. The transition metal dichalcogenides (TMDs), semiconductors members of the lamellar materials' group, raise interest in the fabrication of devices through the so-called van der Waals heterostructures (vdWHs). This stems from the fact that TMD's monolayers are susceptible to local defects, charge exchange with the substrate, and substrate roughness, and are generally encapsulated by atomically-flat and insulating materials, such as hexagonal boron nitride (hBN). Due to the factors mentioned, the photoluminescence (PL) emissions, intense in TMDs, can be modulated by external factors, such as electric and magnetic fields and some specific properties of the substrates. Considering the need to miniaturize the devices, and the need to expand the list of appropriate insulators for the vdWHs, which is limited so far, this work aimed to characterize the effects of a clinocllore's substrate, a lamellar phyllosilicate, in the optical responses of a device containing a molybdenum diselenide (MoSe_2) monolayer coated with a layer of hBN. For this purpose, optoelectronic studies were carried out at cryogenic temperatures as a function of an external electric field and variable changes such as bias sweep rate (time) and excitation power to the sample. Optical emissions compatible with excitons and trions were observed, which showed to be highly modulated with the applied voltage. The obtained curves assumed a hysteretic shape, stable in time, and independent of factors such as polarization and the initial direction of the applied electric field. In addition, temporal measurements revealed the existence of transients in different scales, which indicates memory effects related to the charge dynamics and fluctuations in carrier population and polarization of the material. In particular, the observed phenomena are directly related to the presence of the clinocllore, since such responses were not noted in a sample containing a hBN-encapsulated TMD. Therefore, from the results obtained, it was possible to prove the so-called mem-emitters, i.e., light-emitting devices that present memory effects to external stimuli, whose existence has recently been reported.

Keywords: clinocllore, MoSe_2 , mem-emitter, memory effect.

Lista de ilustrações

Figura 1 – (a-f) Dispositivos construídos a base de sistemas híbridos de materiais 2D (em especial o grafeno) e 3D. (g) Abrangência dos materiais 2D, que envolvem desde compostos metálicos e não-metálicos até materiais orgânicos.	16
Figura 2 – Representação da estrutura lamelar dos TMDs (do autor). Comparação entre Bulk-MoSe ₂ e 1L-MoSe ₂ para (b) estrutura de bandas e (c) PL em temperatura ambiente.	19
Figura 3 – (a) Evolução do espectro de PL com a temperatura para uma 1L-MoSe ₂ não encapsulada. (b) Espectro de PL obtido em 20 K para a 1L-MoSe ₂ , destacando a presença do X ⁰ e do X ⁻ . O inset destaca a energia característica que separa as emissões.	20
Figura 4 – (a) Representação esquemática de 1L-TMD encapsulada por hBN, depositados sobre substrato de Si/SiO ₂ . (b) Comparação das emissões de PL a baixa temperatura para diversos TMDs depositados sobre SiO ₂ e encapsulados por hBN, variando do infravermelho próximo ao visível.	22
Figura 5 – (a) Estrutura lamelar do clinocloro (Si em rosa, Mg em verde, Al em vermelho, O em amarelo e H em branco). (b) Imagem de microscopia óptica de flocos esfoliados de clinocloro. (c) Superfície de um floco mapeada por AFM com a região de verificação do perfil de altura destacada.	23
Figura 6 – (a) EDS do clinocloro mostrando a presença dos átomos que o compõe, além das impurezas do Fe. (b) Fluorescência de raios X para as impurezas de Fe. (c) Demonstração da água intralamelar no clinocloro juntamente com as imagens de KPFM e IR s-SNOM, que confirmam a existência de nanocanais estriados contendo água com comportamento <i>ice-like</i>	24
Figura 7 – Esquema de um dispositivo de vdWHs do tipo capacitor onde (a) para V<0 o campo elétrico é direcionado à monocamada, injetando cargas e (b) para V>0 o campo é direcionado ao substrato, removendo cargas.	25
Figura 8 – Representação da curvas de histerese sendo que os pontos de cruzamento com o eixo são demarcados por círculos em tons de azul e as setas indicam a direção de evolução da curva. (a) Histerese do tipo I, com os pontos de cruzamento coincidindo na região demarcada; (b) histerese do tipo II com ênfase para os pontos de contato com o eixo não se cruzarem.	26

Figura 9 – Resumo de trabalhos reportados anteriormente para histereses em emissões de PL por J. G. Roch [1], J. Choi [2] e T. Pucher [3], nos quadros a e d , b e e , c e f , respectivamente. Histereses obtidas para: (a) Razão de intensidade entre X^- e X^0 para o dispositivo demonstrado em (d), sendo que as regiões S_1, S_3 correspondem aos momentos de máximo de V e S_2 e S_4 são os pontos onde $V=0$; (b) Razão de intensidade entre X^- e X^0 para o dispositivo contendo perovskita BaTiO ₂ demonstrado em (e); (c) Razão de intensidade entre X^- e X^0 para o dispositivo apresentado em (f).	28
Figura 10 – Diagrama contendo o processo de PL para um semiconductor de <i>bandgap</i> direto, com excitação de frequência ν_L e emissão de frequência ν . A PL consiste na excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução através de luz com energia maior ou igual a energia de <i>gap</i> (E_g) do material, promovendo um elétron da banda de valência para a de condução com a geração de um buraco na banda de valência. Após a excitação, ambos os portadores relaxam para os respectivos fundos de suas bandas através da emissão de fônons, com a consequente recombinação óptica e emissão de luz.	29
Figura 11 – Diagrama dos processos envolvidos nas emissões. (a) Mecanismos de perda sofridos pelos fótons gerados e (b) possíveis caminhos de recombinação que envolvem níveis de impurezas e defeitos.	30
Figura 12 – Esquema das energias de ligação para éxciton, trion e biéxciton (da esquerda para a direita) e suas energias de emissão, enfatizando a diferença entre cada quasi-partícula.	31
Figura 13 – Processo de transferência por PDMS onde (1) o floco de interesse é esfoliado na membrana de PDMS e (2) colada em uma lâmina de vidro. Tal técnica permite (3) o alinhamento do floco sobre a região de interesse (marcadores), através de micromanipuladores, e (4) posterior contato com o substrato. (5) Ao afastar lentamente o PDMS aquecido do substrato (6) o floco é transferido e somente o PDMS é removido.	34
Figura 14 – Processo de transferência chamado vdW <i>pick-up</i> onde (1) o floco desejado é transferido pra Si/SiO ₂ e coletado por (2 e 3) uma membrana de PMDS/PC aderida em uma lâmina de vidro, o que permite o empilhamento de quantos flocos forem necessários, sem contato com o polímero. Após o empilhamento dos flocos, (4) a membrana é alinhada com o substrato desejado e o processo de transferência acontece (5) pelo contato e (6) pelo lento afastamento.	35

Figura 15 – Etapas de transferência utilizadas na construção dos dispositivos sendo que (a) o clinocloro (hBN) foi depositado sobre um eletrodo previamente fabricado, (b-c) a heteroestrutura construída por vdW <i>pick-up</i> foi transferida sobre o clinocloro (hBN) com posterior fabricação (d) do eletrodo superior, formando a estrutura capacitiva.	36
Figura 16 – Representação esquemática dos componentes ópticos utilizados para a montagem da técnica de microscopia confocal utilizada neste trabalho. Denotado pelos números 1, 2 e 3 se encontram os acessos às regiões de baixa temperatura, de acompanhamento de potência do laser e espectrômetro, respectivamente.	38
Figura 17 – Esquema de comunicação entre os equipamentos utilizados nas medidas realizadas neste trabalho. A mesa e os componentes ópticos apresentados na Fig. 16 são posicionados no topo do criostato.	40
Figura 18 – Imagens ópticas dos dispositivos de (a) clinocloro e (d) padrão, com as regiões demarcadas para melhor identificação dos componentes que constituem os dispositivos estudados. Respectivas regiões de medida (<i>spot</i> do laser identificado pelo círculo amarelo) e PL em função de V para as amostras de clinocloro (b) e (c), e padrão (e) e (f), respectivamente.	42
Figura 19 – Exemplo de ajuste gaussiano utilizado para os espectros provenientes da amostra de clinocloro.	43
Figura 20 – Evolução do espectro de PL para a amostra de padrão com a aplicação de V em dois sentidos diferentes: (a) início em -10 V e fim em 10 V e (b) início em 10 V e fim em -10 V. Evolução para espectro de PL da amostra de clinocloro com (c) início em -10 V e (d) início em 10 V.	44
Figura 21 – Curvas de histerese obtidas para intensidade integrada (curvas pretas) e variação de energia ΔE (curvas azuis) em função da polarização para (a) éxciton e (b) trión, demonstrando a independência desse fator no comportamento de memória observado. Setas em vermelho indicam o sentido que as curvas seguem, enquanto que a seta verde indica o início da medida em 0 V.	45
Figura 22 – Curvas de histerese para intensidade integrada e variação de energia ΔE em função do sentido de início para V , para (a) éxciton e (b) trión.	46
Figura 23 – Mapeamento da amostra para diversos pontos com (a), (d) e (g) os espectros de PL, em função de V , relativo ao ponto demarcado na imagem anexada ao gráfico. (b), (e) e (f) Curvas de histereses para energia e intensidade do éxciton. (c), (f) e (i) Curvas de histerese para energia e intensidade do trión.	47

Figura 24 – Intensidade integrada ao longo do tempo para um pulso de voltagem de 5 V aplicado por 4.5 segundos (região entre os pontos ON e OFF) e seus respectivos decaimentos exponenciais. Estão expostos dados para éxciton e tríon.	48
Figura 25 – Curvas obtidas para aplicação de um ciclo de voltagem, para diferentes amplitudes (10 V - preto, 6 V - vermelho e 2 V - azul), na amostra padrão. Estão expostos dados referentes à intensidade integrada e ΔE para (a,b) éxciton e (c,d) tríon, respectivamente.	49
Figura 26 – Intensidade integrada e energia para éxciton e tríon em medida de ciclos sequenciais, demonstrando a independência da curva de histerese com tal fator.	49
Figura 27 – Curvas de intensidade integrada (a,c) e variação de energia ΔE (b,d), para éxciton e tríon, em função do tempo total de ciclo para amplitude de $V_{max} = 10 V$. Estão dispostas curvas para 18 min (preto), 35 min (vermelho) e 216 min (azul).	51
Figura 28 – Curvas de intensidade normalizada (a,c) e variação de energia ΔE (b,d), para éxciton e tríon, em função da potência de excitação da amostra, com curvas para 10 μW (preto), 50 μW (vermelho) e 100 μW (azul).	52
Figura 29 – Curvas de intensidade integrada e energia, variando-se o valor de V_{max} , para éxciton e tríon. Na Figura estão demonstradas as amplitudes de 2 V (azul), 6 V (vermelho) e 10 V (preto).	53
Figura 30 – Modelagem da histerese elétrica a partir da polarização e flutuação da população de portadores no dispositivo. (a) Representação do dispositivo composto por 1L-TMD em um substrato dielétrico, com ênfase na polarização δP e na flutuação da população de portadores δn sob a aplicação de campo elétrico externo. Representação de histereses que envolvem canais de perda de polarização: modulada também por (b) variação na amplitude de V e (c) variação no período do ciclo de V. Ainda, representação de histereses ocasionadas pela flutuação de cargas (d) considerando cinco canais de aprisionamento e escape e (e) com diferentes amplitudes de V.	55
Figura 31 – (a) Funções de transferência relativas à polarização (curva sólida) e flutuação não-linear de polarização (curva tracejada) utilizadas para cálculos de campo elétrico local. (b) Funções de transferência de carga do substrato (clinochloro) para o TMD em função da voltagem aplicada relativa à Figura 30d. (c) Funções de transferência de carga do substrato (clinochloro) para o TMD em função da voltagem aplicada relativa à Figura 30e.	57

Sumário

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	Materiais Lamelares	18
2.1.1	Dicalcogenetos de Metais de Transição	18
2.1.2	Complexos excitônicos em 1L-MoSe ₂	19
2.1.3	Nitreto de Boro Hexagonal - hBN	21
2.1.4	Clinocluro	22
2.2	Dispositivos de vdWHs	25
2.2.1	Comportamento de histerese	26
2.3	Fotoluminescência e Microscopia Confocal	28
3	METODOLOGIA	33
3.1	Fabricação dos dispositivos ultrafinos	33
3.2	Medidas de Fotoluminescência e <i>Setup</i> Experimental	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
4.1	Dispositivos Optoeletrônicos	42
4.2	Medidas de PL com ciclos sequenciais de <i>V</i>	48
4.3	Medidas de PL dependentes da taxa de variação de <i>V</i>	50
4.4	Medidas de PL dependentes da potência de excitação	50
4.5	Medidas de PL dependentes da amplitude de <i>V</i>	52
4.6	Modelagem teórica	54
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	59
6	DIVULGAÇÃO E PRODUÇÃO CIENTÍFICA	61
	REFERÊNCIAS	63

1 Introdução

Atualmente a optoeletrônica é uma área amplamente explorada pela ciência básica, aplicada e também pelo mercado. Em específico, a optoeletrônica trata do estudo e aplicação de dispositivos eletrônicos que envolvem a produção, manipulação, controle e detecção da luz. Temos como exemplo de dispositivo optoeletrônico os diodos emissores de luz (do inglês *light-emitting diodes* - LEDs), optical switches, photomemories, entre outros, muito presentes na sociedade moderna [4].

De fato, dispositivos multifuncionais, transistores, fotodetectores e moduladores são considerados a base para o desenvolvimento da eletrônica e optoeletrônica moderna, sendo que atualmente há uma variedade considerável de dispositivos híbridos, ou seja, que mesclam materiais 2D e materiais 3D, como células solares (de silício, envolvendo polímeros, corantes, etc.), representados na Figura 1a-c, diodos orgânicos emissores de luz (OLED), que exploram materiais orgânicos associados ao grafeno (Figura 1d, *touch screen* (Figura 1e presente na tela de inúmeros eletrônicos atuais, além de janelas inteligentes que objetivam a produção de energia sustentável (Figura 1f [4]. Portanto, o desejo de torná-los superfinos e compactos, devido à crescente quantidade dos mesmos em eletrônicos e, de acordo com a lei de Moore, leva a tentativas de miniaturização de tais dispositivos. Nesse sentido, a exploração de materiais bidimensionais (2D), ou seja, aqueles com ligação de van der Waals entre os planos atômicos e que podem ser isolados em monocamadas, trás luz à substituição de materiais tradicionais volumétricos 3D. Essa miniaturização por meio de materiais 2D torna-se possível pois dentro desta lista de materiais encontram-se condutores, isolantes, semicondutores, supercondutores, dentre outros [5, 4, 6]. Nesse sentido, a exploração de materiais bidimensionais (2D) pode ser uma rota alternativa a de semicondutores tradicionais por aqueles baseados em dicalcogenos de metais de transição (TMDs), por exemplo [7], Figura 1g.

Uma característica relevante dos materiais 2D é ter suas propriedades alteradas por inúmeros fatores externos, como campo elétrico, e dar origem a diversos fenômenos ópticos [9, 10]. De maneira geral, tais propriedades dependem do tipo de material e variam desde fenômenos gerais como reflexão, propagação e transmissão, ou mais específicos como os de refração, absorção, espalhamento e luminescência [11]. Ao interagir com campos elétricos externos, um material pode sofrer modificações nos efeitos clássicos citados anteriormente, levando à novos e pouco explorados fenômenos, principalmente nas chamadas heteroestruturas de van der Waals (vdWHs) [5, 9]. Dessa forma, materiais 2D podem ser unidos para a formação das vdWHs. Nelas, mono - ou poucas camadas são empilhadas, o que pode ocorrer através de diversos métodos distintos, de forma que se tornam ligadas por forças de van der Waals. Devido à ampla vastidão de materiais 2D é

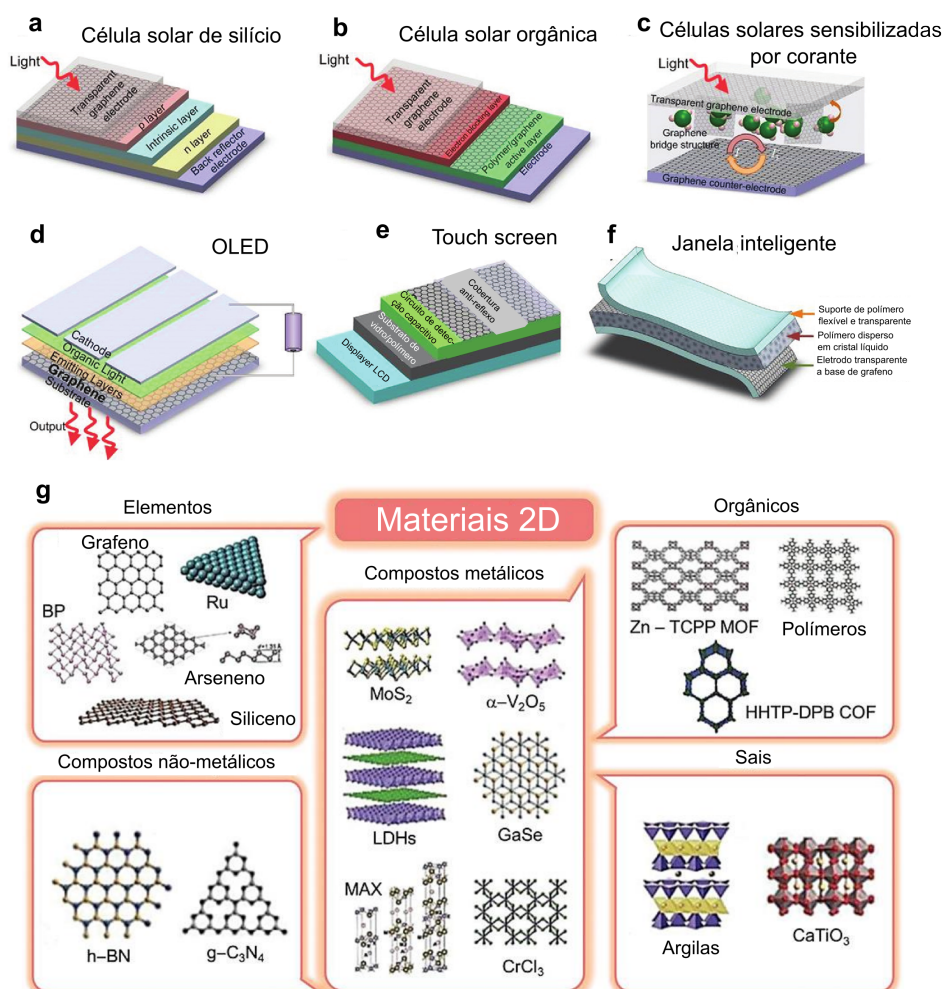


Figura 1 – (a-f) Dispositivos construídos a base de sistemas híbridos de materiais 2D (em especial o grafeno) e 3D. (g) Abrangência dos materiais 2D, que envolvem desde compostos metálicos e não-metálicos até materiais orgânicos.

Fonte: Adaptado de [4] e [8].

possível construir uma ampla variedade de heteroestruturas, abrindo portas para futuras aplicações e experimentos [5]. No entanto, o desempenho de dispositivos construídos com materiais 2Ds é fortemente dependente tanto das propriedades do material ativo quanto da qualidade da interface com o material passivo (isolante). Tal fato motiva o estudo de isolantes que preservem as qualidades ótimas de desempenho dos dispositivos construídos a base de materiais 2D/lamelares ("layered materials- LMs), como por exemplo o nitreto de boro hexagonal [7].

Dentre a classe dos LMs explorados como isolantes alternativos para aplicação em nanoeletrônica, destaca-se o grupo dos filossilicatos. Nesse sentido, existem materiais que foram intensamente explorados, como o talco e a mica, por exemplo [12]. No entanto, estruturas contendo clinocloro, um isolante do grupo dos filossilicatos, possuem escassa caracterização, o que leva ao interesse na utilização do mesmo. O clinocloro (Mg₅Al(Si₃Al)O₁₀(OH)₈) possui estrutura lamelar e é um mineral hidratado (contém água

intralamelar) rico em impurezas como ferro (Fe) e cromo (Cr) [13, 14]. As impurezas existentes em sua estrutura, bem como a água intralamelar, que será tratada mais adiante, levantam também possibilidades de novos fenômenos ocorrendo em dispositivos feitos com heteroestruturas de van der Waals.

Perante tal problemática, este estudo propõe a caracterização optoeletrônica de um dispositivo de van der Waals contendo clinocloro como substrato para as monocamadas de disseleneto de molibdênio, 1L-MoSe₂. A partir disso, foram observadas emissões de éxciton (X^0) e trions (X^\pm) controladas pela aplicação de campo elétrico externo. Com a variação da voltagem (V) aplicada sobre o dispositivo notou-se a formação de histereses que dependiam tanto da amplitude quanto do tempo total para completar o ciclo de V . A partir da modelagem teórica, determinou-se que tais histereses envolvem processos de dinâmicas de cargas e processos de polarização, e, que em última instância, resultaram no controle específico de efeitos de memória dando origem a novos dispositivos optoeletrônicos chamados de mem-emissores.

De maneira geral, este trabalho está organizado em seis capítulos. A introdução apresentada anteriormente se caracteriza como Capítulo 1, seguida de uma breve revisão bibliográfica no Capítulo 2, apresentando o estado da arte em relação aos materiais e propriedades exploradas nesse estudo. O Capítulo 3 engloba a metodologia utilizada para a fabricação dos dispositivos e suas caracterizações ópticas. O Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos, juntamente a discussão sobre o observado experimentalmente e a modelagem teórica do fenômeno, seguida da conclusão no Capítulo 5. Por fim, a produção científica e a divulgação oriunda deste trabalho está disposta no Capítulo 6.

2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo será abordada uma breve revisão bibliográfica sobre os principais tópicos que envolvem o desenvolvimento deste trabalho, e que serão necessários para o entendimento dos resultados obtidos.

