

Thorsten Deilmann

Optische Eigenschaften von 2D Materialien

Einleitung

Zweidimensionale Materialien besitzen eine Reihe außergewöhnlicher Eigenschaften. Besonders interessant sind dabei Eigenschaften, die einen Beitrag zur Bewältigung der großen Herausforderungen unserer Zeit liefern können. Dies sind z.B. die Umwandlung von Licht in elektrische Energie in Solarzellen und der umgekehrte Effekt in Leuchtdioden. Wie in konventionellen 3D Materialien funktioniert diese Umwandlung besonders effektiv, wenn eine direkte Bandlücke „passender“ Größe vorhanden ist. Durch die Absorption von Licht kann so ein besetzter elektronischer Zustand angeregt werden. Während das am meisten erforschte 2D Material Graphen keine Bandlücke aufweist, sind mittlerweile eine große Zahl an Materialien mit unterschiedlich großen Bandlücken identifiziert worden. Dazu gehören z.B. hexagonales Bornitrid oder die Klasse der Übergangsmetall-Dichalkogeniden wie MoS_2 (kurz TMDCs) [1]. Mehr als 1500 weitere Kandidaten sind theoretisch vorhergesagt worden [2] und warten auf ihre experimentelle Synthetisierung.

Optische Absorption von Monolagen

Neben Anregungen, die energetisch oberhalb der direkten Bandlücke stattfinden, können das angeregte Elektron und das zurückbleibende Loch binden. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Ladung bildet sich ein elektronischer Zustand aus, der Exziton genannt wird und welcher sich analog zum Wasserstoffatom verhält. Die Stärke der anziehenden Coulombwechselwirkung, d.h. die Bindungsenergie, ist in 2D Materialien oft recht groß, bis zu mehr als 1 eV [2]. Darüber hinaus kann so eine Anregung auch noch ein weiteres Elektron (oder auch Loch) binden und zu einem sogenannten Trion werden, falls – wie experimentell oft beobachtet – eine Dotierung vorliegt. Diese klassisch nicht erklärbare Bindung findet statt, weil das Elektron das Exziton polarisiert und dann wiederum am positiven Ende binden kann. Eine realistische Beschreibung von Exzitonen und Trionen ist erst im Rahmen der Quantenphysik möglich [3]. Bild 1 vergleicht beispielhaft die experimentelle Messung der Absorption mit theoretischen ab-initio Rechnungen.

Startpunkt für diese Rechnungen ist die Dichtefunktionaltheorie, welche in der Lage ist, die zeitunabhängige elektronische Schrödingergleichung für feste Atompositionen näherungs-

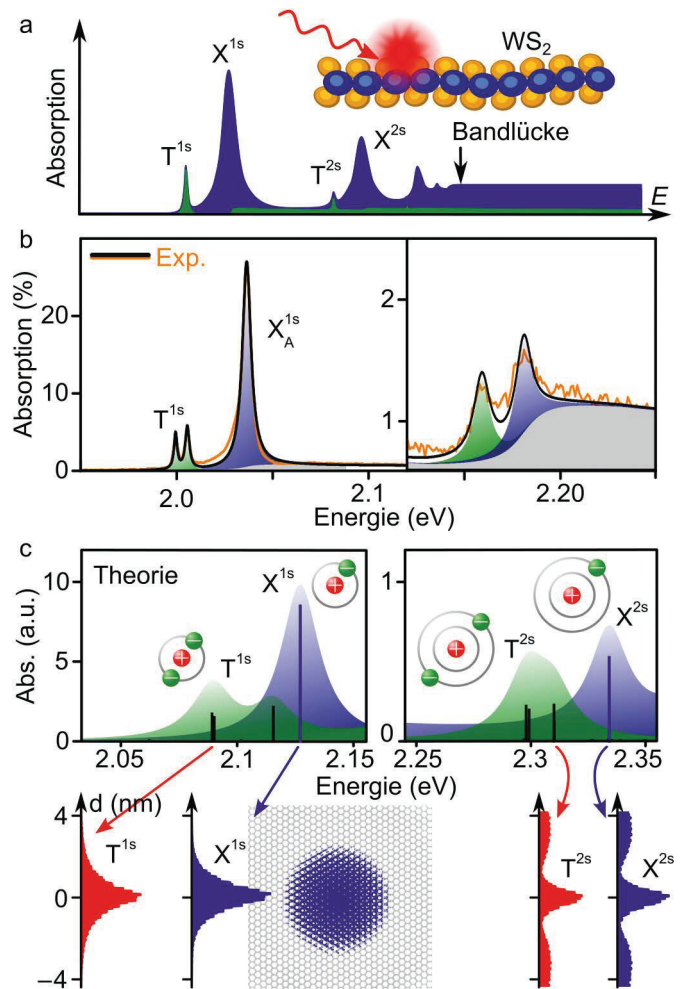


Bild 1: Optische Absorption von WS_2 . a) Schematisch, b) experimentelle Messung und c) ab-initio Rechnung. Modifiziert nach [2].

