

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SALERNO
Dipartimento di Fisica E.R. Caianiello



CORSO DI DOTTORATO DI RICERCA
IN FISICA E TECNOLOGIE EMERGENTI

XXXVIII Ciclo

ABSTRACT

Surface and Interface Effects in Transition-Metal-
Dichalcogenide-based Functional Optoelectronic Devices

Supervisor:

Prof. Antonio Di Bartolomeo

Candidata:

Kimberly Intonti

Matr.: 8860200004

Coordinatore di dottorato:

Prof.ssa Roberta Citro

ANNO ACCADEMICO 2024/2025

Two-dimensional (2D) transition metal dichalcogenides (TMDs) have attracted significant interest as building blocks for next-generation electronic and optoelectronic technologies. Their atomic-scale thickness, large surface-to-volume ratio, tunable band structures, and strong light–matter interactions enable diverse transport and photoresponse mechanisms, while making their behaviour highly sensitive to environmental exposure, structural defects, and interface quality.

A key prerequisite for reliable 2D technologies is surface stability. Using a synergistic combination of AFM, SEM, STM, STEM-EDX, XPS, Raman spectroscopy, and DFT simulations, the oxidation of ZrSe₂, an air-sensitive group-IV TMD, is investigated. Oxidation initiates at surface defects and edges, forming Se-rich protrusions and nanowires over time. Encapsulation is thus required to limit degradation, highlighting the critical role of surface passivation.

In TMD semiconductors with reversible surface interactions, surface-mediated processes act both as a source of tunability and a key performance bottleneck. This interplay was studied via pressure- and temperature-dependent measurements of few-layer ReS₂ field-effect transistors. At ambient pressure, air-induced electron trapping reduces mobility, broadens hysteresis, and causes persistent photoresponse, while vacuum desorption increases carrier density and response speed. Temperature-dependent studies (80–350 K) reveal trap-mediated and contact-limited transport at metal- and oxide-semiconductor interfaces. Photoresponse transitions from fast, linear behaviour at low temperature to slower, thermally activated dynamics at higher temperatures.

To achieve robust and efficient architectures, mixed-dimensional ReS₂/Si van der Waals heterojunctions were fabricated, where a vertical built-in electric field enables rapid separation of photogenerated carriers. These devices combine the strong light–matter interaction and direct bandgap of ReS₂ with mature silicon processing technology. The ReS₂/n-Si device exhibits diode-like behaviour in the dark, consistent with first-principles calculations confirming type-II band alignment. Under illumination, a linear, stable, multimode photodetection response is observed, with microsecond-scale switching in self-powered mode. Optimizing device geometry and fabrication yields improved responsivity (up to 10³ A/W) and enhanced weak-signal detectivity across the visible–NIR range, maintaining fast and reliable operation even at low temperature.

This work also demonstrates how the intrinsic responsiveness of 2D materials can enable adaptive, multifunctional electronic architectures. Ambipolar semiconductors were chosen for their ability to support both n- and p-type conduction, providing a broader set of electro-optical responses than unipolar 2D materials. In this framework, a MoTe₂-based FET exhibits gate-tunable bidirectional photoconductivity, with positive and negative photocurrents depending on electrostatic configuration and trap-state dynamics, providing a proof-of-concept

analogy to retinal ON/OFF-like response. WSe₂-based transistors show a light-induced transition from ambipolar to anti-ambipolar behaviour, producing a Λ -shaped transfer curve and three distinct current levels, promising for ternary or multi-bit logic architectures beyond conventional binary operation.

By systematically examining how structural properties, external stimuli, and device architecture influence charge transport and photoresponse in 2D semiconductors, this thesis highlights the versatility and technological potential of TMD systems, providing a pathway for the reliable integration of 2D materials into functional optoelectronic devices.

I dicalcogenuri di metalli di transizione bidimensionali (2D TMD) hanno suscitato un grande interesse come materiali fondamentali per le tecnologie elettroniche e optoelettroniche di nuova generazione. Il loro spessore a scala atomica, l'elevato rapporto superficie/volume, la possibilità di modulare la struttura a bande e le forti interazioni luce-materia consentono una grande varietà di meccanismi di trasporto e di fotorisposta, rendendo al contempo il loro comportamento altamente sensibile all'esposizione ambientale, ai difetti strutturali e alla qualità delle interfacce.