2.1 Materiais Lamelares

2.1.1 Dicalcogenetos de Metais de Transição

Os TMDs possuem sua estrutura atômica determinada pela fórmula MX_2 (M=metal, X=calcogênio) e cada monocamada é composta por três planos atômicos, com espessura total de 6-7 Å [9]. Esta estrutura está representada na Figura 2a, onde é possível observar um átomo de metal de transição (esfera azul) entre dois átomos calcogênio (esfera amarela). De maneira geral as propriedades dos semicondutores estão relacionadas com a geometria da rede cristalina [11, 9]. Para o caso dos TMDs, a simetria hexagonal (coordenação trigonal prismática - 2H) é responsável pela característica de semicondutor, sendo que nela há maior estabilidade termodinâmica [11]. Ainda, um ponto relevante dos TMDs é sua transição de energia de *gap* indireto quando na forma volumétrica para energia de *gap* direto, nos pontos K e -K da primeira zona de Brillouin hexagonal, quando isolados em 1L, como mostrado na Figura 2b [9, 15].

Ademais, os TMDs possuem uma dimensionalidade reduzida, tornando efeitos quânticos proeminentes, além de uma forte interação coloumbiana (na ordem de centenas de meV) [9] e redução na blindagem dielétrica [18, 19], que, combinados, permitem à formação de éxcitons (X^0) estáveis até mesmo em temperatura ambiente [18, 19, 20, 13, 21]. Desta forma, características como flexibilidade e intensa luminescência apresentada por suas 1Ls [22] tornam os TMDs promissores para aplicações em optoeletrônica [23, 24]. Aliás, 1L-TMDs possuem uma alta concentração de éxcitons, o que pode levar a formação de complexos excitônicos, tais como trions positivos (X^+), negativos (X^-) e biéxcitons (XX). Em específico, X^0 é uma quasipartícula proveniente da interação coloumbiana entre um par elétron-buraco, enquanto X^+ (X^-) é uma quasipartícula carregada, que ocorre devido a interação coloumbiana entre um par elétron-buraco e um buraco (elétron). Já o XX ocorre pela interação entre dois pares elétron-buraco. Tais quasipartículas fazem parte das recombinações comumente observadas nos espectros de emissões de TMDs e possuem energia característica para cada material. Portanto, na sequência será apresentado em detalhes os complexos excitônicos que podem ser observados em 1L-MoSe₂.

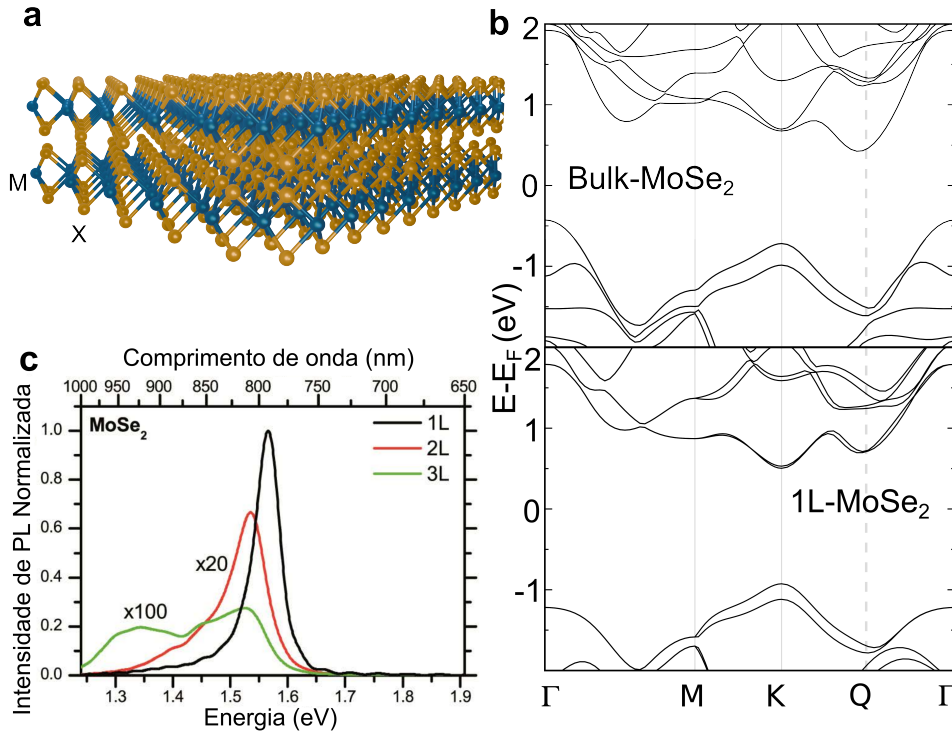


Figura 2 – Representação da estrutura lamelar dos TMDs (do autor). Comparação entre Bulk-MoSe₂ e 1L-MoSe₂ para (b) estrutura de bandas e (c) PL em temperatura ambiente.

Fonte: adaptado de [16, 17].

2.1.2 Complexos excitônicos em 1L-MoSe₂

Da mesma forma que os demais TMDs, o MoSe₂ (material central desta dissertação) possui estrutura lamelar genérica, representada na Figura 2a, com a força de vdWs predominando entre os planos [9, 25]. Quando em monocamada (volumétrico), o MoSe₂ possui energia de *gap* direto (indireto) de 1.413 eV (0.852 eV) em temperatura ambiente, como demonstrado na comparação apresentada pela Figura 2b [9]. A característica de transição direta (em energia) traz modificações significativas para sinais de PL quando comparado com o sinal proveniente de transição óptica indireta (material volumétrico), especialmente ligado à eficiência das transições (relação entre transição direta e indireta). Isso ocorre pois a transição direta preserva o momento cristalino (transições dentro dos mesmos pontos da zona de Brillouin), enquanto transições indiretas necessitam, além dos fótons, do auxílio de fônons para conservar o momento. Devido a isso, a PL atinge seu máximo de intensidade para 1Ls, onde o fundo da banda de condução coincide com o topo da banda de valência, como pode ser observado na Figura 2b. Ainda, observa-se na Figura 2c, cujos espectros foram obtidos em temperatura ambiente, que a intensidade para 1L é significativamente mais intensa do que para demais espessuras.

Além das mudanças nos espectros de PL que ocorre devido à espessura dos TMDs, a temperatura também realiza influências nas emissões. Como é possível observar na

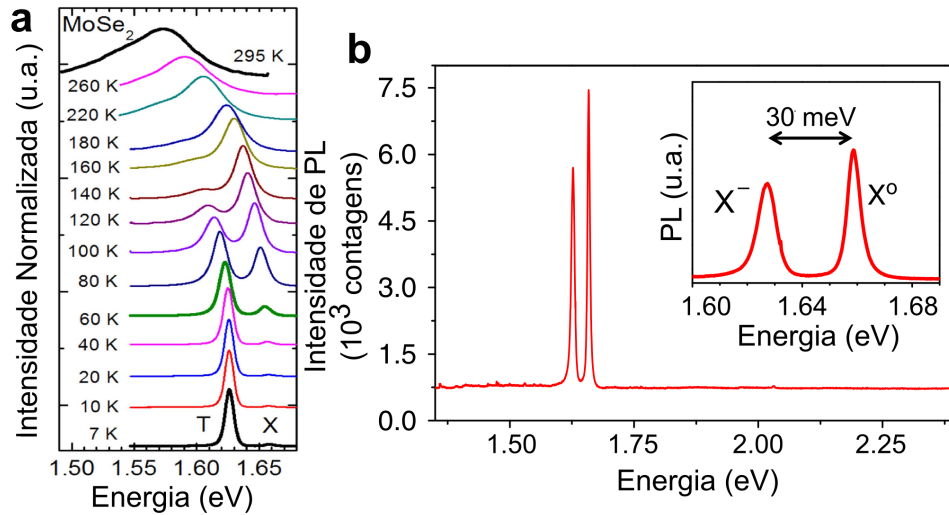


Figura 3 – (a) Evolução do espectro de PL com a temperatura para uma 1L-MoSe₂ não encapsulada. (b) Espectro de PL obtido em 20 K para a 1L-MoSe₂, destacando a presença do X⁰ e do X⁻. O inset destaca a energia característica que separa as emissões.

Fonte: retirado de [26] e [27].

Figura 3a, há uma maior definição nos picos respectivos à éxciton e trión com a redução da temperatura, decorrente da lei de Boltzmann, bem como um deslocamento em energia para valores maiores de acordo com a variação do *gap* relativo à temperatura [26]. Ainda, há uma transferência de dominância em intensidade de trión (denominado *T* na Figura 3a) para éxciton, o que ocorre essencialmente pela interação entre os canais de recombinação radiativos e não-radiativos e a concentração de portadores, sendo que transições de X⁰ são mais prováveis com o aumento da temperatura [26, 27].

Com relação ao espectro de PL dos 1L-MoSe₂ em temperaturas criogênicas, comumente são observadas duas emissões relacionadas com as recombinações do éxciton e do trión, com energias de 1.65 eV e 1.62 eV, respectivamente, como demonstrado na Figura 3b, caracteristicamente separadas por aproximadamente 30 meV (energia de ligação entre as quasipartículas) [9, 28, 29, 26]. No entanto, emissões excitônicas provenientes de 1Ls são muito suscetíveis ao ambiente dielétrico em que se encontram, devido a sua dimensionalidade reduzida e por se conformarem com o substrato sobre as quais estão depositadas. Fatores como trocas de cargas e rugosidade do substrato afetam as características gerais das emissões ópticas, podendo alterar suas energias, a FWHM (do inglês - "Full Width Half Maximum") do espectro de PL, assim como a eficiência de tais recombinações [9, 30, 10, 31]. Para otimizar tais fatores, as 1L-TMDs são normalmente depositadas sobre substratos isolantes e atômica e planamente, visando evitar interferências com as emissões. Ainda, 1L-TMDs usualmente também são sanduichados entre dois outros materiais de altos valores de energia de *gap* que historicamente têm demonstrado a viabilidade de melhoria geral das propriedades optoeletrônicas destas nanoestruturas através da redução

da troca de cargas com substrato, rugosidade reduzida, bem como redução da oxidação na superfície da 1L [5]. Nesse sentido, um material muito utilizado é o hBN, que será descrito com mais detalhes a seguir.

2.1.3 Nitreto de Boro Hexagonal - hBN

É fato bem conhecido que as propriedades ópticas de um TMD atingem seu limite ótimo, ou seja, mínimo de largura da linha de emissão e máximo de intensidade, quando encapsulado por isolantes de alta energia de *gap* e atômicamente planos [32, 33], conforme ilustrado na Figura 4a. O encapsulamento visa evitar trocas de cargas da monocamada com o substrato e evitar que a rugosidade do mesmo gere estresse sobre a monocamada, tendo também efeitos de controlar a dielectricidade local, e promover proteção para efeitos de oxidação que podem ocorrer na superfície da monocamada. Comumente, tal encapsulamento é realizado com um material 2D isolante chamado nitreto de boro hexagonal.

O hBN é um isolante sintético com energia de *gap* entre 5 eV e 6 eV, atômicamente plano (rugosidade de superfície da ordem de 0.1 nm), quase livre de defeitos, resistente à corrosão, oxidação e à temperatura, além de opticamente transparente quando considerando-se o espectro visível e infravermelho da luz [34, 35, 5]. O hBN é também amplamente utilizado para a melhoria das propriedades ópticas de materiais de vdWHs, sendo que emissões de PL das 1L-TMDs encapsuladas por hBN tendem a apresentar maiores intensidades (cerca de uma ordem de grandeza maiores quando comparadas à 1L somente depositadas sobre Si/SiO₂) e menores valores de FWHM [32, 33, 36]. Além disso, as amostras encapsuladas por hBN apresentam meio dielétrico homogêneo e consequentemente os X⁰ são difundidos de forma eficiente, além de favorecer a observação de múltiplas quasi-partículas [21, 9]. Ainda as 1L-TMDs depositadas sobre Si/SiO₂ e não encapsuladas apresentam desordens dielétricas, suprimindo a propagação de éxcitons e formação de outros complexos excitônicos, além de apresentarem uma FWHM da emissão característica de X⁰ com cerca de 10 meV, enquanto que amostras encapsuladas com hBN podem chegar até 1 meV em temperaturas criogênicas, além de evitar emissões de defeito indesejadas [37, 9, 10]. De modo geral, é possível observar tal aprimoramento através dos espectros comparativos de PL na Figura 4, onde as emissões ópticas para diversos TMDs sofrem significativa melhoria em relação à FWHM e redução de emissões oriundas de níveis de defeitos, por exemplo. Tal fato também corrobora a informação de que o hBN protege as 1L-TMDs de transferências de cargas e flutuações de campo elétrico provenientes do substrato [37, 5, 34, 35].

No entanto, é preciso destacar que devido ao alto valor e custo agregado à síntese do hBN, muitos esforços são empregados na busca de materiais isolantes alternativos, desejando menor custo provido, por exemplo, pela ocorrência natural. Dentre os LMs de ocorrência natural estudados encontra-se o grupo dos filossilicatos, em específico, o

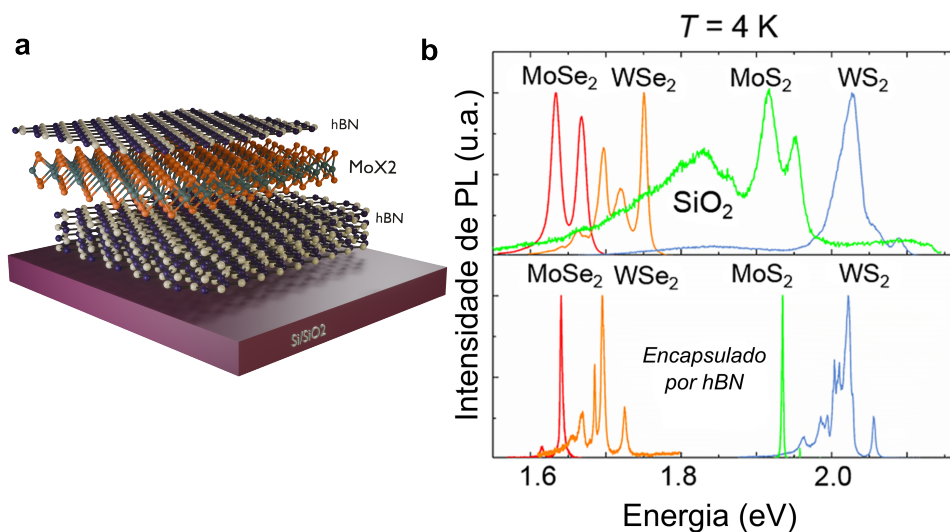


Figura 4 – (a) Representação esquemática de 1L-TMD encapsulada por hBN, depositados sobre substrato de Si/SiO₂. (b) Comparação das emissões de PL a baixa temperatura para diversos TMDs depositados sobre SiO₂ e encapsulados por hBN, variando do infravermelho próximo ao visível.

Fonte: adaptado de [37].

clinocloro, material central que será utilizado nesta dissertação e será descrito na sequência.

2.1.4 Clinocloro

Proveniente da necessidade de isolantes com aplicações em vdWHs e dispositivos multifuncionais, a busca pela expansão da lista de LMs que possam atuar como substratos para materiais 2D, a qual atualmente é limitada, levantou interesse aos minerais do grupo dos flossilicatos [7]. Os flossilicatos são um subgrupo da classe dos silicatos e incluem micas, argilas e cloritas, sendo que os estudos exploraram majoritariamente as propriedades da mica e do talco até então, os quais demonstraram resultados promissores, comparáveis às vdWHs baseadas em hBN/TMD. Ademais, os flossilicatos são isolantes de *gap* elevado, em torno de 5 eV, estáveis perante diferentes condições ambientais e de elevada abundância na natureza, apresentando também estrutura lamelar [7].

Membro da família das cloritas, o clinocloro (Mg₅Al(Si₃Al)O₁₀(OH)₈) apresenta formação natural e é um mineral do tipo hidratado pouco explorado para aplicações como material 2D. A sua estrutura cristalina é composta por uma camada de óxido de silício tetraédrico, com átomos de alumínio (Al) ocupando um dos quatro espaços do silício, intercalada por duas camadas octaédricas. A primeira camada octaédrica contém íons bivalentes de magnésio (Mg) enquanto a outra possui íons trivalentes de Al e bivalentes de Mg como átomos centrais e hidroxilas (OH) nos vértices, como representado na Figura 5a [13]. Sua estrutura lamelar permite a esfoliação em flocos de poucas ou muitas camadas, conforme mostra a Figura 5b.

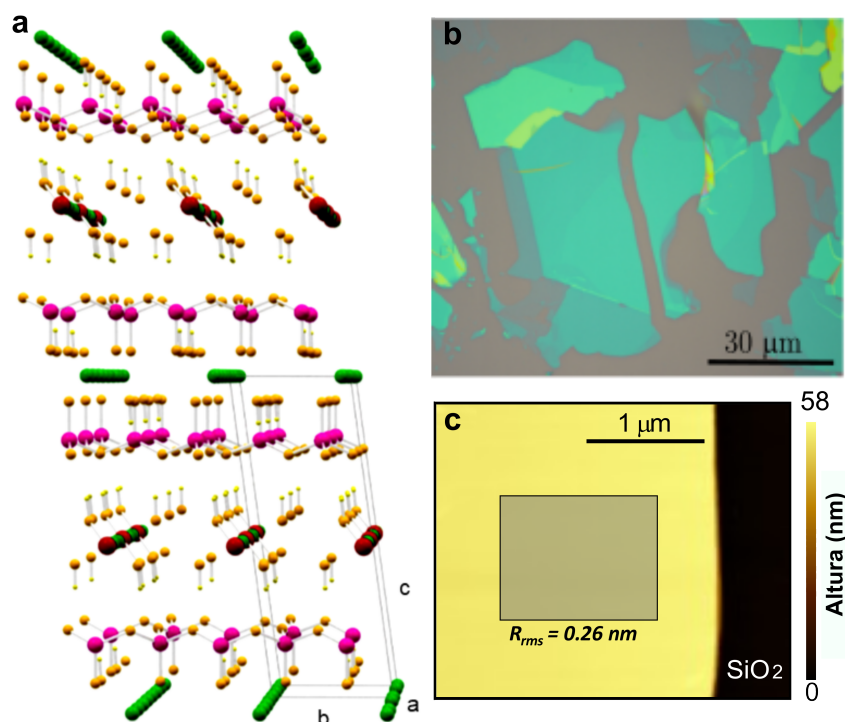


Figura 5 – (a) Estrutura lamelar do clinocloro (Si em rosa, Mg em verde, Al em vermelho, O em amarelo e H em branco). (b) Imagem de microscopia óptica de flocos esfoliados de clinocloro. (c) Superfície de um floco mapeada por AFM com a região de verificação do perfil de altura destacada.

Fonte: [13].

Dentre as características para ser considerado promissor como substrato na fabricação de dispositivos 2D se encontra sua superfície atomicamente plana. Como pode ser observado na Figura 5c, o clinocloro satisfaz tal exigência devido a sua rugosidade média de 0.26 nm. Aliás, o clinocloro pode ser considerado um material de *gap* largo pois apresenta um *gap* direto de cerca de 4.35 eV [13]. Ainda, devido a sua ocorrência natural, o clinocloro apresenta impurezas em sua estrutura, como pode ser observado na Figura 6a, em que os resultados obtidos pela técnica de EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) QUE MEDE... claramente demonstram a presença de impurezas de ferro (Fe, mais comum devido a abundância na região de formação do mineral) além dos átomos de manganésio (Mg), alumínio (Al), oxigênio (O) e silício (Si) que fazem parte da estrutura deste material [13]. As impurezas reduzem o *gap* do material devido ao desbalanço de cargas na estrutura do cristal [13]. Em específico, o Fe pode ser encontrado na forma de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , sendo que este último gera absorções ópticas adicionais na região do visível e do ultravioleta (UV) originadas por transições eletrônicas entre estados ocupados próximos ao topo da banda de valência para estados desocupados de impurezas. Especificamente, o Fe está distribuído no material em pequenos aglomerados, como é possível observar na Figura 6b, em que as imagens obtidas por fluorescência de raios-X revelam as regiões mais claras (amarelo e vermelho) a maior concentração de Fe [13]. Aliás, os filossilicatos apresentam

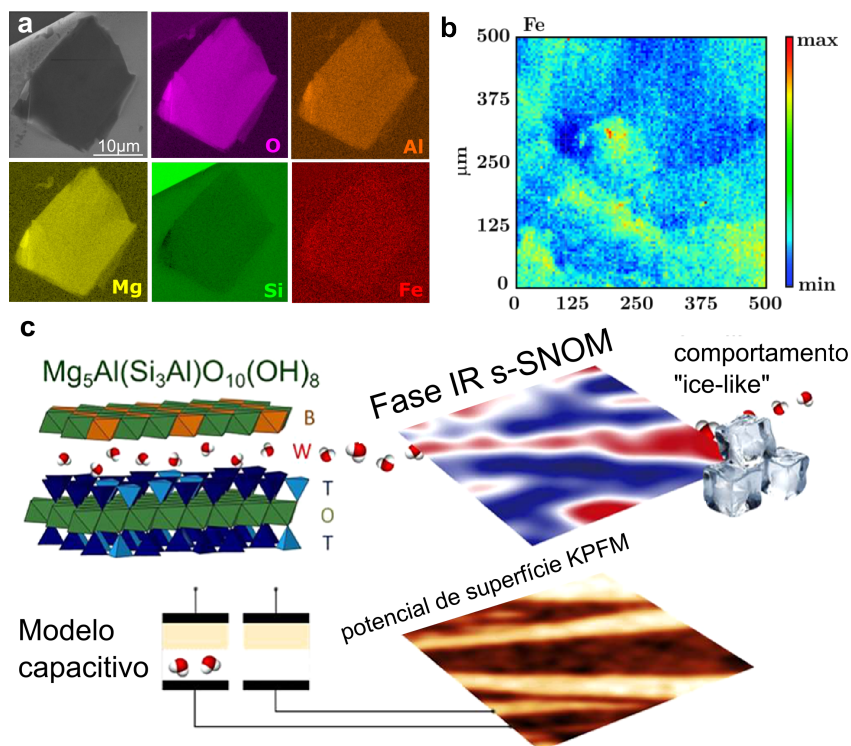


Figura 6 – (a) EDS do clinocloro mostrando a presença dos átomos que o compõe, além das impurezas do Fe. (b) Fluorescência de raios X para as impurezas de Fe. (c) Demonstração da água intralamelar no clinocloro juntamente com as imagens de KPFM e IR s-SNOM, que confirmam a existência de nanocanais estriados contendo água com comportamento *ice-like*.

Fonte: cedido por Raphaela de Oliveira (LNLS) e adaptado de [14].

grande abundância de materiais hidratados, ou seja, com a presença de água interlamelar [12]. Devido à sua estrutura atômica complexa, o clinocloro possui a habilidade de incorporar uma quantidade maior de água quando comparado com outros filossilicatos [14]. Recentemente, mostrou-se que a água no clinocloro forma nanocanais aquosos estriados que alteram fortemente suas propriedades mecânicas, ópticas e dielétricas [14], que podem ser observados na Figura 6c através das medidas de KPFM (do inglês- "Kelvin probe force microscopy") e IR-SNOM (do inglês - "Scanning Near-Field Optical Microscopy" no infravermelho (IR)), efeitos centrais para o escopo deste trabalho.

De modo geral, espera-se que o entendimento por completo da influência destas impurezas, inomogeneidade e presença de água "ice-like" na estrutura do clinocloro seja desafiador, e nosso trabalho busca trazer novas observações que estão diretamente alinhadas à esses desafios. Portanto, as impurezas do clinocloro, juntamente a água interlamelar aprisionada, o tornam um material que desperta interesse para estudo de suas propriedades e seus efeitos ao combiná-lo com outros materiais 2D, por exemplo em dispositivos multifuncionais ultrafinos. Em específico, a exploração dos efeitos ópticos e sua possível modulação com a aplicação de um campo elétrico externo são de grande interesse [14, 13].

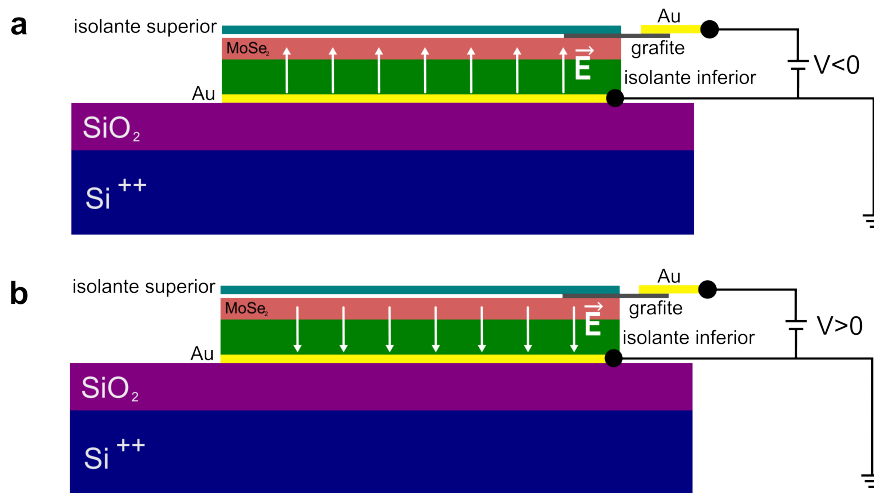


Figura 7 – Esquema de um dispositivo de vdWHs do tipo capacitor onde (a) para $V < 0$ o campo elétrico é direcionado à monocamada, injetando cargas e (b) para $V > 0$ o campo é direcionado ao substrato, removendo cargas.

Fonte: do autor.

2.2 Dispositivos de vdWHs

A necessidade pela miniaturização dos dispositivos utilizados atualmente levou ao estudo de materiais que possam atuar em nanoeletrônica, como os materiais de van der Waals. Portanto, dispositivos baseados nestes LMs são caracterizados pelo contato com eletrodos, sobre os quais aplica-se uma determinada diferença de potencial. Essa diferença de potencial é capaz de gerar um acúmulo ou depleção de cargas no material ativo como será mostrado a seguir. Aliás, neste trabalho um dispositivo de vdWHs do tipo capacitor foi utilizado. Tal dispositivo é representado na Figura 7, onde se identificam os eletrodos (em amarelo) juntamente com a heteroestrutura formada por um TMD (neste caso MoSe_2 representado em rosa) entre o isolante inferior (verde) e o isolante superior (em ciano). Neste caso, o grafite tem o papel de permitir a aplicação de voltagem diretamente sobre a 1L- MoSe_2 , enquanto o filme de ouro inferior atua como eletrodo de aterramento.

Devido à similaridade no arranjo do dispositivo, pode-se utilizar um modelo de capacitor de placas paralelas para estimar a densidade de carga (n) injetada na 1L- MoSe_2 . Portanto, tomando a equação para a carga induzida (Q) no dispositivo [38]:

$$Q = CV = nAe, \quad (2.1)$$

onde C é a capacitância, V é a voltagem efetiva aplicada e A é a área entre as placas do capacitor. Sabendo que [38]:

$$C = \frac{\epsilon_0 A \epsilon_i}{d}, \quad (2.2)$$

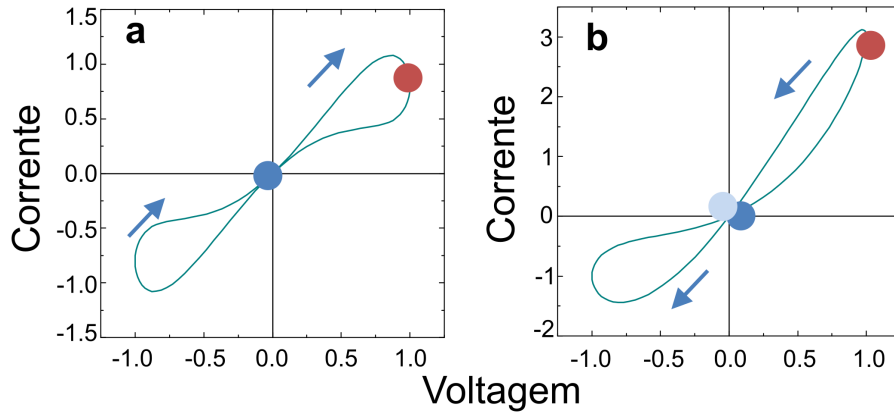


Figura 8 – Representação da curvas de histerese sendo que os pontos de cruzamento com o eixo são demarcados por círculos em tons de azul e as setas indicam a direção de evolução da curva. (a) Histerese do tipo I, com os pontos de cruzamento coincidindo na região demarcada; (b) histerese do tipo II com ênfase para os pontos de contato com o eixo não se cruzarem.

Fonte: adaptado de [41].

em que ϵ_0 é a permissividade do vácuo, ϵ_i é a constante dielétrica do isolante e d sua espessura. Utilizando **Equação 2.1** e **Equação 2.2**, a densidade de carga efetiva será dada por:

$$n = \frac{\epsilon_0 \epsilon_i V}{ed} \quad (2.3)$$

Portanto, a densidade de carga total injetada ou removida da 1L-MoSe₂ é dada pela **Equação 2.3**, sendo linear com a tensão V aplicada. Entretanto, por vezes, a carga efetiva injetada no material pode não seguir o comportamento monotônico com V . Nesse sentido, algumas propriedades eletrônicas do material podem adquirir formatos de histerese, o que indica presença de memória no sistema, como será descrito a seguir [39].

2.2.1 Comportamento de histerese

A física do estado sólido vem sendo revolucionada pelos memristores, os quais foram teorizados na década de 70 e possuem como característica principal o mecanismo cuja resistência é determinada pelo histórico do material. Isso envolve mudanças na condutância do material devido à exposição à estímulos externos, tal como um campo elétrico, por exemplo [40]. De maneira geral, a habilidade de reter propriedades físicas por um longo período as quais foram adquiridas por um estímulo externo, é inerente/característico a dispositivos de memória. Isso vem sendo explorado especialmente na última década, com a emergência de tais propriedades em calcogenetos, compostos orgânicos e diversos tipos de óxidos [39, 41].

O efeito memristivo é conhecido como um efeito de memória que se divide em dois tipos, definidos pelo formato das curvas de condutância/corrente elétrica. Como é possível observar na Figura 8a, o efeito do tipo *I* geralmente é causado por filamentos condutivos e associados à dispositivos do tipo *top-bottom gate*, sendo caracterizados por histereses pinçadas, com pontos de cruzamento. Já o efeito do tipo *II* (Figura 8b) é causado principalmente por dinâmicas de cargas em desequilíbrio e a curva de histerese não se cruza em nenhum momento, sendo que os pontos em que a curva se aproxima demarcado pelos círculos em tons de azul [39, 41]. Entretanto, por vezes, a carga efetiva injetada no material, bem como a polarização induzida aos portadores de carga, podem levar a efeitos prolongados em emissões ópticas e corrente elétrica apresentada por alguns dispositivos, efeitos estes não relacionados com fenômenos memristivos. Nesse sentido, algumas propriedades podem adquirir formatos de histerese, o que indica presença de memória no sistema [39] e serem moduladas por variações nos estímulos externos.

Recentemente, dispositivos mem-emissores foram propostos teoricamente por Victor Lopez-Richard e seus colaboradores [40], onde obtém-se memória em emissões ópticas através de dinâmicas entre cargas, que ocorrem por variáveis específicas dos materiais em questão. No entanto, curvas de histerese como a dos memristores e as propostas para os mem-emissores, provenientes de dispositivos de vdWHs, foram pouco reportadas até então. J. Choi e colaboradores [2] demonstraram a presença de uma histerese bem definida para a razão de intensidade entre X^0 e X^- emitidas por 1L-MoSe₂ depositada sobre um substrato de perovskita. Ainda sobre o uso de substrato de perovskita, T. Pucher e colaboradores reportaram histereses para energia e para a razão de intensidade entre éxciton e trión, em temperatura ambiente. Também J. G. Roch e colaboradores reportaram a existência de uma sutil histerese para energia de éxciton e razão de intensidade entre éxciton e trión negativo, em um dispositivo contendo 1L-MoS₂ encapsulado por hBN [1]. Em todos os casos, a origem do fenômeno foi atribuída para dinâmicas de cargas ocorrendo na vdWHs e, em específico, nas estruturas contendo perovskitas o efeito foi atribuído as dinâmicas que envolviam o substrato.

Na Figura 9 estão dispostos um resumo sobre cada trabalho citado anteriormente. As Figuras 9a e 9d apresentam o trabalho de J. G. Roch e seus colaboradores. Nota-se a partir de a que a histerese para o dispositivo apresentado na Figura 9d surge para razões de intensidade entre X^0 e X^- para voltagens que atingem valores de até 100 V [1]. Ainda, a Figura 9b os resultados obtidos por J. Choi para medidas realizadas na amostra apresentada na Figura 9e, que contém a perovskita BaTiO₂. Novamente os resultados se relacionam apenas com a razão de intensidade entre as emissões [2]. Por fim, a Figura 9c dispõe os resultados de T. Pucher e colaboradores para uma amostra, representada na Figura 9f, contendo a mesma perovskita anteriormente citada, a qual também pode ser chamada de BTO. A histerese observada trata de uma razão de intensidade como nos casos acima, sendo despertada para valores de V chegando à ± 50 V [3].

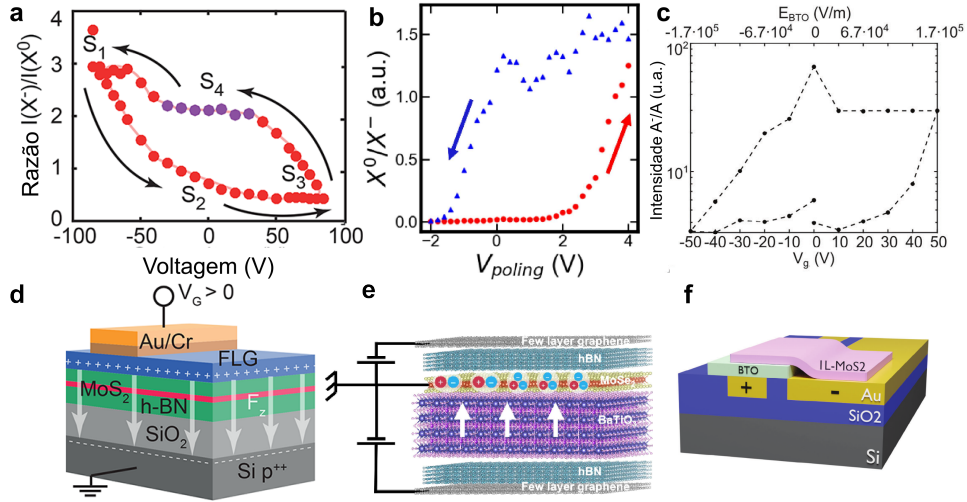


Figura 9 – Resumo de trabalhos reportados anteriormente para histereses em emissões de PL por J. G. Roch [1], J. Choi [2] e T. Pucher [3], nos quadros **a** e **d**, **b** e **e**, **c** e **f**, respectivamente. Histereses obtidas para: (a) Razão de intensidade entre X^- e X^0 para o dispositivo demonstrado em (d), sendo que as regiões S_1 , S_3 correspondem aos momentos de máximo de V e S_2 e S_4 são os pontos onde $V=0$; (b) Razão de intensidade entre X^- e X^0 para o dispositivo contendo perovskita $BaTiO_2$ demonstrado em (e); (c) Razão de intensidade entre X^- e X^0 para o dispositivo apresentado em (f).

Fonte: adaptado de [1, 2, 3].

Em todos os casos apresentados acima, o efeito de histerese não foi intensamente explorado, visto que não era o objetivo proposto pelos trabalhos. Ainda, os efeitos observados envolvem razões de intensidade e não características individuais das emissões, como ficou claro a partir das informações apresentadas na Figura 9, o que abre portas para a investigação de fenômenos similares em outras vdWHs [2, 1].

2.3 Fotoluminescência e Microscopia Confocal

Amplamente utilizada para caracterização de estados eletrônicos, a fotoluminescência é uma técnica não-destrutiva que fornece informação sobre superfícies, interfaces, níveis de impurezas, e, principalmente, de transições eletrônicas como as associadas à éxcitons e complexos excitônicos que serão investigados nesta dissertação [11, 42]. Em específico a PL se faz importante para o estudo de materiais bidimensionais, como os TMDs pela possibilidade de explorar características dos mesmo sem a necessidade de contato, de forma rápida e análise de áreas na escala de micrometros [43].

A PL consiste da excitação de um material pela incidência de luz e posterior análise da radiação emitida pela amostra. De maneira geral, quando um fóton de energia suficiente incidir sobre um material e por ele ser absorvido, estados excitados são criados, os quais relaxam através de processos radiativos (chamados de fotoluminescência), com a

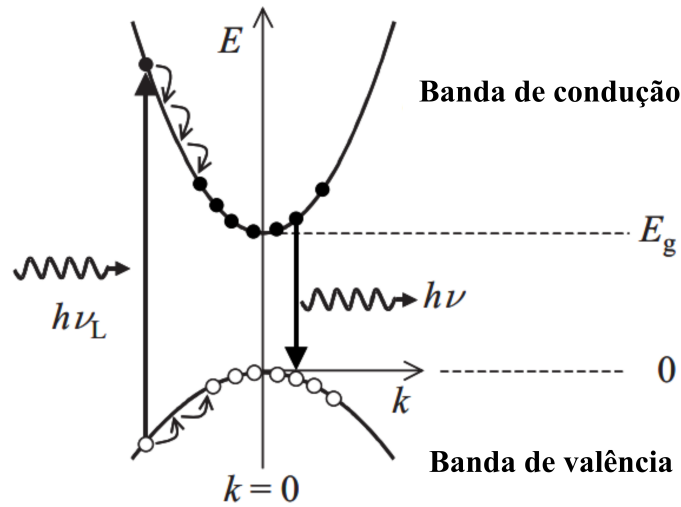


Figura 10 – Diagrama contendo o processo de PL para um semicondutor de *bandgap* direto, com excitação de frequência ν_L e emissão de frequência ν . A PL consiste na excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução através de luz com energia maior ou igual a energia de *gap* (E_g) do material, promovendo um elétron da banda de valência para a de condução com a geração de um buraco na banda de valência. Após a excitação, ambos os portadores relaxam para os respectivos fundos de suas bandas através da emissão de fônons, com a consequente recombinação óptica e emissão de luz. Fonte: adaptado de [11].

consequente emissão de luz com energia correspondente a transição óptica observada, e não radiativos, de forma que os portadores de carga retornem aos seus estados fundamentais [11, 42].

Em processos radiativos, há a emissão de um novo fóton que carrega informações a respeito das energias de transições e consequentemente níveis de energia, além de caracterizar estados eletrônicos intermediários ocasionados por defeitos. Por outro lado, em processos não radiativos há o envolvimento de fônons para que os portadores de carga relaxem até os mínimos de suas respectivas bandas de energia, como é possível observar na Figura 10. Desse modo, materiais com energia de *gap* indireto possuem, quando comparados à materiais com energia de *gap* direto, baixa eficiência de PL, visto que os processos não radiativos tendem a dominar [11, 42].

As emissões decorrentes do processo de transição radiativa podem ser classificadas, de maneira generalizada, como emissões intrínsecas e extrínsecas [43]. Emissões intrínsecas, também chamadas de banda-a-banda, se originam de transições radiativas que ocorrem entre elétrons excitados na banda de condução para estados vazios (buracos) na banda de valência. Assim como é disposto na Figura 11a, os fótons gerados devem superar mecanismos de perda como reabsorção e reflexão para então ultrapassar a superfície do material. Portanto, o fluxo total de fótons que atingem a região externa à amostra deve

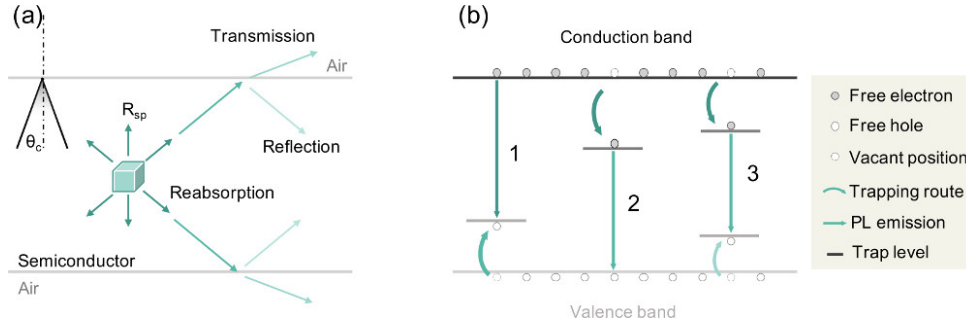


Figura 11 – Diagrama dos processos envolvidos nas emissões. (a) Mecanismos de perda sofridos pelos fótons gerados e (b) possíveis caminhos de recombinação que envolvem níveis de impurezas e defeitos.

Fonte: retirado de [43]

considerar a taxa de geração de fótons baseada na espessura do material bem como taxas de reabsorção e reflexão nas superfícies [43].

Por outro lado, emissões extrínsecas, também chamadas de *sub-bandgap PL*, tem sua origem ligada a níveis de energias ocasionados por impurezas e defeitos no material. De maneira geral, tais emissões possuem energia menor que emissões intrínsecas. Como ilustrado na Figura 11b, emissões extrínsecas podem ser divididas em três tipos: emissões de tipo 1 e 2 envolvem somente níveis de aprisionamento e, portanto, a energia refletirá diretamente a energia do nível de aprisionamento. Já emissões do tipo 3 ocorrem pela participação de dois ou mais níveis de aprisionamento e não é possível determinar a energia do níveis baseada na diferença de energia entre a PL intrínseca e extrínseca de forma direta. Em temperaturas mais altas a energia térmica consegue excitar os portadores aprisionados, reduzindo a intensidade da PL. Nesse sentido, a energia térmica de ativação (E_A) será a diferença entre os estados mais fundos e àqueles próximos à borda da banda, seguindo o comportamento determinado pela Equação 2.4, onde $PL(T)$ é a intensidade de PL em uma determinada temperatura T , I_0 é uma constante e C é um parâmetro de ajuste [43].

$$PL(T) = \frac{I_0}{1 + CT^{1.5} \exp\left(\frac{E_A}{kT}\right)} \quad (2.4)$$

Ainda, dentre os processos de recombinação óptica mais estudados na PL, as transições banda-banda e os processos excitônicos, onde elétron e buraco formam um estado ligado por forças coulombianas, são os exemplos mais comumente investigados. Em baixas temperaturas, a formação de éxcitons é favorecida e sua taxa de recombinação é proporcional à densidade de portadores n [42]. Nesse sentido, o espectro de PL emitido por uma amostra depende de fatores como absorção da amostra ($A(\hbar\omega)$), e da taxa de geração espontânea de fótons banda-banda ($dr_{em}(\hbar\omega)$), de acordo com a Eq. 2.5 [43].

$$PL(\hbar\omega) = A(\hbar\omega) \times \frac{(\hbar\omega)^2}{4\pi^2 \hbar^3 c_0^2} \times \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega - \Delta\mu}{kT}\right) - 1 \right]^{-1} d(\hbar\omega) \quad (2.5)$$

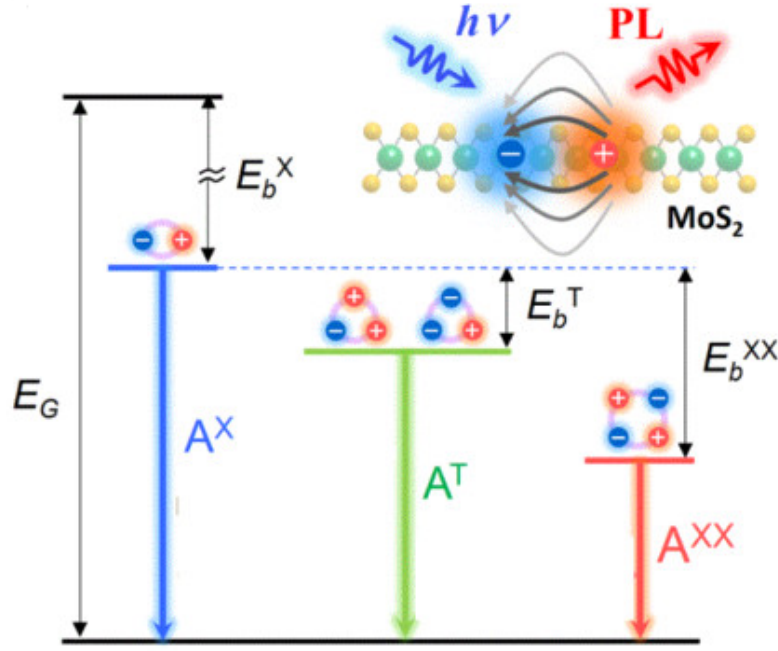


Figura 12 – Esquema das energias de ligação para excíton, trion e biexcíton (da esquerda para a direita) e suas energias de emissão, enfatizando a diferença entre cada quasi-partícula.