Un requisito fondamentale per lo sviluppo di tecnologie 2D affidabili è la stabilità superficiale. Attraverso la combinazione sinergica di AFM, SEM, STM, STEM-EDX, XPS, spettroscopia Raman e simulazioni DFT, è stato studiato il processo di ossidazione dello ZrSe_2 , un TMD del gruppo IV sensibile all'aria. L'ossidazione si innesca in corrispondenza di difetti superficiali e bordi, portando alla formazione di protrusioni e nanofili ricchi di selenio. È quindi necessario l'incapsulamento per limitare tali fenomeni di degradazione, sottolineando il ruolo cruciale della passivazione superficiale.

Al contrario, nei semiconduttori TMD che presentano interazioni superficiali reversibili con le specie ambientali, i processi mediati dalla superficie rappresentano sia una fonte di modulazione sia un limite prestazionale.

Questa interazione è stata studiata mediante misure in funzione di pressione e temperatura su transistor a effetto di campo (FET) basati su pochi strati di ReS_2 . A pressione ambiente, l'intrappolamento elettronico indotto dall'adsorbimento di molecole d'aria sulla superficie del materiale riduce la mobilità, aumenta l'isteresi e genera una fotorisposta lenta e persistente, mentre il desorbimento delle molecole in condizioni di vuoto incrementa la densità di portatori e la velocità di risposta. Le misure in funzione della temperatura (80–350 K) evidenziano un trasporto dominato da stati trappola e limitato dai contatti alle interfacce metallo-semiconduttore e ossido-semiconduttore. La fotorisposta transisce da un comportamento rapido e lineare a basse temperature a dinamiche più lente e termicamente attivate a temperature più elevate.

Per realizzare architetture più robuste ed efficienti, sono state fabbricate eterogiunzioni van der Waals a dimensionalità mista ReS_2/Si , nelle quali un campo elettrico interno verticale consente una rapida separazione dei portatori fotogenerati. Questi dispositivi combinano le forti interazioni luce-materia e il bandgap diretto del ReS_2 con la maturità tecnologica del silicio.

Il dispositivo $\text{ReS}_2/n\text{-Si}$ mostra un comportamento di tipo diodo in assenza di illuminazione, coerente con calcoli ab initio che confermano un allineamento di banda di tipo II all'interfaccia ReS_2/Si . Sotto illuminazione, si osserva una risposta lineare, stabile e multimodale, con tempi di commutazione sulla scala dei microsecondi in modalità auto-alimentata. Un'ulteriore ottimizzazione della geometria del dispositivo e del processo di

fabbricazione migliora la responsività (fino a 103 A/W) e la rilevabilità di segnali deboli nell'intervallo visibile–vicino infrarosso, garantendo prestazioni rapide e affidabili anche a basse temperature.

Questo lavoro dimostra inoltre come la risposta intrinseca dei materiali 2D possa essere sfruttata per realizzare architetture elettroniche adattive e multifunzionali. I semiconduttori ambipolari sono stati scelti in quanto permettono sia conduzione di tipo n che p, offrendo una maggiore versatilità rispetto ai materiali unipolari.

In questo contesto, un FET basato su MoTe_2 mostra una fotoconduttività bidirezionale modulabile tramite gate, con fotocorrenti positive e negative che emergono in funzione della configurazione elettrostatica, fornendo un'analogia con la risposta ON/OFF della retina. Analogamente, transistor basati su WSe_2 mostrano una transizione indotta dalla luce da comportamento ambipolare ad anti-ambipolare, producendo una curva di trasferimento a forma di Λ e tre distinti livelli di corrente. Questo comportamento multilivello è promettente per architetture logiche ternarie o multi-bit, andando oltre il paradigma binario convenzionale.

Analizzando sistematicamente l'influenza delle proprietà strutturali, degli stimoli esterni e dell'architettura del dispositivo sul trasporto di carica e sulla fotorisposta nei semiconduttori 2D, questa tesi evidenzia la versatilità e il potenziale tecnologico dei sistemi basati su TMD, fornendo un percorso per la loro integrazione affidabile in dispositivi optoelettronici funzionali.