Fonte: adaptado de [43]

onde

$$dr_{em}(\hbar\omega) = \alpha_{BB}(\hbar\omega) \frac{c_{\gamma} D_{\gamma} \Omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega - \Delta\mu}{kT}\right) - 1} d\hbar\omega \quad (2.6)$$

Em específico para TMDs, ocorre a formação dos complexos excitônicos, englobando excítons, trions e biexcítons. Assim como exemplificado na Figura 12 para o caso do MoS₂, a energia de ligação para cada quasi-partícula varia, sendo que todas possuem valor de energia abaixo da valor de energia do gap (E_G). Nesse sentido, o estudo das energias de ligação de tais complexos pode ser facilmente realizado através de PL, sendo que é caracterizada pela diferença entre o bandgap eletrônico e o óptico (A^X , A^T e A^{XX} na Figura 12) [43].

Mais atualmente, a PL é medida por meio do princípio de microscopia confocal, desenvolvida por Marvin Minsky em 1955. Diferentemente das demais técnicas de microscopia, a confocal resulta em imagens de alto contraste e alta resolução espacial. Nesse sentido, a microscopia confocal se caracteriza pelo uso de uma fonte de luz de excitação focalizada, a qual atinge o limite de difração, e pela eliminação de emissões fora de foco pelo uso dos chamados *pinholes* - cujo diâmetro determinará a resolução espacial. Devido à excelente resolução espacial e contraste óptico, a aplicação de microscopia confocal é de suma importância no estudo de materiais 2D e vdWHs, devido ao tamanho reduzido das

áreas de interesse a serem estudadas [44, 45].

A PL permite, portanto, o estudo de complexos de muitos-corpos (complexos excitônicos), estabilidade dos 1L-TMDs com relação a temperatura e campo elétrico, por exemplo, caracterização de defeitos, densidade de dopagem, comportamentos de cargas e performance geral de dispositivos bidimensionais [43, 11].

Portanto, a partir dos tópicos abordados neste Capítulo e suas respectivas problemáticas, tais como substituição do hBN, pouca exploração do clinocloro como substrato de vdWHs e a emergência de efeitos de memória em alguns dispositivos, torna-se possível compreender, de maneira geral, a motivação deste trabalho. Nos próximos capítulos serão descritos a metodologia, tanto de fabricação dos dispositivos em estudo quanto de suas medidas investigativas, bem como os resultados obtidos e sua modelagem teórica.

3 Metodologia

Este capítulo é focado na descrição das principais técnicas experimentais utilizadas neste trabalho. Será descrito em detalhes o processo de esfoliação, fabricação das heteroestruturas de vdWs e confecção dos dispositivos capacitivos. Na sequência será detalhado a técnica óptica de PL associada a microscopia confocal aplicada em temperaturas criogênicas.

3.1 Fabricação dos dispositivos ultrafinos

Neste trabalho foram fabricados dois dispositivos do tipo capacitor (hBN/1L-MoSe₂/Clinocloro e hBN/MoSe₂/hBN), por metodologia de fabricação similar. Dentre os processos utilizados, encontram-se a esfoliação mecânica e a transferência a seco, para a construção das vdWHs, além de litografia por feixe de elétrons para a fabricação dos eletrodos, que serão detalhados a seguir.

Os flocos dos LMs (TMD, clinocloro e hBN) foram obtidos por esfoliação mecânica, pelo método da *Scotch-tape* [25]. Para isso foram utilizados cristais volumétricos: clinocloro proveniente de Minas Gerais; hBN produzido pela técnica de gradiente de temperatura, conforme Ref. [46]; e MoSe₂ adquirido da empresa *2D Semiconductors*.

O método *Scotch-tape* consiste da esfoliação mecânica de flocos a partir de um cristal volumétrico, aplicando uma força para a separação dos planos cristalinos (camadas) por meio de uma fita adesiva contendo o material. Tal método pode ser utilizado para obtenção de 1Ls ou flocos de muitas camadas de LMs, a depender da repetição do processo de esfoliação, e explora o fato de que a interação entre as camadas atômicas origina-se de forças fracas do tipo van der Waals [25]. Após a esfoliação com a fita, o material pode ser transferido para um substrato de interesse. Flocos esfoliados a partir desta técnica tendem a possuir alta qualidade e baixo índice de defeitos [47].

Para a construção dos dispositivos, hBN/ 1L-MoSe₂/ hBN (amostra padrão) e hBN/ 1L-MoSe₂/ Clinocloro (amostra de clinocloro) utilizou-se duas técnicas de transferência conhecidas como "método de transferência determinístico por PDMS (polidimetilsiloxano)" [48] e "método de transferência por vdWs *pick-up*" [48]. Tais técnicas foram executadas em um *setup* de transferência comercial desenvolvido pela empresa *HQ Graphene*.

O método de transferência determinístico por PDMS é baseado nas propriedades viscoelásticas deste material polimérico e está representado esquematicamente na Figura 13. Inicialmente, o floco é esfoliado sobre uma membrana de PDMS preso em uma lâmina de microscópio, que permite a micromanipulação da posição da mesma. Após a seleção do

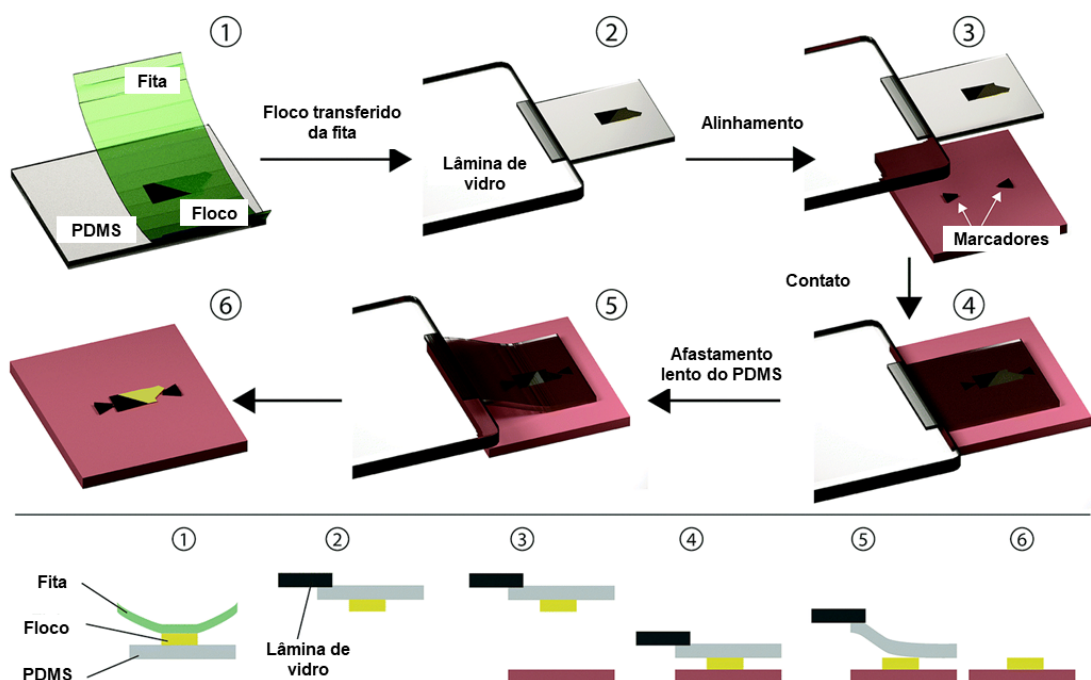


Figura 13 – Processo de transferência por PDMS onde (1) o floco de interesse é esfoliado na membrana de PDMS e (2) colada em uma lâmina de vidro. Tal técnica permite (3) o alinhamento do floco sobre a região de interesse (marcadores), através de micromanipuladores, e (4) posterior contato com o substrato. (5) Ao afastar lentamente o PDMS aquecido do substrato (6) o floco é transferido e somente o PDMS é removido.

Fonte: adaptado de [48].

floco de interesse por microscopia óptica, tal técnica permite a transferência do mesmo sobre um substrato desejado (Si/SiO_2 , por exemplo), alinhando-os e permitindo o contato suave, de forma que ao afastar a lâmina contendo o PMDS somente os flocos de interesse são transferidos para o substrato desejado [48].

Já o método conhecido como vdW *pick-up*, exemplificado na Figura 14, consiste da coleção, através de uma membrana de policarbonato (PC)/PDMS, de flocos previamente esfoliados em Si/SiO_2 . A membrana de PC/PDMS contendo o floco superior (hBN, por exemplo) entra em contato com o floco desejado no Si/SiO_2 , permitindo que a interface entre as camadas/flocos não possua resíduos. Ao afastar a membrana de hBN/PC/PDMS/vidro do contato, o material 2D sobre o SiO_2 é "pescado" pela forças de van Waals, ficando aderido no hBN superior. Esse processo é repetido até que todas as camadas desejadas estejam empilhadas e então a estrutura é depositada sobre o substrato escolhido [48].

Para o clinocluro (hBN) depositado abaixo da 1L-MoSe₂ e sobre o eletrodo de ouro, escolheu-se flocos com uma espessura entre 30-50 nm, enquanto para o hBN depositado acima do TMD, optou-se por flocos de aproximadamente 10 nm de espessura. A espessura

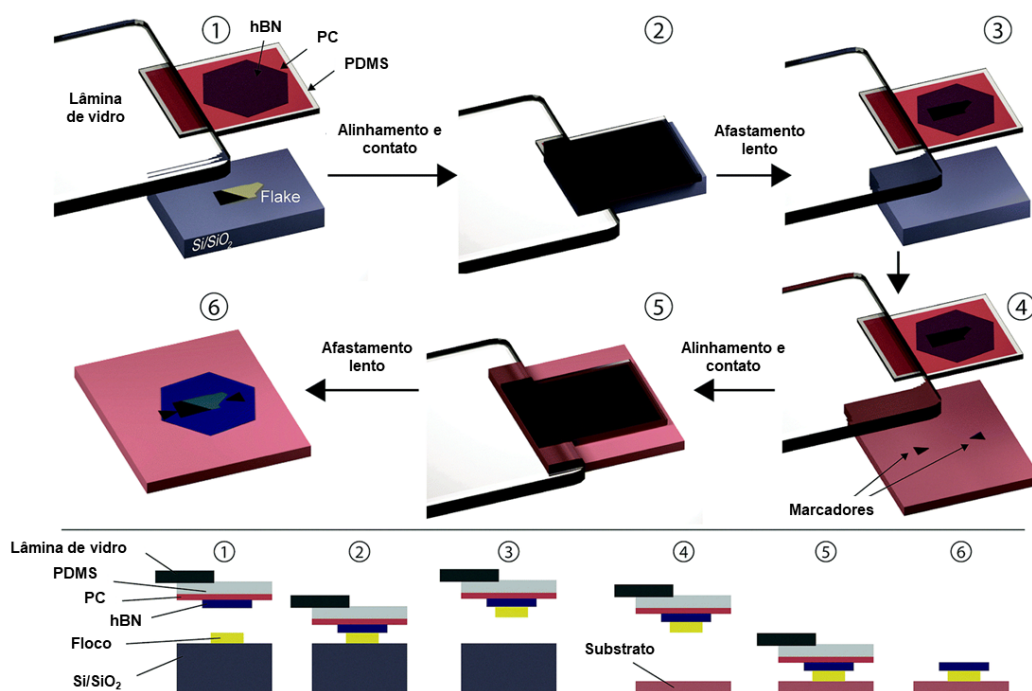


Figura 14 – Processo de transferência chamado vdW *pick-up* onde (1) o flocos desejado é transferido pra Si/SiO₂ e coletado por (2 e 3) uma membrana de PMDS/PC aderida em uma lâmina de vidro, o que permite o empilhamento de quantos flocos forem necessários, sem contato com o polímero. Após o empilhamento dos flocos, (4) a membrana é alinhada com o substrato desejado e o processo de transferência acontece (5) pelo contato e (6) pelo lento afastamento.

Fonte: adaptado de [48].

aproximada dos flocos pode ser estimadas por várias técnicas, dentre elas, a microscopia óptica onde a cor do flocos definirá o número de camadas [47, 49]. Ainda, de forma a possibilitar a aplicação de um campo elétrico sobre a 1L, tornando-a um material ativo, utilizou-se um flocos de grafite contendo algumas camadas de espessura (FLG - do inglês *few-layer graphene*) para conectar o eletrodo superior à 1L.

Inicialmente, para a deposição do flocos de clinocluro (hBN) sobre o eletrodo de ouro, apresentado na Figura 15a,b, utilizou-se o método de transferência por PDMS. Já para o empilhamento dos flocos utilizou-se o método vdW *pick-up*, o qual permite minimizar os resíduos entre as camadas do dispositivo, visto que nem todos os flocos entram em contato com o polímero. As etapas estão descritas a seguir:

1. coleção do flocos a ser utilizado como top-hBN de um substrato de Si/SiO₂ utilizando uma membrana de PC depositado sobre PDMS, a 90°C;
2. alinhamento e coleção de um flocos de FLG utilizando a membrana PDMS/PC/hBN a 60°C;
3. alinhamento do PDMS/PC/hBN/FLG com a borda de 1L-MoSe₂ para posterior coleta a partir de um substrato de Si/SiO₂, novamente a 60°C;

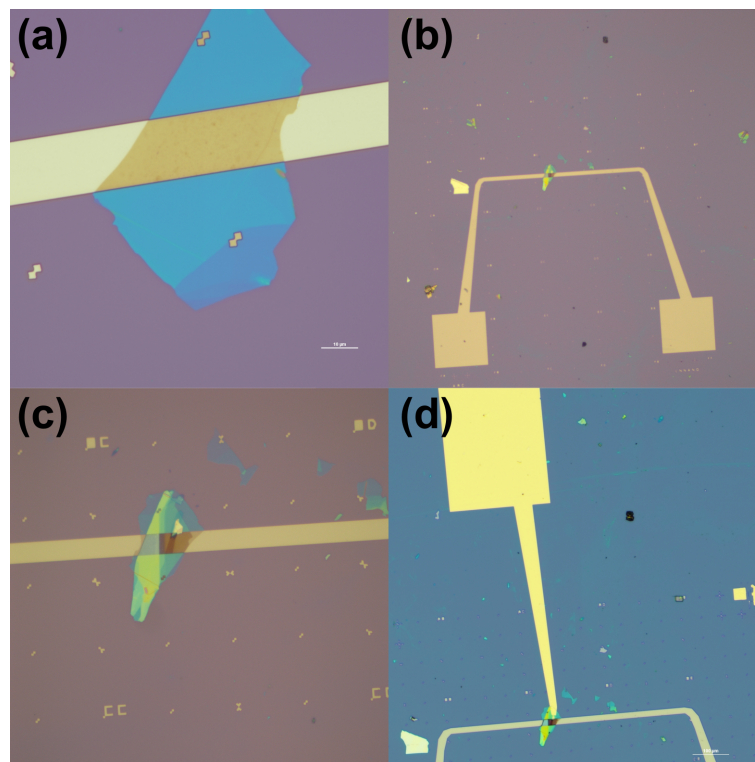


Figura 15 – Etapas de transferência utilizadas na construção dos dispositivos sendo que (a) o clinocloro (hBN) foi depositado sobre um eletrodo previamente fabricado, (b-c) a heteroestrutura construída por vdW *pick-up* foi transferida sobre o clinocloro (hBN) com posterior fabricação (d) do eletrodo superior, formando a estrutura capacitiva.

Fonte: cedido por Alisson R. Cadore (LNNano).

4. alinhamento e contato da membrana PDMS/PC/hBN/FLG/MoSe₂ com o clinocloro (hBN), previamente transferido sobre o eletrodo de ouro, a 180°C (Figura 15c);
5. remoção do PDMS e PC, sendo que o último foi retirado com o auxílio de clorofórmio (30 minutos, temperatura ambiente);
6. produção de um eletrodo em contato com FLG, permitindo a formação de um dispositivo com estrutura do tipo capacitor (Figura 15d).

Respectivo a fabricação dos eletrodos que compõem os dispositivos utilizados nessa pesquisa, o processo utilizado é padrão entre as amostras e entre o eletrodo inferior/superior. Para isso, inicialmente um filme eletro-sensível, contendo polimetilmetacrilato (PMMA), é depositado sobre o substrato de Si/SiO₂/vdWHs por meio de "spincoating" (4000 RPM durante 40 s). De forma a minimizar a rugosidade desse filme, o material é submetido à temperatura de 180°C em uma placa aquecida. O substrato/amostra é, então, posicionado na mesa de litografia sob vácuo, onde será realizado o procedimento de interação entre elétrons e o filme eletro-sensível, removendo as regiões sensibilizadas. O design dos eletrodos/dispositivos a serem construídos é definido no programa AutoCAD e a dosagem de

elétrons a ser utilizada é definida pelo software do próprio equipamento de litografia. Após passar pelo processo de litografia, o material é submetido à etapa de revelação química das regiões expostas ao feixe de elétrons, seguido pela metalização por meio de *physical vapor deposition* (PVD). Em específico, ouro é depositado sobre todo o material. A última etapa consiste da remoção do PMMA e do ouro excedente, restando apenas as regiões, contendo ouro, definidas pela litografia eletrônica.

Ambas as amostras foram fabricadas por colaboradores no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), em específico no Laboratório de Amostras Microscópicas (LAM - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS) e no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano). O dispositivo finalizado, contendo a heteroestrutura e os eletrodos superior e inferior está exemplificada na Figura 15d.

3.2 Medidas de Fotoluminescência e *Setup* Experimental

Nesta Seção, serão apresentados os detalhes experimentais referente às medidas realizadas para a caracterização da amostra. Serão descritos o *setup* óptico com seus respectivos componentes, o ambiente de baixa temperatura, bem como energia de excitação e etapas de caracterização.

A Figura 16 mostra a montagem óptica utilizada neste trabalho para excitação e detecção, a qual funciona como um microscópio confocal *home-made*. Todos os lasers disponíveis estão acoplados em fibras ópticas do tipo mono-modo. Tais fibras, além da função básica de permitir o envio do feixe a qualquer lugar independente da distância do laser, possuem a grande vantagem de emitirem feixes gaussianos após a colimação ao final da fibra com diâmetro que será definido de acordo com o *clear aperture* da objetiva utilizada para focalizar o feixe de laser na amostra. Tal procedimento maximiza a focalização no limite de difração em um *setup* óptico muito próximo ao Gaussiano perfeito. Ainda, o diâmetro do núcleo da fibra atua como o *pinhole* no canal de excitação.

O *setup* óptico montado possui dois canais de excitação independentes. Após colimado, o feixe de luz linearmente polarizada, proveniente do laser, e responsável pela excitação da amostra é conduzido ao interior do criostato com auxílio de espelhos. Em seu caminho, chamado canal de excitação, a luz é submetida a placa acromática de $\lambda/2$ (denotado na Figura 16 por HWP - do inglês *half wave-plate*), o que permite coincidir a direção de sua polarização com o polarizador linear (do tipo Glam-Thomson) com seu eixo rápido alinhado na vertical, localizado logo em seguida. Desta maneira, a polarização inicial incidente é definida como o estado S e é perpendicular ao plano da mesa óptica. Assim, tais componentes são responsáveis pela garantia de uma polarização linear pura da excitação, independente dos possíveis estados de polarização induzidos pela fibra óptica. Após passar pelo polarizador linear, o laser é desviado de seu caminho em noventa graus

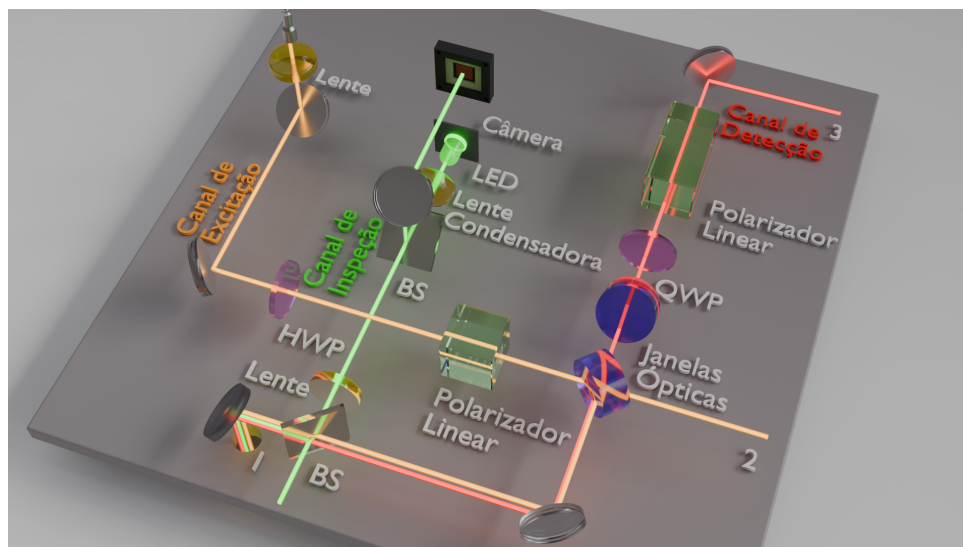


Figura 16 – Representação esquemática dos componentes ópticos utilizados para a montagem da técnica de microscopia confocal utilizada neste trabalho. Denotado pelos números 1, 2 e 3 se encontram os acessos às regiões de baixa temperatura, de acompanhamento de potência do laser e espectrômetro, respectivamente. Fonte: cedido por Grupo de Propriedades Ópticas, Vibracionais, Spin e de Transporte em Nanoestruturas (DF/UFSCar).

por um divisor de feixes (1" de diâmetro e 5 mm de espessura), com um coeficiente de reflexão menor do que 10% e transmissão em torno de 90%. O feixe refletido é então guiado para a região de baixa temperatura, contida abaixo desta mesa óptica por dois espelhos (região 1 da Figura 16).

O feixe de luz transmitido pelo divisor de feixe é analisado por um medidor de potência (região 2 da Figura 16), que por sua vez, é interconectado a uma eletrônica, um osciloscópio e um atenuador de fibra. Juntos, estes equipamentos formam um sistema de estabilização de potência com valores cujo desvio é em torno de 0.005% da potência do laser, garantindo que a potência de incidência na amostra seja extremamente estável pelo período de tempo que for necessário. A região de baixa temperatura, no interior do criostato, contém uma lente esférica de abertura numérica $NA = 0.68$, proporcionando um *spot* de aproximadamente $1 \mu m$ na superfície da amostra. A amostra, por sua vez, é colada em um *chip carrier* e posicionada no topo de nanodeslocadores piezoelétricos XYZ (Attocube ANC101) que permitem a movimentação da amostra nas três direções espaciais com precisão nanométrica. Os contatos elétricos da amostra são feitos diretamente no *chip carrier* que por sua vez é conectado diretamente a região externa do criostato pelo uso apropriado de cabeamento e conectores do tipo SMA.

A emissão de PL proveniente da amostra é novamente coletada pela mesma lente esférica e direcionada em sentido contrário ao do feixe de excitação, passando pelo primeiro divisor de feixes, e na sequência por um segundo divisor de feixes idêntico e com seu plano de incidência rotacionado em noventa graus em relação ao primeiro. A luminescência é

então guiada através de uma placa acromática de quarto de onda (denotado na Figura 16 por QWP - do inglês *quarter wave-plate*) e um polarizador linear (do tipo Glam-Taylor). Tal configuração permite as análises das componentes circulares da luz quando a placa de quarto de onda é posicionada em mais ou menos quarenta e cinco graus em relação ao eixo rápido do polarizador linear, respectivamente. Finalmente, a luz será guiada para o espectrômetro (região 3 da Figura 16) que fará a sua dispersão com a subsequente análise por um detector do tipo CCD (*charged coupled device*). Este setup possui duas opções de coleta da luminescência, tanto em óptica livre quanto em fibra óptica, cuja escolha dependerá da resolução espacial almejada.

Sobre a mesa óptica, um canal de inspeção também foi instalado, consistindo de um LED verde e uma câmera CCD. Com uso de três lentes de características apropriadas, é possível formar uma imagem da amostra de aproximadamente 50 micrometros de diâmetro. Este canal é de fundamental importância tanto para a visualização da amostra quanto para o correto alinhamento do feixe de laser.

Como mencionado, o controle preciso da polarização linear do feixe de excitação é facilmente atingido. Porém, os coeficientes de reflexão/transmissão do divisor de feixe utilizado depende do estado da polarização incidente (S ou P), em que neste trabalho escolheu-se o estado S para incidência. Desta forma, um segundo divisor de feixe idêntico e rotacionado em noventa graus foi adicionado no caminho da detecção pois, nesta configuração, as componentes S e P entre os dois divisores de feixes tornam-se invertidas, e qualquer efeito de polarização intrínseco dos divisores de feixes serão mutuamente cancelados. Ainda, embora os espelhos utilizados sejam todos revestidos com prata e cuja influência no grau de polarização é desprezível, o posicionamento destes componentes foram escolhidos de maneira que seus planos também sejam invertidos para cada par de espelho, levando a completa anulação dos efeitos de polarização induzidos por estes componentes ópticos. Finalmente, o grau de fidelidade de polarização medido é superior a 98% para ambos os canais de excitação e detecção. O setup permite ainda as análises em termos de incidência e detecção de luz circularmente polarizada com o mesmo grau de fidelidade de polarização.

Neste trabalho, a amostra foi estudada através de espectroscopia de PL em temperaturas criogênicas (4 K), com polarização de excitação linear com energia de 1.88 eV ($\lambda = 660$ nm Toptica Ibeam) e polarização de coleção circular σ^+ . Além disso, seu comportamento foi analisado quando sob a aplicação de uma tensão em seus eletrodos ($-10 \text{ V} < V < 10 \text{ V}$) por uma fonte de tensão (Keithley 2400). O ciclo de V utilizado foi do tipo triangular. Todas as medidas ópticas e elétricas foram realizadas em um criostato de ciclo fechado de hélio (Attocube Attodry 1000), equipado com posicionadores piezo-elétricos que permitem um ajuste fino da posição da amostra. Este criostato opera em modo de ciclo fechado de hélio, com um sistema de refrigeração do tipo tubo pulsado. O

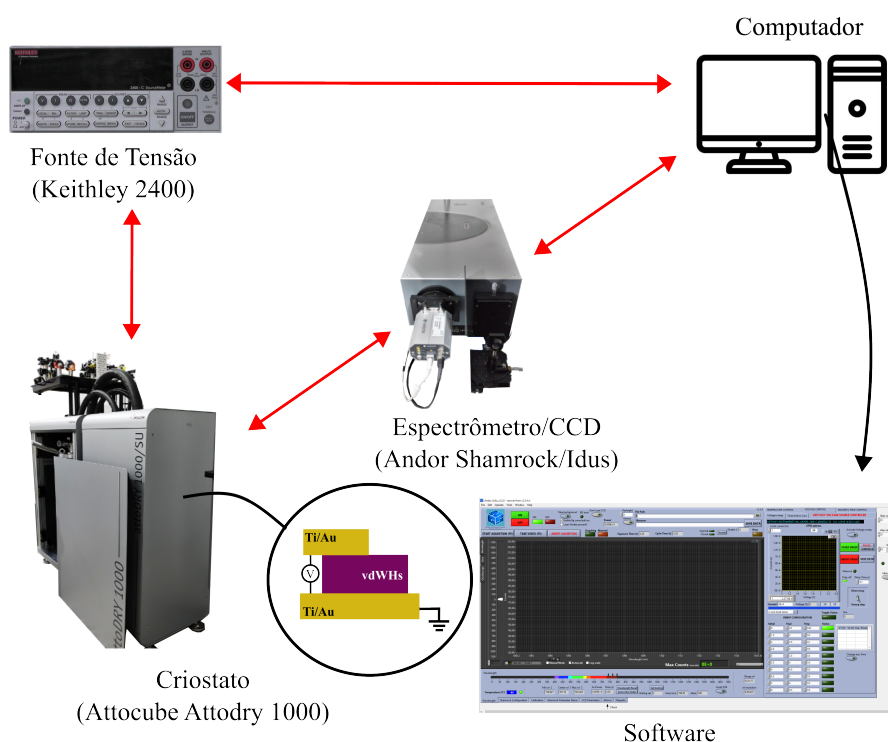


Figura 17 – Esquema de comunicação entre os equipamentos utilizados nas medidas realizadas neste trabalho. A mesa e os componentes ópticos apresentados na Fig. 16 são posicionados no topo do criostato.

Fonte: do autor.

nível de vibração mecânica na amostra é menor do que 10 nm e a estabilidade térmica é melhor do que ± 5 mK. O intervalo de temperatura de operação é de 3.5 a 300 K, com possibilidade de aplicação de campos magnéticos de até 9 T. Desta forma, o sistema possui estabilidade suficiente para manter a amostra em foco e estável pelo período de tempo que for necessário, sem necessidade de realinhamentos constantes. Ainda, a emissão de PL da amostra foi dispersada por um espectrômetro (Andor Shamrock 75 cm) e detectada por uma CCD de silício (Andor Idus). Neste trabalho, optou-se pela detecção em óptica livre. As amostras estudadas exibiram alta uniformidade espacial de emissão de PL, com dois picos de emissão característicos e estáveis, o que eliminou a necessidade de uma resolução espacial máxima que o microscópio confocal pode fornecer. Finalmente, como a distância entre o espectrômetro e a amostra é grande (maior do que 2 m), considera-se que raios fora do plano focal divergem o suficiente para serem rejeitados pela fenda do espectrômetro.

Os espectros de PL foram coletados de acordo com uma programação conectada à fonte de tensão e ao espectrômetro, de forma que o processo tornou-se automatizado. O esquema pode ser observado na Figura 17, onde alteração na tensão e coleção dos espectros pela CCD são controlados por um software de autoria do Grupo de Propriedades Ópticas, Vibracionais, Spin e de Transporte em Nanoestruturas (DF/UFSCar). Por fim, o ajuste dos espectros ocorreu por uma função gaussiana para a amostra de clinocloro e

lorentziana pra a amostra padrão. Tal escolha deve-se ao fato de que o espectro da amostra padrão possui uma base mais larga e não se adequa a uma gaussiana, enquanto a amostra de clinocloro tem uma base estreita e ajusta-se bem com apenas duas gaussianas (uma para cada emissão observada).

Após finalizada a construção das amostras e suas respectivas medidas, cujos processos foram descritos neste Capítulo, deu-se início a etapa de análise dos dados coletados e modelagem teórica dos resultados obtidos, os quais serão descritos no próximo Capítulo.

4 Resultados e Discussões

Neste capítulo serão tratados os resultados obtidos a partir dos experimentos de PL com aplicação de campo elétrico externo e suas posteriores análises, conforme descrito no Capítulo 3.

4.1 Dispositivos Optoeletrônicos

Como descrito no Capítulo 3, foram fabricados dois dispositivos baseados em vdWHs: um contendo clinocluro como substrato para 1L-MoSe₂ e outro contendo hBN como substrato (chamada amostra padrão), respectivamente. Na Figura 18 é possível observar as partes que constituem os dispositivos (quadros a e d), bem como a região utilizada para as medidas que serão apresentadas posteriormente (quadros b e e) e seus espectro de PL em 0 V, 10 V e -10 V (quadros c e f).

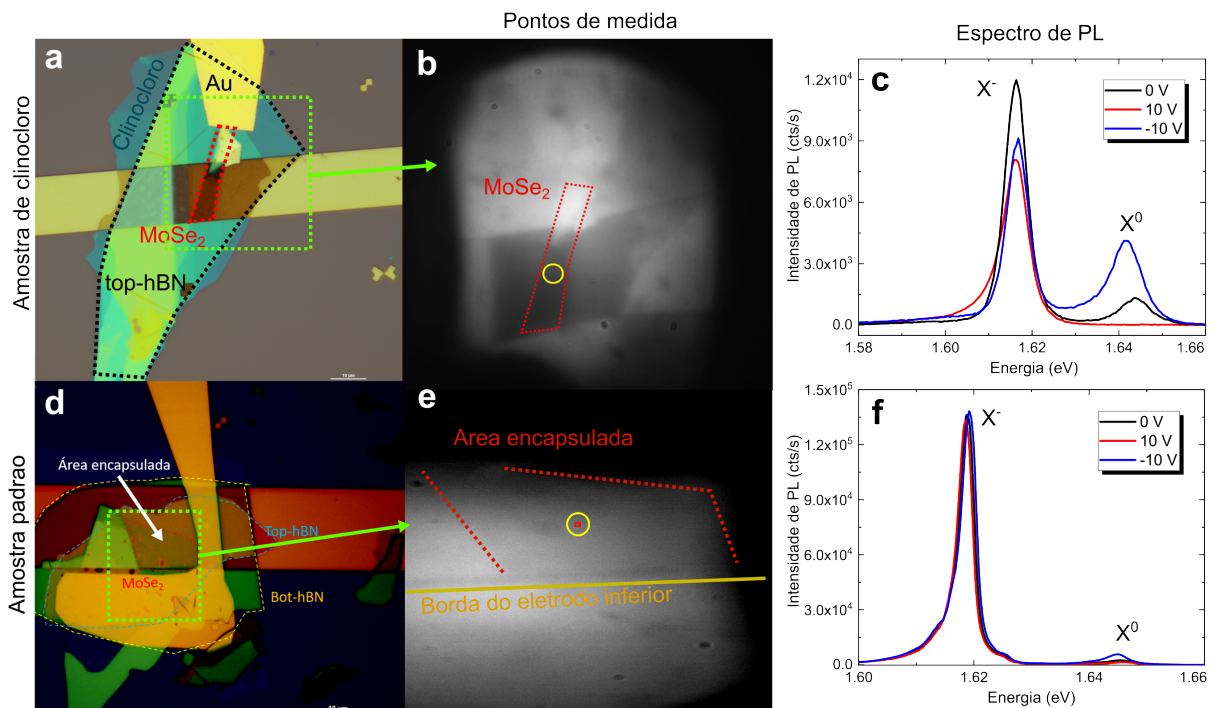


Figura 18 – Imagens ópticas dos dispositivos de (a) clinocluro e (d) padrão, com as regiões demarcadas para melhor identificação dos componentes que constituem os dispositivos estudados. Respectivas regiões de medida (*spot* do laser identificado pelo círculo amarelo) e PL em função de V para as amostras de clinocluro (b) e (c), e padrão (e) e (f), respectivamente.

Fonte: do autor.

A partir do ajuste dos espectros de PL obtidos para 0 V em ambas as amostras, observou-se duas emissões correspondentes à éxciton e trión, denotadas na Figura 18c,f

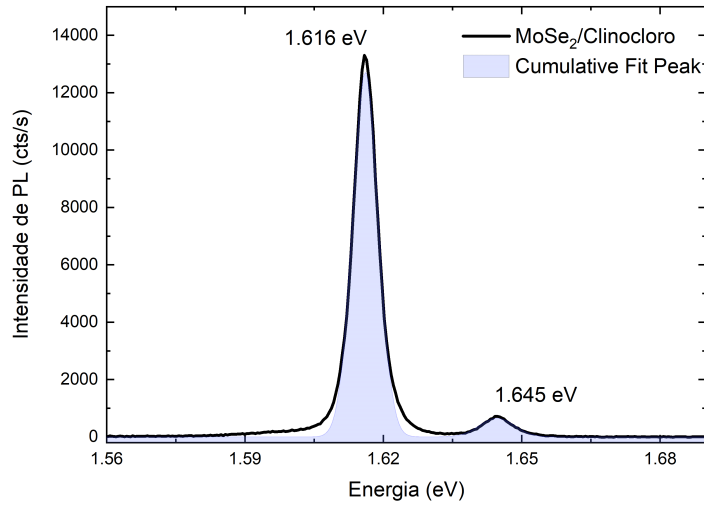


Figura 19 – Exemplo de ajuste gaussiano utilizado para os espectros provenientes da amostra de clinocloro.

Fonte: do autor.

como X^0 e X^- , com energias de 1.645 eV (FWHM = 8.9 meV) para X^0 e 1.616 eV (FWHM = 6.7 meV) para X^- na amostra de clinocloro, e com 1.644 eV (FWHM = 4.3 meV) para X^0 e 1.617 eV (FWHM = 4.0 meV) para X^- na amostra padrão. A diferença de energia observada (1 meV para todas as emissões) está dentro da precisão experimental e, ainda, pode surgir tanto com relação ao grau de precisão do ajuste, exemplificado para a amostra de clinocloro na Figura 19, quanto com relação à mudança de energia devido ao ambiente dielétrico que a monocamada se encontra.

Posteriormente, iniciou-se a análise da PL dos dispositivos em função da tensão aplicada (V). A modulação da PL com V mostrada na Figura 20 para a intensidade do trión indica um caráter negativo, ou seja X^- . Isso está relacionado diretamente com a posição do terra assumida no dispositivo e apresentada na Figura 17. Logo, ao aplicar-se uma tensão negativa ($V < 0$), acumulam-se elétrons na 1L-MoSe₂ e, por consequência tem-se um aumento da intensidade de trión com relação ao éxciton, revelando ser um éxciton carregado negativamente, também chamado trión X^- . Conforme explicação na Seção 2.2, a densidade de carga induzida n é proporcional a V . Portanto, era esperado que a modulação da emissão óptica da 1L-MoSe₂ seguisse tal comportamento. No entanto, ao reunir os dados relativos a energia e intensidade integrada *versus* V observou-se uma dependência não linear a medida que V é aplicado de $0 \rightarrow V_- \rightarrow V_+ \rightarrow 0$ e $0 \rightarrow V_+ \rightarrow V_- \rightarrow 0$, ou oposta, conforme mostra as Figuras 21 e 22, a qual é independente da polarização de coleção e do sentido inicial do campo elétrico aplicado sobre a amostra. Esse comportamento não monotônico em função de V indica a formação de uma curva de histerese, assim como previsto pela Ref. [40]. Logo, a observação de tal fenômeno de histerese indica que existem dinâmicas de cargas envolvidas na origem do que se obtém

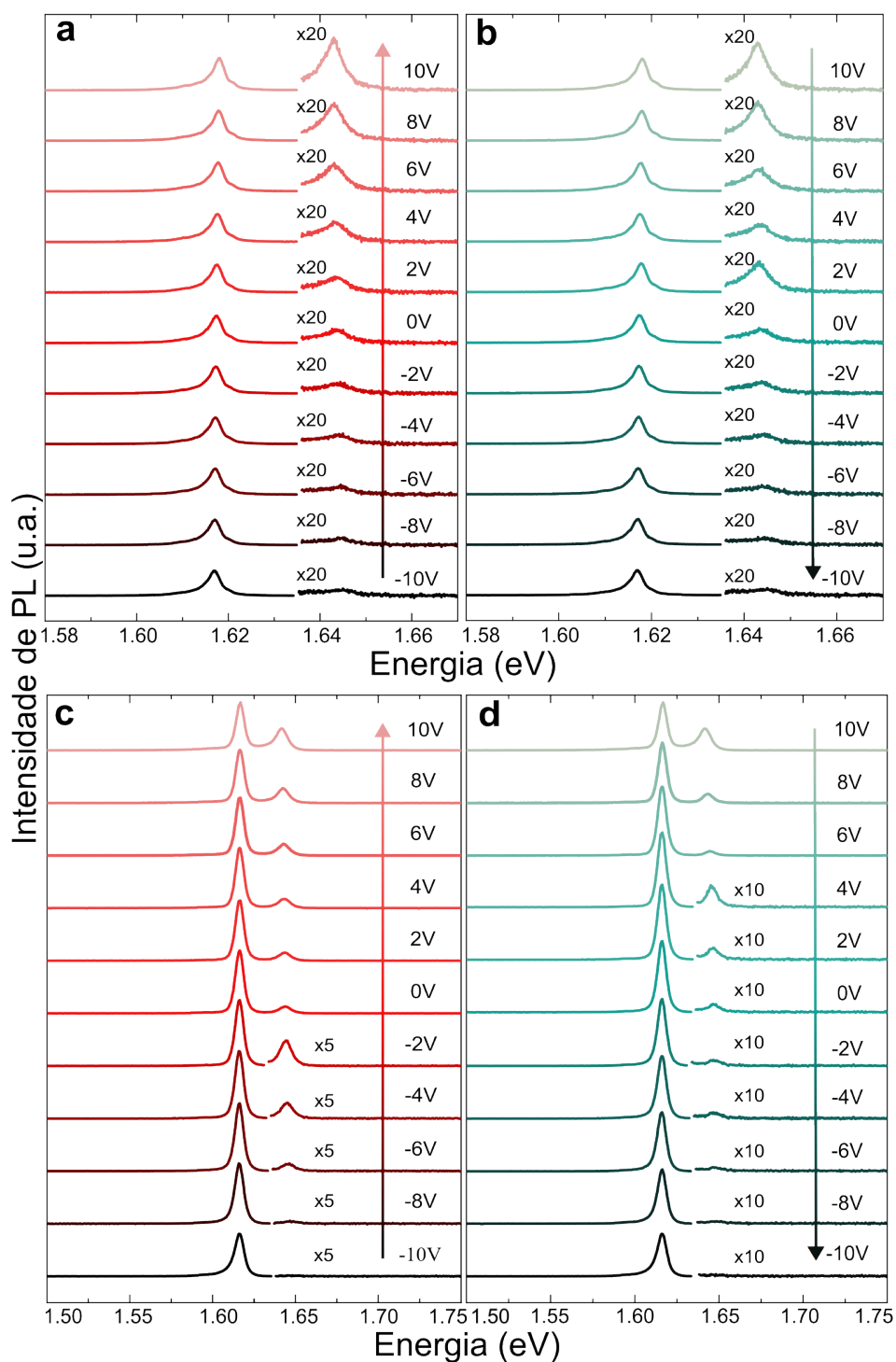


Figura 20 – Evolução do espectro de PL para a amostra de padrão com a aplicação de V em dois sentidos diferentes: (a) início em -10 V e fim em 10 V e (b) início em 10 V e fim em -10 V. Evolução para espectro de PL da amostra de clinocloro com (c) início em -10 V e (d) início em 10 V.

Fonte: do autor.

experimentalmente.

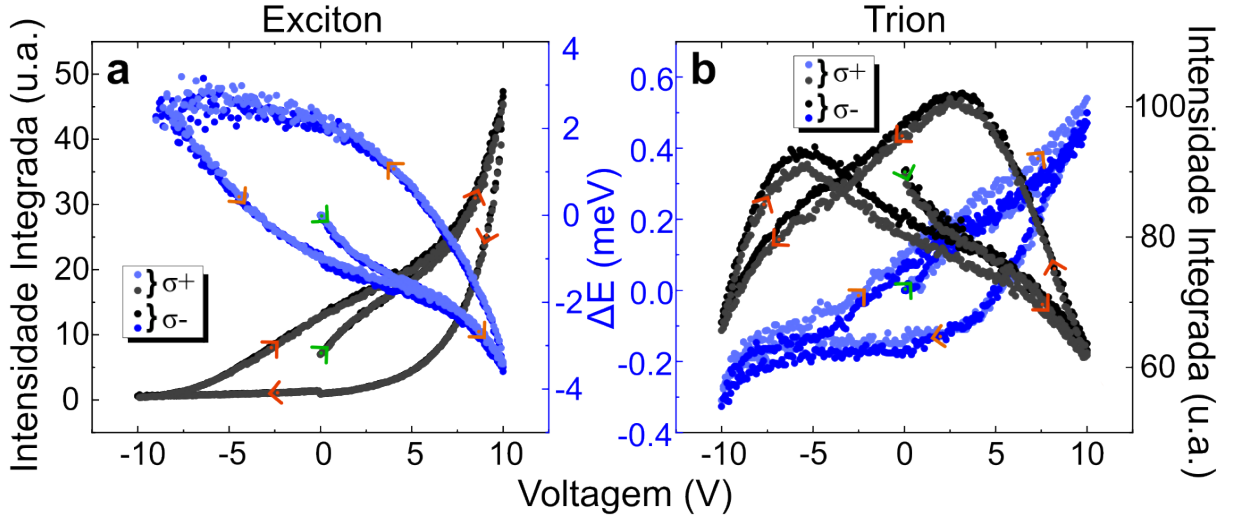


Figura 21 – Curvas de histerese obtidas para intensidade integrada (curvas pretas) e variação de energia ΔE (curvas azuis) em função da polarização para (a) éxciton e (b) tríon, demonstrando a independência desse fator no comportamento de memória observado. Setas em vermelho indicam o sentido que as curvas seguem, enquanto que a seta verde indica o início da medida em 0 V.

Fonte: do autor.

Além da verificação da qualidade do espectro e sua dependência com V , foram coletados dados referentes a diversos pontos espaciais da amostra. Essa análise visou averiguar se a existência do fenômeno de modulação de energia e intensidade ocorria em todo o dispositivo ou se tratava apenas de um comportamento isolado. Um resumo dos resultados obtidos com tal medida está disposto na Figura 23. Ao analisar os pontos inferior, representado nos quadros de **a** a **c** da Figura 23, superior, quadros de **d** a **f** - Figura 23, e central, quadros de **g** a **i** - Figura 23, nota-se que a amostra é uniforme e possui sinal comparável e com histereses bem definidas em todos os pontos. Isso traz luz ao fato de que o fenômeno não é ocasionado por defeitos pontuais, mas sim por alguma dinâmica que envolve todo o material. Com tal confirmação, há indícios de que podem ocorrer flutuações da população de portadores e polarização no material, assim como indicado por [40]. Nesse sentido, devem existir transientes nos comportamentos de X^0 e X^- , que por consequência, regem as histereses observadas.

Com o objetivo de verificar a existência dos transientes e, portanto, otimizar as condições de medida, foram realizadas medidas com pulsos de voltagem e coletados espectros em função do tempo. Foram aplicados pulsos de voltagem de ± 1 V à ± 10 V, com duração de aproximadamente 4.5 s e registro de pontos a cada 0.03 s. A Figura 24 apresenta um pulso de voltagem de 5 V, ligado após 1 s de medida e desligado após 5.5 s. Nota-se que após a aplicação de V há um aumento (queda) abrupto de intensidade para éxciton (tríon), seguida de um decaimento (aumento) exponencial. Após a remoção de V ,

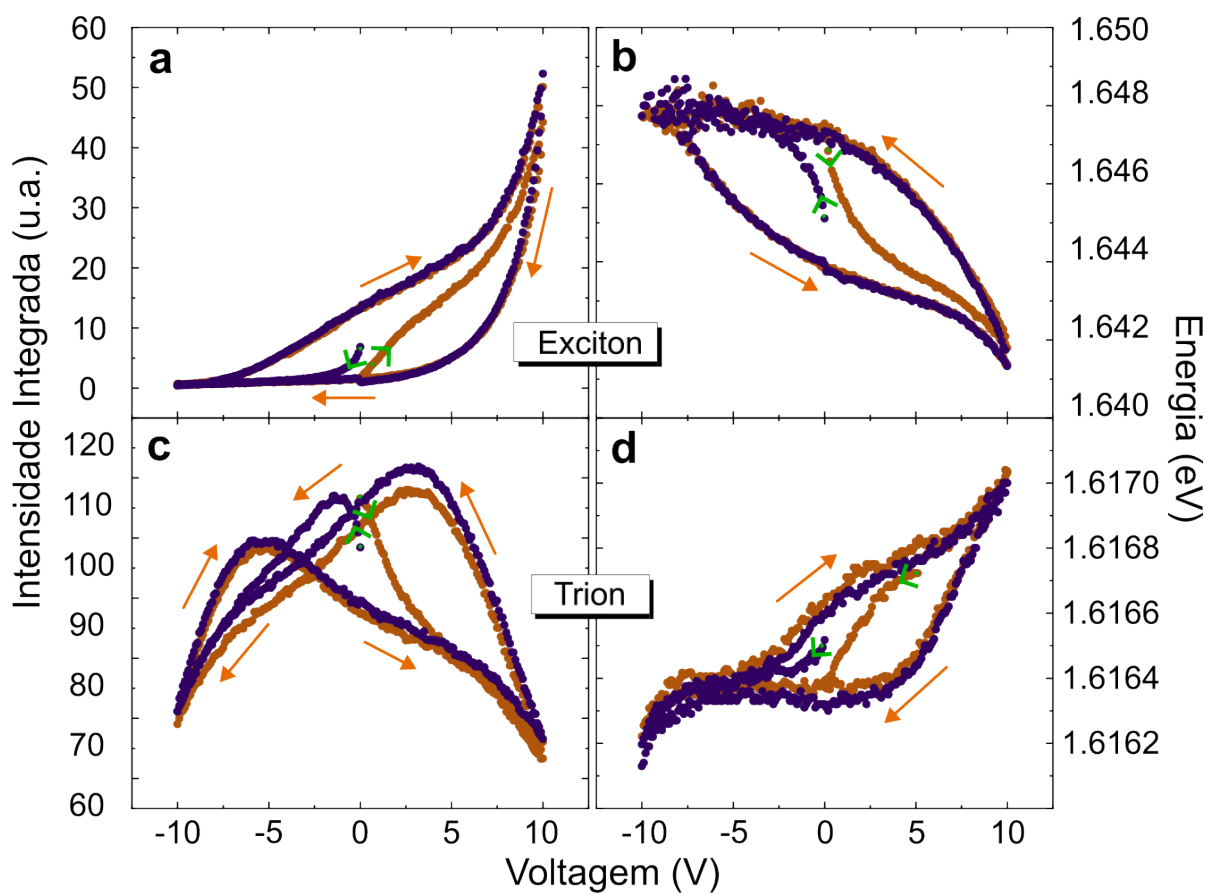


Figura 22 – Curvas de histerese para intensidade integrada e variação de energia ΔE em função do sentido de início para V , para (a) éxciton e (b) trion.

Fonte: do autor.

ambas as emissões aumentam gradativamente de intensidade. De forma a determinar os tempos de relaxação, ou seja, os tempos próprios do sistema para que haja o relaxamento para condições estáveis de energia e intensidade, ajustou-se as curvas obtidas com funções exponenciais, obtendo tempos quasi-estacionários (ordem de segundos) e tempos da ordem de décimos de segundos, indicando que dinâmicas rápidas e lentas ocorrem simultaneamente no material. Como relatado pela Ref. [40], os tempos de relaxação apresentados na Figura 24 devem estar fortemente relacionados com os mecanismos que regem o comportamento de memória óptica observado. Perante tal análise, o tempo total de medida adotado foi de 18 minutos, com intervalo entre cada ponto de coleção do espectro de 0.1 s (com V variando a cada 0.3 s, sendo que 0.2 s são relativos a obtenção do espectro), ou seja, compatível com a ordem de grandeza das dinâmicas rápidas obtidas ao ajustar-se os transientes. Posteriormente a veracidade de tal otimização foi verificada pela alteração do chamado tempo de *delay* e seus efeitos nas curvas de histerese (Seção 4.3).

No entanto, com as medidas apresentadas até aqui, não está claro a influência do substrato de clinocloro na presença do efeito de memória, apenas confirma-se a existência de dinâmicas de cargas envolvidas no processo. Contudo, destacamos aqui que, conforme

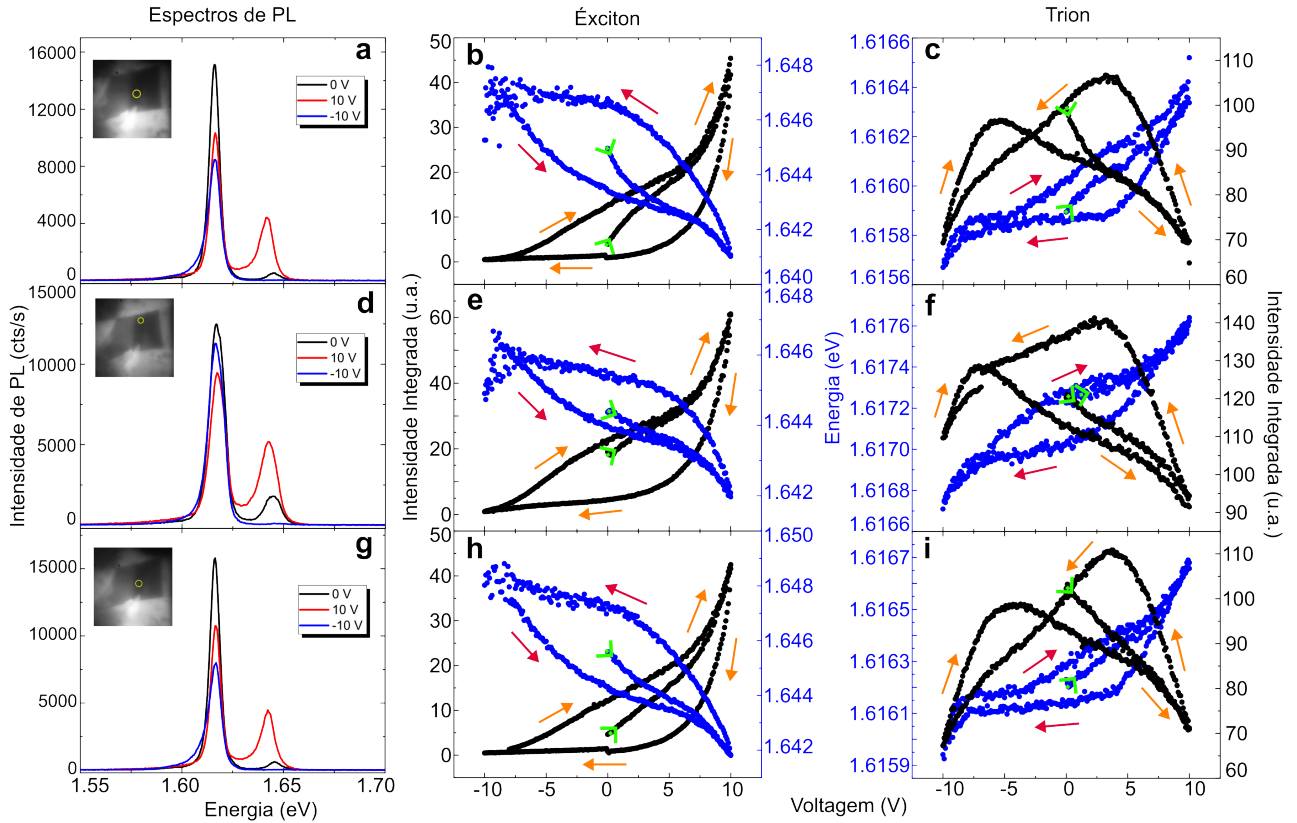


Figura 23 – Mapeamento da amostra para diversos pontos com (a), (d) e (g) os espectros de PL, em função de V , relativo ao ponto demarcado na imagem anexada ao gráfico. (b), (e) e (f) Curvas de histerese para energia e intensidade do éxciton. (c), (f) e (i) Curvas de histerese para energia e intensidade do trión.

Fonte: do autor.

descrito na Seção 2.1.4, o clinocloro pode conter impurezas e água intralamelar na sua estrutura. Portanto, a histerese observada pode estar ligada a interações das impurezas tanto com a monocamada quanto com V . Logo, para confirmar a real influência do clinocloro, um dispositivo baseado apenas em hBN como isolante foi medido e analisado.

Os resultados obtidos para a amostra padrão estão apresentados na Figura 25. Os quadros a e b (c e d) apresentam dados sobre intensidade e energia, respectivamente, para éxciton (trión). Nota-se que não há histerese significativa e, de um âmbito geral, o caminho é o mesmo para ambos os sentidos que o campo elétrico assume durante a medida. Portanto, os efeitos de modulação, similares aos que ocorrem com as emissões na amostra de clinocloro, são quase inexistentes para a amostra padrão. Isso reforça a ideia de que substratos contendo impurezas e defeitos podem ser um meio ideal para o surgimento do fenômeno observado neste trabalho.

De forma a investigar mais profundamente as características associadas às histereses apresentadas pela amostra de clinocloro, foram realizadas medidas dependentes de ciclos sequenciais de V , da taxa de variação de V e da potência de excitação da amostra. Os resultados obtidos estão apresentados nas Seções que se seguem.

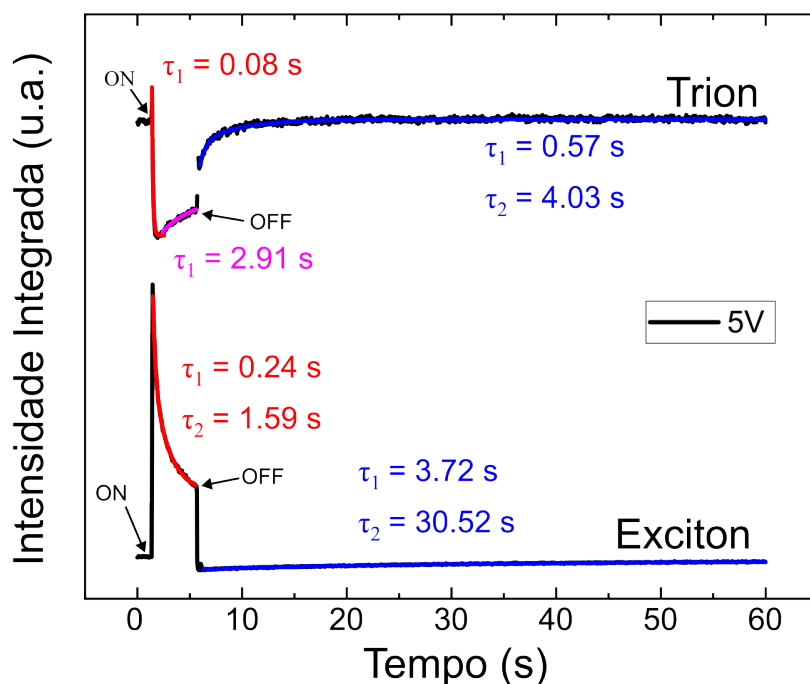


Figura 24 – Intensidade integrada ao longo do tempo para um pulso de voltagem de 5 V aplicado por 4.5 segundos (região entre os pontos ON e OFF) e seus respectivos decaimentos exponenciais. Estão expostos dados para éxciton e trión.

Fonte: do autor.

4.2 Medidas de PL com ciclos sequenciais de V

Inicialmente, buscou-se analisar a reprodutibilidade das observações em função da aplicação de n ciclos sequenciais de V . Para isso, a amostra foi submetida a cinco ciclos consecutivos. Os resultados obtidos para as medidas de PL sequenciais entre 10 V e -10 V estão apresentados na Figura 26.

Como análise inicial, nota-se um comportamento histerético bem definido para ambas emissões, X^0 e X^- , tanto em intensidade quanto em energia. As histereses apresentadas por X^0 não possuem pontos de cruzamento, caracterizando-se como comportamento do tipo II [39]. Ainda, possui sentidos opostos para intensidade e energia (horário e anti-horário, respectivamente), ou seja, ao passo que a intensidade aumenta com o aumento de V , a energia é reduzida. Já pra X^- , existem pontos de cruzamento para a intensidade, indicando comportamento do tipo I [39]. Com relação ao sentido de intensidade e energia, o X^- apresenta comportamento oposto ao X^0 : com o aumento de V , a energia aumenta e a intensidade é reduzida.

Respectivo aos ciclos sequenciais, não observou-se variações significativas de comportamento das curvas, tanto para X^0 quanto para X^- . Tal fato indica estabilidade e reprodutibilidade do comportamento histerético para energia e intensidade, independente da quantidade de ciclos realizados.

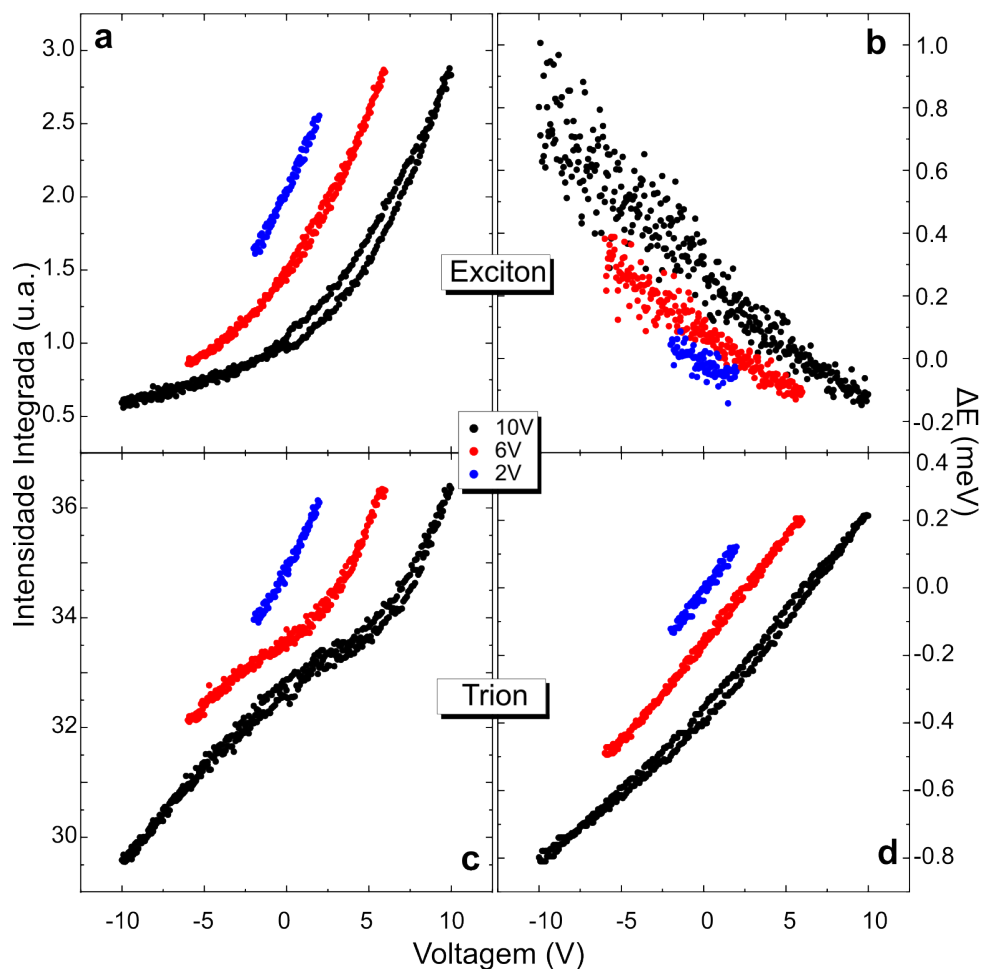


Figura 25 – Curvas obtidas para aplicação de um ciclo de voltagem, para diferentes amplitudes (10 V - preto, 6 V - vermelho e 2 V - azul), na amostra padrão. Estão expostos dados referentes à intensidade integrada e ΔE para (a,b) éxciton e (c,d) tríon, respectivamente.

Fonte: do autor.

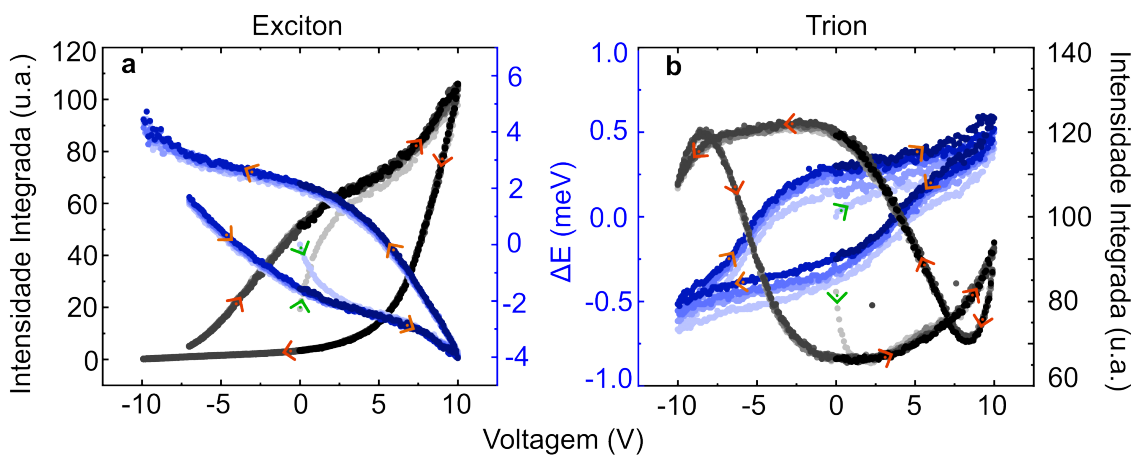


Figura 26 – Intensidade integrada e energia para éxciton e tríon em medida de ciclos sequenciais, demonstrando a independência da curva de histerese com tal fator.

Fonte: do autor.

4.3 Medidas de PL dependentes da taxa de variação de V

Ainda, de forma a verificar em detalhes o comportamento de histerese para a amostra de clinocloro com relação aos tempos ótimos e compatíveis com as dinâmicas de cargas que regem o fenômeno, foram realizadas medidas variando o tempo total do ciclo de V , através da alteração da taxa de variação de V . Isso permitiu garantir as condições otimizadas para a observação da histerese, assim como proposto por [40].

A Figura 27 mostra as curvas de intensidade e energia, de X^0 e X^- , para tempos totais de 18 min (preto), 35 min (vermelho) e 216 min (azul). Observando-se a Figura 27, quadros a e c, nota-se que o aumento do tempo de variação de V causa modificações na curva de histerese para intensidade integrada: em ambas emissões, X^0 e X^- , a amplitude interna da histerese é reduzida ao tornar o ciclo mais lento, indicando que tempos longos tendem a colapsar o fenômeno. Ainda, a partir da Figura 27b, nota-se um *red-shift* para energia de X^0 quando o tempo é aumentado para 35 min e 216 min, comparando-se com a curva adquirida para o tempo mais rápido. Isso é visto pelo deslocamento da curva de histerese para valores menores de energia, ou seja, a curva está posicionada espacialmente abaixo da curva de tempo rápido. Já para X^- , apresentado na Figura 27d, observa-se um *blue-shift* quando aumenta-se o tempo de variação de V . Isso ocorre pelo deslocamento das curvas para valores de maior energia, especialmente acima da curva de 18 min. Portanto, a partir da análise com relação ao tempo de medida, foi possível confirmar a hipótese levantada na Seção 4.1, de que tempos compatíveis com os tempos de relaxação obtidos a partir dos transientes, ou seja, comparáveis com as dinâmicas internas do material, tendem a otimizar o fenômeno de memória. Por limitação experimental, não foram realizadas medidas com tempos menores que 18 minutos (baixo sinal de PL em função do rápido tempo de integração).

Após a medida longa (216 min), onde a amostra ficou exposta a campo elétrico externo por um longo período, a forma da curva de histerese em intensidade para trión sofreu alterações, permanecendo estável em todas as medidas que se seguiram após isso. Tal fato indica a conformação dos mecanismos que promovem o fenômeno, onde os que geram as curvas apresentadas para variação de potência e amplitude de V se sobressaem perante aos mecanismos das curvas apresentadas para variação de tempo total de ciclo. No entanto, as curvas referentes às emissões de éxciton permaneceram com a mesma forma durante todas as medidas, o que indica a existência de dinâmicas distintas para X^0 e X^- .

4.4 Medidas de PL dependentes da potência de excitação

Conforme foi observado, a histerese demonstrou-se modulada por variações nos estímulos externos. Portanto, a fim de verificar se o comportamento da histerese era alterado mediante diferentes valores de potência de excitação, foram realizadas medidas

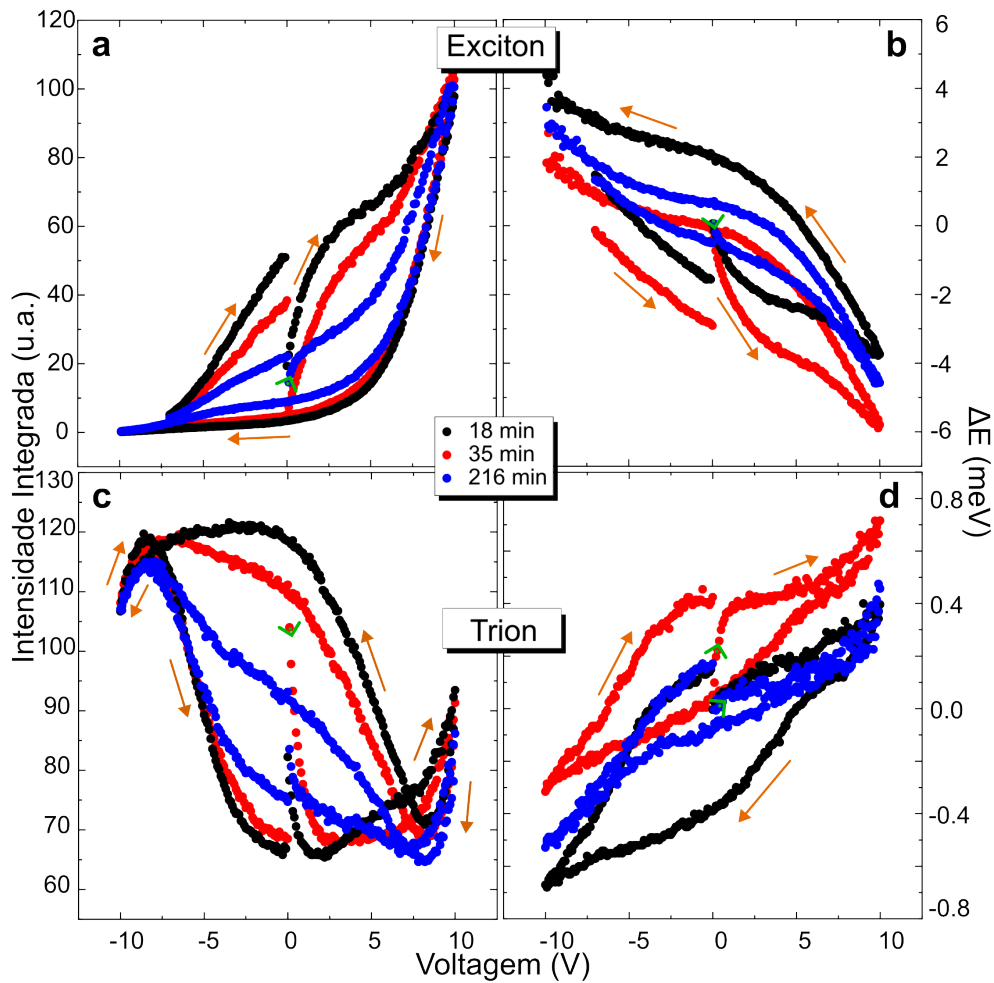


Figura 27 – Curvas de intensidade integrada (a,c) e variação de energia ΔE (b,d), para éxciton e tríon, em função do tempo total de ciclo para amplitude de $V_{max} = 10$ V. Estão dispostas curvas para 18 min (preto), 35 min (vermelho) e 216 min (azul).

Fonte: do autor.

com $10 \mu\text{W}$, $50 \mu\text{W}$ e $100 \mu\text{W}$, mantendo-se sempre o mesmo tempo total de medida para todos os casos (otimizado em 18 minutos como demonstrado anteriormente). Os resultados obtidos estão dispostos na Figura 28. Novamente, o comportamento da histerese é alterado pela variação da potência de excitação. Em específico, a magnitude da histerese reduz perante altas potências, como é possível observar pela evolução das curvas preta, vermelha e azul, tanto para intensidade (quadros a e c - Figura 28) quanto para energia (quadros b e d). Em todos os casos, a amplitude no centro da histerese se torna mais sutil. Portanto, valores altos de potência levam à saturação do fenômeno e valores menores tendem a tornar o efeito mais pronunciado.

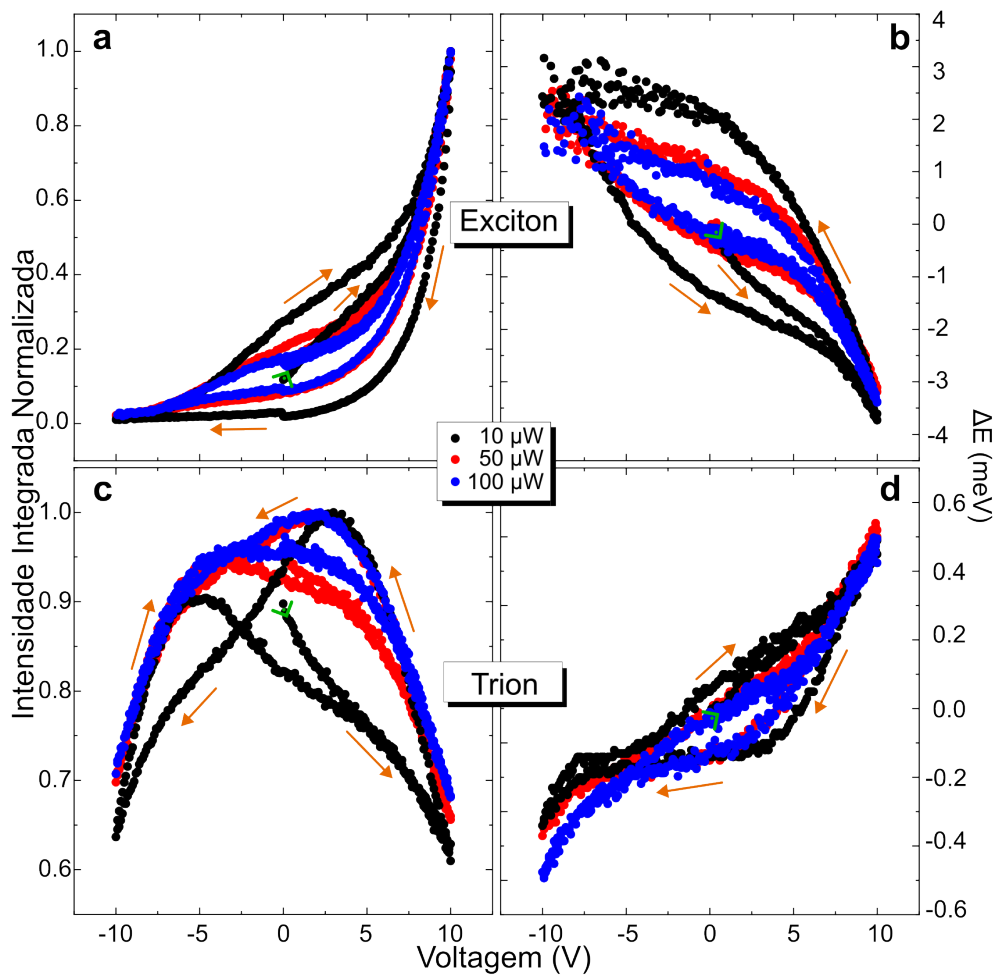


Figura 28 – Curvas de intensidade normalizada (a,c) e variação de energia ΔE (b,d), para éxciton e tríon, em função da potência de excitação da amostra, com curvas para 10 μW (preto), 50 μW (vermelho) e 100 μW (azul).

Fonte: do autor.

4.5 Medidas de PL dependentes da amplitude de V

Ainda, de forma a verificar se há dependência com a amplitude do ciclo de V , visto que a histerese foi suscetível a variações do tempo e da potência de excitação, foram realizadas medidas com V_{max} de 2 V (azul), 6 V (vermelho) e 10 V (preto), os quais estão dispostos na Figura 29. Referente a intensidade e energia do éxciton, presente na Figura 29a,b, assim como para energia do tríon (Figura 29d), não notaram-se significativas mudanças com relação ao formato da curva, destacando-se somente a redução na magnitude da histerese. Já para intensidade do tríon, disposta na Figura 29c, verificou-se uma significativa mudança com relação à existência de pontos de cruzamento, os quais foram inexistentes para a medida de 2 V, assim como amplitude total da histerese.

As mudanças significativas no formato da histerese de tríon e as inexistentes para o éxciton comprovam a existência de dois comportamentos com origem diferentes. Isso indica que há processos distintos que regem o fenômeno de memória acontecendo simultaneamente.

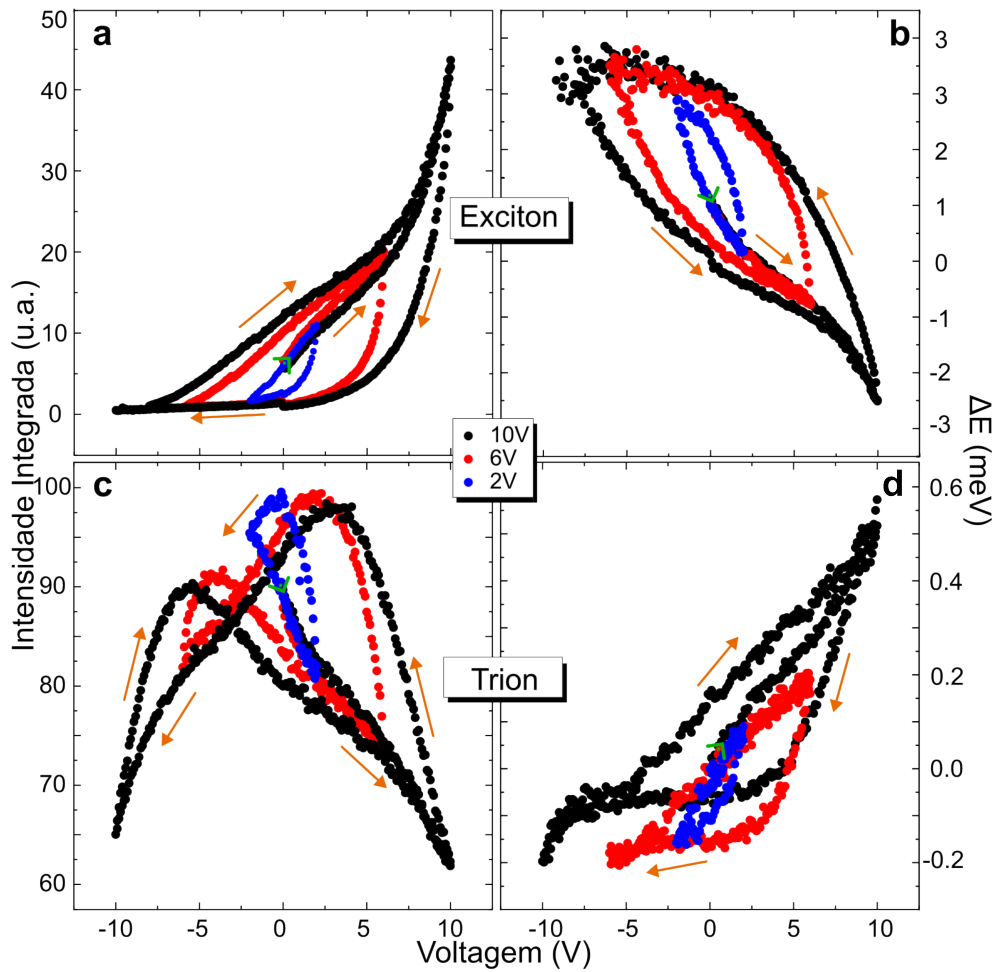


Figura 29 – Curvas de intensidade integrada e energia, variando-se o valor de V_{max} , para éxciton e trión. Na Figura estão demonstradas as amplitudes de 2 V (azul), 6 V (vermelho) e 10 V (preto).

Fonte: do autor.

Tal fato não foi reportado pela literatura até então, mesmo nos trabalhos que citaram a existência da histerese em dados de intensidade relativa de X^0 e X^- [2, 1]. Nota-se, portanto, que a histerese é altamente modulada por estímulos externos e, diferentemente dos trabalhos anteriores onde tal comportamento era apenas associado à razões de intensidade, neste trabalho são apresentados comportamentos individuais para éxciton e trión, os quais não foram discutidos na literatura até o presente momento. Tal fato remete aos exemplos de memória pré-existentes [1, 2], bem como aos efeitos de memória em emissões reportado por [40]. Devido a isso, as investigações experimentais apresentadas anteriormente induzem para a afirmação de que o fenômeno observado está, de fato, ligado à dinâmicas entre cargas e variáveis internas do sistema. Para confirmar tal hipótese, uma modelagem teórica foi realizada buscando reproduzir qualitativamente os resultados obtidos.

4.6 Modelagem teórica

É fato que um campo elétrico aplicado em um material pode alterar suas propriedades físicas, interagindo com variáveis internas tais como flutuação na população de portadores (δn) e polarização (δP), o que é essencial para a geração das condições necessárias para a observação de fenômenos de memória. Além deles, populações de portadores que estão fora do equilíbrio, as quais são regidas por diversos mecanismos de relaxação independentes entre si, chamados de tempos de relaxação, possuem papel essencial para a modelagem correta dos mecanismos envolvidos para a formação das curvas de histerese observadas [40]. Tais tempos de relaxação foram obtidos pelos diferentes tempos de decaimento apresentados pelos transientes medidos e apresentados na Figura 24.

Conforme indicado pela Ref. [40] e observado pelos resultados experimentais deste trabalho, as dinâmicas que regem a energia e a intensidade das emissões de X^0 e X^- envolvem as flutuações nas populações de portadores de carga e na polarização, como pode ser observado na Figura 30a. Em específico, para o dispositivo em estudo tais processos ocorrem no substrato de clinocloro e, conseqüentemente afetam a 1L-MoSe₂, Figura 30a. Ambos os processos, tanto de flutuação de polarização, que pode sofrer contribuições de diversos processos concomitantes de aprisionamento de cargas, quanto de modificação na população de portadores, foram reportados teoricamente por [40] e estão ligados ao mecanismos que modulam a histerese obtida experimentalmente. A flutuação na densidade de carga (δn), neste caso, é descrita como

$$\frac{d(\delta n_i)}{dt} = -\frac{\delta n_i}{\tau_i^{(n)}} + g_i^{(n)}(V), \quad (4.1)$$

onde $n = n_0 + \sum_i \delta n_i$ representa a flutuação na população de portadores para certos valores de equilíbrio. Ainda, as flutuações na polarização $P = P_0 + \sum_j \delta P_j$ seguem dinâmica similar [40], descrita como

$$\frac{d(\delta P_j)}{dt} = -\frac{\delta P_j}{\tau_j^{(p)}} + g_j^{(p)}(V), \quad (4.2)$$

com $\tau_j^{(p)}$ representando os tempos de relaxação para as dinâmicas de polarização. Em ambas as Equações 4.1 e 4.2 estão presentes os termos $g_i^{(n)}(V)$ e $g_j^{(p)}(V)$, que são relativos a funções de transferência de portadores fora do equilíbrio e polarização, respectivamente, e são dependentes de V [40].

Nesse sentido, cada processo j é caracterizado pelos tempos de relaxação $\tau_j^{(p)}$ e

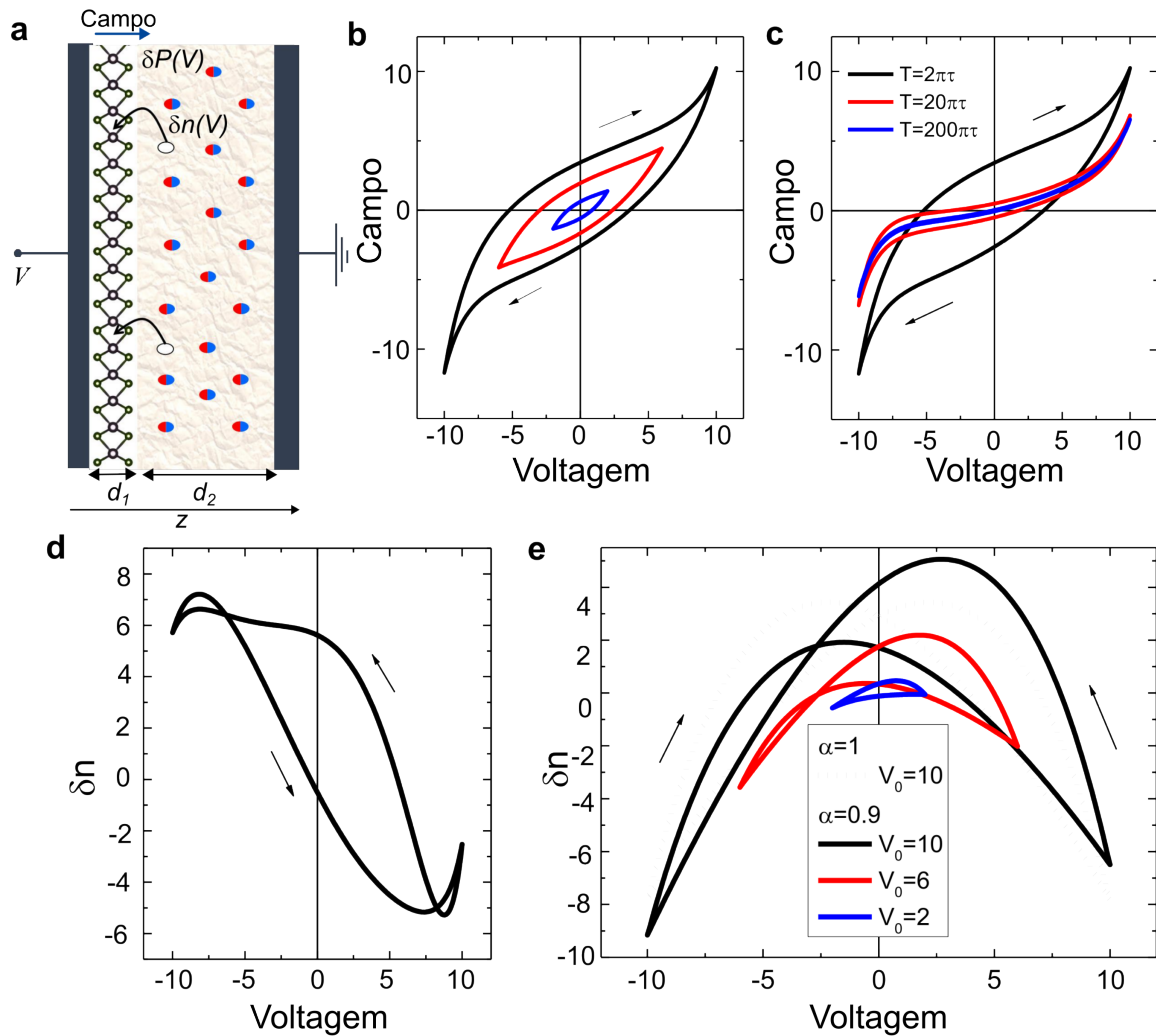


Figura 30 – Modelagem da histerese elétrica a partir da polarização e flutuação da população de portadores no dispositivo. (a) Representação do dispositivo composto por 1L-TMD em um substrato dielétrico, com ênfase na polarização δP e na flutuação da população de portadores δn sob a aplicação de campo elétrico externo. Representação de histereses que envolvem canais de perda de polarização: modulada também por (b) variação na amplitude de V e (c) variação no período do ciclo de V . Ainda, representação de histereses ocasionadas pela flutuação de cargas (d) considerando cinco canais de aprisionamento e escape e (e) com diferentes amplitudes de V .

Fonte: retirado de [50].

respectivas funções de transferência de polarização $g_j^{(p)}(V)$, dada por

$$g_j^{(p)} = \pm \frac{e\lambda_j}{2\eta} \left[\exp\left(\eta \frac{eV}{k_B T_{eff}}\right) - \exp\left(-\eta \frac{eV}{k_B T_{eff}}\right) \right] \quad (4.3)$$

onde e é a carga do elétron, $\lambda_j = \frac{4\pi m^*(k_B T_{eff})^2 \exp(-\frac{E_j^b}{k_B T_{eff}})}{(2\pi\hbar)^3}$, T_{eff} é a temperatura efetiva, E_j^b é a barreira de ativação para cada processo em desequilíbrio, e $\eta < 1$ representa a queda na eficiência de voltagem local. Na Eq. 4.3 o sinal positivo representa a contribuição da oscilação de cargas em sítios localizados no substrato (clinochloro), enquanto o sinal negativo corresponde à contribuições de fugas. A função de transferência apresentada na Eq. 4.3 foi utilizada para gerar os resultados da Figura 30b,c.

Além disso, as funções de geração para flutuações de carga com tempo de relaxação $\tau_j^{(n)}$ podem ser expressas por

$$g_j^{(n)} = \pm \frac{\lambda_j A}{\eta} \left[\exp\left(\pm \eta_L \frac{eV}{k_B T}\right) + \exp\left(\pm \eta_R \frac{eV}{k_B T}\right) - 2 \right] \quad (4.4)$$

para a qual A é a área do dispositivo, $\eta_R = \frac{\eta}{1+\alpha}$ e $\eta_L = \frac{\eta\alpha}{1+\alpha}$, com $\alpha \equiv \eta_L/\eta_R \in [0, \infty)$, quantificando a quebra de simetria local. Em perfeita simetria, $\alpha = 1$.

As funções de transferência utilizadas para gerar as histereses da Figura 30b,c estão apresentadas na Figura 31a. Já as funções utilizadas para gerar as histereses da Figura 30c,d estão apresentadas na Figura 31b,c, respectivamente.

Logo, se torna evidente que as energias de transição de éxciton e trión dependem da intensidade e direção do campo elétrico F_{TMD} sobre a 1L-TMD, que é dependente, por consequência da polarização, assim como descrito por

$$F_{TMD} = \left[\frac{V}{d_D} + \frac{\delta P(V)}{\epsilon_0} \right] \frac{(1 + \chi_D)}{(1 + \chi_{TMD})}, \quad (4.5)$$

onde d_D é a espessura do material dielétrico (clinochloro), χ_{TMD} e χ_D são a susceptibilidade dielétrica da 1L-TMD e do dielétrico, respectivamente [40].

Para a reprodução da forma de histerese respectiva ao trión, apresentada na Figura 30d e antes da passivação de defeitos, foram utilizados cinco processos distintos relacionados à população de portadores com tempos de relaxação contrastantes e assumindo dinâmicas concomitantes. Três destes processos acontecem num regime quasi-estacionário enquanto os demais possuem tempos comparáveis ao período do sweep de voltagem. Já para a reprodução da histerese da Figura 30e, que se estabeleceu após a passivação dos defeitos, foram utilizadas duas dinâmicas remanescentes com tempos de relaxação contrastantes e uma leve inversão de assimetria.

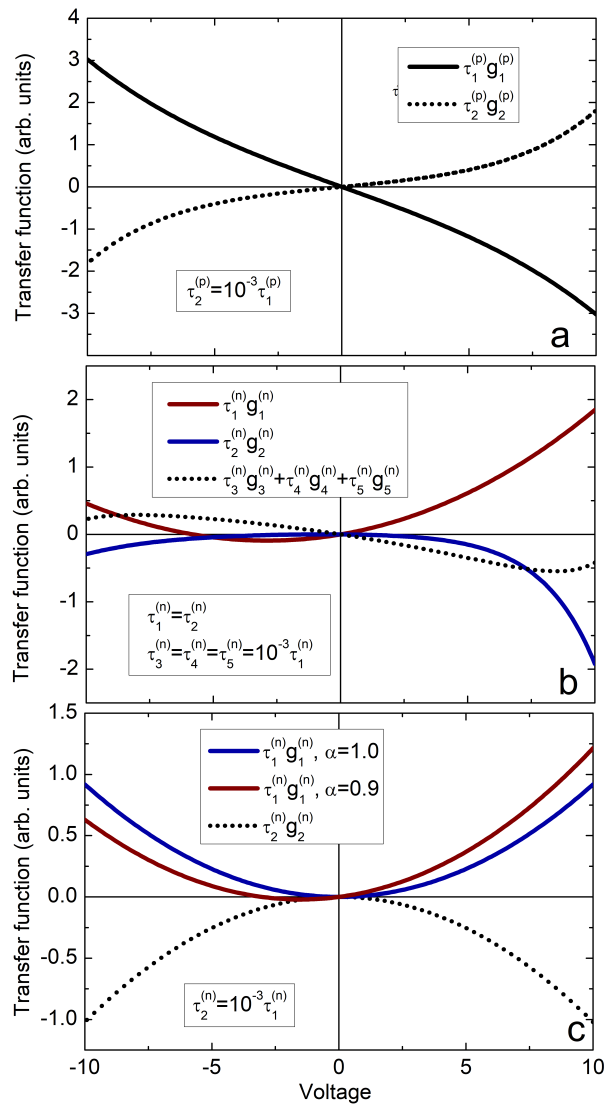


Figura 31 – (a) Funções de transferência relativas à polarização (curva sólida) e flutuação não-linear de polarização (curva tracejada) utilizadas para cálculos de campo elétrico local. (b) Funções de transferência de carga do substrato (clinocloro) para o TMD em função da voltagem aplicada relativa à Figura 30d. (c) Funções de transferência de carga do substrato (clinocloro) para o TMD em função da voltagem aplicada relativa à Figura 30e.

Fonte: retirado de [50].

Levando-se em consideração os processos citados anteriormente, foi possível modelar as histeres ocasionadas por δP e δn , com a utilização de determinados valores da função de transferência g , apresentados na Figura 31. Tais histereses possuem topologias que correspondem com aquelas encontradas experimentalmente, indicando a origem de cada fenômeno. Em específico, histeres ligadas ao éxciton são regidas por processos de polarização, assim como é possível observar nos quadros **b** e **c** da Figura 30, onde a histerese modelada depende da magnitude do campo e coincide com a topologia das histereses respectivas ao éxciton. Ainda, conforme observado na Figura 27, há um colapso da histerese com o aumento do tempo de medida. De acordo com o modelo proposto, a histerese simulada também apresenta tal colapso, visto na Figura 30c, corroborando a consistência do modelo teórico com relação aos dados experimentais e reforçando a ideia de que existem condições ótimas para a observação do fenômeno. Já os mecanismos referentes à histerese observada para trion envolvem a flutuação na população dos portadores de cargas, visto que os quadros **d** e **e** da Figura 30 dependem de δn e apresentam topologia similar ao reportado experimentalmente. No entanto, é fato que há um contraste entre as curvas formadas pelo trion antes e depois da passivação dos defeitos, que podem ser observadas nas Figuras 26b e 28c respectivamente, por exemplo.

De maneira geral, assim como reportado pela Ref. [40] e concluído a partir da modelagem teórica deste trabalho, o fenômeno de memória em emissões relativas a éxcitons tem origem em processos que envolvem polarização, enquanto os trions são regidos majoritariamente por processos de flutuação de portadores. Ainda, é notável que na modelagem de curvas complexas, como as apresentadas neste estudo, deve-se considerar múltiplas flutuações não-estacionárias para uma descrição precisa dos mecanismos que originam o fenômeno. Tudo isso indica que o clinoclóro e suas impurezas tem papel relevante para que processos de memória sejam despertados, visto que não são observados em tal magnitude para dispositivos contendo apenas hBN como isolante.

5 Conclusões e Perspectivas

Com o objetivo de confirmar a existência dos mem-emissores propostos pela Ref. [40], além de analisar a influência de um substrato baseado em um filossilicato, o clinocloro, no comportamento das emissões de X^0 e X^- em monocamadas de MoSe_2 , foram realizadas medidas de PL em função da aplicação de um campo elétrico externo em dois dispositivos (baseado em hBN (amostra padrão) e em clinocloro). Foi perceptível que tanto o dispositivo padrão quanto o de clinocloro apresentaram valores próximos de largura de linha de emissão, 8.9 meV e 4.3 meV, respectivamente, bem como energias similares. Isso demonstra o potencial desse filossilicato como substrato alternativo ao hBN para o uso em vdWHs, pois além de preservar as emissões dos TMDs, o clinocloro é atômicamente plano, com rugosidade de 0.26 nm e possui um alto valor de *gap*, da ordem de 4.5 eV [13]. No entanto, diferente da amostra padrão que apresentou apenas mudanças sutis nas emissões de PL quando sobre a aplicação de V , o dispositivo contendo o clinocloro como substrato apresentou histereses robustas, tanto em intensidade quanto em energia das emissões, o que indica respostas de memória óptica. Tal comportamento se mostrou estável ao verificar a dependência com diferentes ciclos sequenciais de V . Ainda, a dependência temporal das emissões do dispositivo de clinocloro após um pulso de voltagem demonstraram a existência de vários processos dinâmicos distintos ocorrendo simultaneamente, os quais envolvem parâmetros internos do material e governam as histereses.

Portanto, neste trabalho foram apresentadas evidências robustas para a existência de mem-emissores, propostos pela Ref. [40]. O dispositivo estudado, formado por 1L- MoSe_2 e clinocloro, apresentou comportamentos de emissão, para X^0 e X^- , dependentes dos estímulos externos (aplicação de campo elétrico externo, potência de excitação e velocidade de varredura de V). Comparando o comportamento com o dispositivo padrão de hBN, pode-se concluir que substratos ricos em defeitos e impurezas são apropriados para a emergência dos efeitos de memória. Isso é evidenciado pela presença de forte histerese no dispositivo contendo clinocloro, o qual apresenta impurezas de Fe e H_2O estrutural, por exemplo [13, 14]. Ainda, a origem do comportamento observado pôde ser determinada a partir do modelo teórico utilizado. Nesse sentido, atribui-se o fenômeno aos processos de flutuação na polarização e na população de portadores, bem como nas suas dinâmicas dependentes do tempo. Controlando tais variáveis, torna-se possível a produção de dispositivos emissores com controle de memória, o que abre portas para o desenvolvimento de um novo caminho dentre os dispositivos optoeletrônicos.

Os próximos passos desse trabalho envolvem medidas envolvendo campo magnético externo, aplicado em temperaturas criogênicas, desejando-se investigar alterações no fator g e separação Zeeman sofrida por X^0 e X^- para $B \neq 0$. Além disso, a verificação de

existência de comportamentos de memória em temperatura ambiente e a divulgação de tais resultados para a comunidade científica, a partir de publicações em revistas.

6 Divulgação e produção científica

- Participação em pôster no Encontro de Outono da Sociedade Brasileira de Física (EOSBF) 2024, sob o título de “Memory Effects in Ultrathin hBN/MoSe₂/Clinochlore Devices” com premiação de melhor pôster na categoria de Semicondutores;
- A. Ames, Frederico B. de Sousa, Gabriel A. D. Souza, Raphaelade Oliveira, Igor R. F. Silva, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Gilmar E. Marques, Ingrid D. Barcelos, Alisson R. Cadore, Victor López-Richard, Marcio D. Teodoro. “*Optical memory in a MoSe₂/Clinochlore device*”. Em submissão (2024);
- Coautoria nos artigos em submissão:
 - Sousa, Frederico B., et al. “Strong magneto-optical responses of an ensemble of defect-bound excitons in aged WS₂ and WSe₂ monolayers.” arXiv preprint arXiv:2404.04131 (2024).
 - Lopez-Richard, Victor, et al. “The Emergence of Mem-Emitters.” arXiv preprint arXiv:2407.18164 (2024).
 - Sousa, Frederico B., et al. “Giant Valley Zeeman Splitting in V-doped WSe₂ Monolayer”. Em submissão (2024)
- Contribuições nos trabalhos que serão/foram apresentados em congressos:
 - Pôster:*
 - Andreij C. Gadelha. “Magneto-optical properties and thermal stability of twisted moiré homobilayers”. BWSP (2024);
 - Lucas Liberal Fonseca. “A Tip Enhancement Photoluminescence Spectroscopy (TEPL) approach on single photon emitters”. BWSP (2024);
 - Maria Clara Godinho de Oliveira. “Magneto Dependent Exciton-Phonon Coupling in Twisted WSe₂”. BWSP (2024);
 - Oral:*
 - Maria Clara Godinho de Oliveira. “Magneto Dependence of Excitonic States of Twisted WSe₂.” XXI B-MRS Meeting (2023);
 - Frederico Barros de Sousa. “Magneto-optical properties of TMD monolayers induced by defects”. **Young Researcher**. BWSP (2024);
 - Frederico Barros de Sousa. “Optical and magneto-optical investigation of defects in WS₂ and WSe₂ monolayers”. XXII B-MRS Meeting (2024);

- Maria Clara Godinho de Oliveira. “Magneto Dependence of Excitonic States of Twisted WSe₂”. XXII B-MRS Meeting (2024);
- Lucas Liberal Fonseca. “Quantum confinement emissions on strained monolayer WSe₂: A Tip Enhancement Photoluminescence Spectroscopy (TEPL) approach on single photon emitter”. XXII B-MRS Meeting (2024);

Referências

- 1 ROCH, J. G. et al. Quantum-Confined Stark Effect in a MoS₂ Monolayer van der Waals Heterostructure. *Nano Lett.*, v. 18, p. 1070–1074, 2018.
- 2 CHOI, J. et al. Tuning Exciton Emission via Ferroelectric Polarization at a Heterogeneous Interface between a Monolayer Transition Metal Dichalcogenide and a Perovskite Oxide Membrane. *Nano Lett.*, v. 24, p. 8948–8955, 2024.
- 3 PUCHER, T. et al. [strong electrostatic control of excitonic features in mos₂ by a free-standing ultrahigh- κ ferroelectric perovskite]. *Advanced Functional Materials*, n/a, n. n/a, p. 2409447, 2024.
- 4 FERRARI, A. C. et al. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale*, The Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 11, p. 4598–4810, 03 2015. ISSN 2040-3364.
- 5 NOVOSELOV, K. S. et al. 2D materials and van der Waals heterostructures. *Science*, v. 353, p. 461, 2016.
- 6 KIM, K. S. et al. The future of two-dimensional semiconductors beyond Moore’s law. *Nat. Nanotechnol.*, v. 19, p. 895–906, 2024.
- 7 BARCELOS, I. D. et al. Phyllosilicates as earth-abundant layered materials for electronics and optoelectronics: Prospects and challenges in their ultrathin limit. *J. Appl. Phys.*, v. 134, p. 090902, 2023.
- 8 SHANMUGAM et al. A review of the synthesis, properties, and applications of 2d materials. *Particle & Particle Systems Characterization*, v. 39, n. 6, p. 2200031, 06 2022.
- 9 KOLOBOV, A. V.; TOMINAGA, J. *Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides*. 1st. ed. Suíça: Springer, 2016. v. 239.
- 10 ZHOU, M. et al. How defects influence the photoluminescence of TMDCs. *Nano Res.*, v. 14, p. 29–30, 2021.
- 11 FOX, M. *Optical Properties of Solids*. 2nd. ed. New York: Oxford University Press, 2010.
- 12 FRISENDA, R. et al. Naturally occurring van der Waals materials. *2D Mater. Appl.*, v. 4, p. 17033, 2017.
- 13 OLIVEIRA, R. de et al. High throughput investigation of an emergent and naturally abundant 2D material: Clinocllore. *Applied Surface Science*, v. 599, p. 153959, 2022.
- 14 OLIVEIRA, R. de et al. Water nanochannels in ultrathin clinocllore phyllosilicate mineral with ice-like behavior. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 0, n. 0, p. null, 0.
- 15 MANZELI, S. et al. 2D transition metal dichalcogenides. *Nat. Rev. Mater.*, v. 2, p. 38, 2017.

- 16 ROLDÁN, R. et al. Electronic properties of single-layer and multilayer transition metal dichalcogenides MX_2 ($M = \text{Mo}, \text{W}$ and $X = \text{S}, \text{Se}$). *Ann. Phys.*, v. 526, p. 347–357, 2014.
- 17 TONNDORF, P. et al. Photoluminescence emission and Raman response of monolayer MoS_2 , MoSe_2 , and WSe_2 . *Optics Express*, v. 21, p. 4908–4916, 2013.
- 18 WANG, G. et al. Colloquium: Excitons in atomically thin transition metal dichalcogenides. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 90, p. 021001, Apr 2018.
- 19 MUELLER, T.; MALIC, E. Exciton physics and device application of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors. *npj 2D Materials and Applications*, v. 2, n. 1, p. 29, sep 2018.
- 20 GEIM, A. K.; GRIGORIEVA, I. V. Van der waals heterostructures. *Natures*, v. 499, p. 419–425, 2013.
- 21 MALIC, E. et al. Exciton transport in atomically thin semiconductors. *Nature Communications*, v. 14, p. 3430, 2023.
- 22 MAK, K. F. et al. Atomically thin MoS_2 : A new direct-gap semiconductor. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 105, p. 136805, Sep 2010.
- 23 MAK, K. F.; SHAN, J. Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides. *Nature Photonics*, v. 10, n. 4, p. 216–226, apr 2016.
- 24 ANDRZJEWSKI, D. et al. Flexible large-area light-emitting devices based on WS_2 monolayers. *Adv. Optical Mater.*, v. 8, p. 1000694, 2020.
- 25 NOVOSELOV, K. S. et al. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 102, n. 30, p. 10451–10453, jul. 2005. ISSN 1091-6490. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0502848102>.
- 26 JADCZAK, J. et al. Probing of free and localized excitons and trions in atomically thin WSe_2 , WS_2 , MoSe_2 and MoS_2 in photoluminescence and reflectivity experiments. *Nanotechnology*, v. 28, p. 395702, 2017.
- 27 ROSS, J. S. et al. Electrical control of neutral and charged excitons in a monolayer semiconductor. *Nat. Comm.*, Macmillan, v. 4, n. 1474, p. n/a, 02 2013.
- 28 HAO, K. et al. Neutral and charged inter-valley biexcitons in monolayer MoSe_2 . *Nat. Commun.*, v. 8, p. 15552, 2017.
- 29 YANG, M. et al. Thermally driven crossover from indirect toward direct bandgap in 2D semiconductors: MoSe_2 versus MoS_2 . *Nano Lett.*, v. 12, p. 5576–5580, 2012.
- 30 GRZESZCZYK, M. et al. The effect of metallic substrates on the optical properties of monolayer MoSe_2 . *Sci. Rep.*, v. 10, p. 4981, 2020.
- 31 YUAN, M. et al. Substrate effect on band bending of MoSe_2 monolayer near mirror-twin domain boundaries. *Adv. Electron. Mater.*, 2023.
- 32 ZHANG, K. et al. Two dimensional hexagonal boron nitride (2D-hBN): Synthesis, properties and applications. *J. Mater. Chem.*, v. 5, n. 46, p. 11992–12022, 2017.

- 33 CADWELL, J. D. et al. Photonics with hexagonal boron nitride. *Nat. Rev. Mater.*, v. 4, p. 552–567, 2019.
- 34 WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; KANDA, H. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *Nature Mater.*, v. 3, p. 404–409, 2004.
- 35 DEAN, C. R. et al. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature Nanotechnology*, v. 5, n. 10, p. 722–726, 2010.
- 36 XUE, J. et al. Scanning tunnelling microscopy and spectroscopy of ultra-flat graphene on hexagonal boron nitride. *Nat. Mater.*, v. 10, p. 282–285, 2011.
- 37 CADIZ, F. et al. Excitonic Linewidth Approaching the Homogeneous Limit in MoS₂-Based van der Waals Heterostructures. *Phys. Rev. X.*, v. 7, p. 012026, 2017.
- 38 GADELHA, A. *Unraveling Optoelectronic Properties of 2D Materials*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Minas Gerais, 2019.
- 39 PAIVA, A. B. et al. Temperature, detriment, or advantage for memory emergence: The case of ZnO. *J. Chem. Phys.*, v. 157, p. 014704, 2022.
- 40 LOPEZ-RICHARD, V. et al. *The Emergence of Mem-Emitters*. 2024. Disponível em: <<https://arxiv.org/abs/2407.18164>>.
- 41 LOPEZ-RICHARD, V. et al. Tuning the conductance topology in solids. *Journal of Applied Physics*, v. 133, n. 13, p. 134901, 04 2023. ISSN 0021-8979.
- 42 GFROERER, T. H. *Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces*. In: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. ed. Chinchester: John Wiley & Sons Ltd, 2000.
- 43 ZHANG, M. T. and J. et al. Mechanisms and applications of steady-state photoluminescence spectroscopy in two-dimensional transition-metal dichalcogenides. *ACS Nano*, v. 14, p. 14579–14604, 2020.
- 44 JUNIOR, V. L. *Relaxação de spin em nanoestruturas semicondutoras*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de São Carlos, 2023.
- 45 WILSON, T.; SHEPPARD, C. *Theory and Practice of Scanning Optical Microscopy*. 1st. ed. London: Academic press, 1984.
- 46 WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; KANDA, H. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *Nat. Mat.*, v. 3, p. 404–409, 2004.
- 47 ONODERA, M. et al. Assembly of van der Waals heterostructures: exfoliation, searching, and stacking of 2D materials. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. 59, p. 010101, 2020.
- 48 FRISENDA, R. et al. Recent progress in the assembly of nanodevices and van der waals heterostructures by deterministic placement of 2D materials. *Chem. Soc. Rev.*, v. 47, p. 53–68, 2018.
- 49 PUEBLA, S. et al. Apparent colors of 2D materials. *Adv. Photonics Res.*, v. 3, p. 2100221, 2022.

50 AMES, A. et al. *Optical memory in a MoSe₂/Clinochlore device*. 2024. Disponível em: <<https://arxiv.org/abs/2410.07042>>.