weise zu lösen. Bei zusätzlicher Berücksichtigung der van der Waals Wechselwirkungen lässt sich so die atomare Struktur der 2D Schichten sehr gut vorhersagen. Auch eine erste Näherung für viele weitere Eigenschaften, wie z.B. der Bandstruktur, lässt sich finden. Aufgrund der unvollständigen Beschreibung der elektrostatischen Effekte ist die Güte begrenzt, beispielsweise werden Bandlücken von 2D Materialien um durchschnittlich etwa 40% unterschätzt [2]. Die Vielteilchentheorie bietet eine deutlich verbesserte Beschreibung von Eigenschaften, die nicht ausschließlich vom elektronischen Grundzustand beeinflusst werden. In der zumeist verwendeten GW Näherung zeigen etwa die gerade angesprochenen Bandlücken eine sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Werten. Die resultierenden Zustände sind sogenannte Quasiteilchen, also Elektronen und Löcher, die als kollektive Eigenschaft des Materials

PD Dr. Thorsten Deilmann
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Institut für Festkörpertheorie
Wilhelm-Klemm-Straße 10, 48149 Münster
thorsten.deilmann@uni-muenster.de
DOI-Nr.: 10.26125/7fy1-mq18

zu verstehen sind. Zur Beschreibung von Exzitonen und Trionen muss zusätzlich noch deren Wechselwirkung ausgewertet werden. Im Rahmen der Bethe-Salpeter Gleichung [4] lassen sich die Energien dieser Anregungen sowie die Oszillatorstärke der Wechselwirkung mit Licht bestimmen. Um eine ausreichend genaue Beschreibung zu erhalten, werden Rechenleistungen benötigt, die typischerweise nur auf Supercomputern zur Verfügung stehen.

In Bild 1 lässt sich das Resultat einer solchen Rechnung für das TMDC WS_2 erkennen. Unterhalb der direkten elektronischen Bandlücke von etwa 2.8 eV (im Vakuum) finden sich Peaks, die sowohl von Exzitonen als auch Trionen stammen. Die räumliche Vorstellung dieser Anregungen ist aufgrund der vielen Freiheitsgrade nicht einfach. In Bild 1c ist dazu die Position des Lochs in der Mitte festgehalten und es wird die Wahrscheinlichkeit ein Elektron zu finden abgebildet. Die fast kreisförmigen Anregungen erstrecken sich über mehrere Nanometer, d.h. hunderte Atome. Im Vergleich zu Exzitonen sind Trionen etwas weiter ausgedehnt, da sich die beiden negativ geladenen Elektronen abstoßen. Die energetisch tiefsten optisch aktiven Zuständen finden sich bei etwas über 2 eV und haben 1s Charakter. Mit fast 200 meV höherer Energie sind weitere Peaks erkennbar, analog zum Wasserstoffatom handelt es sich hierbei um 2s Zustände. Im Experiment zeigt sich für die tiefsten Anregungen eine sehr starke Lichtabsorption von ca. 25% durch nur eine 2D Schicht mit einer Dicke von 3 Atomen. So können 2D Materialien auch mit geringstem Volumen sehr effizient sein.

Veränderung durch die Umgebung/Stapelung

2D Materialien haben naturgemäß eine sehr große Oberfläche. Auch wenn einzelne 2D Schichten weitgehend inert sind und hauptsächlich durch die van der Waals Wechselwirkung binden, lassen sie sich von außen beeinflussen. Schon in Bild 1 zeigte das Experiment, in welchem WS_2 in hexagonalem Bornitrid eingeschlossen ist, eine deutliche Verkleinerung der Bandlücke auf gut 2.2 eV. Andererseits hat sich gezeigt, dass die optischen Eigenschaften durch die Umgebung weniger stark beeinflusst werden – oft resultiert nur eine Verschiebung zu tieferen Energien um wenige meV [5]. Anders sieht die Situation jedoch aus, wenn man eine weitere Schicht eines 2D Materials mit ähnlichen energetischen Zuständen in Kontakt bringt. Beispielsweise lassen sich hier jegliche Kombinationen aus den meistverwendeten TMDCs MX_2 mit $M=\text{Mo}/\text{W}$ und $X=\text{S}/\text{Se}/\text{Te}$ nennen. Die grundlegenden physikalischen Eigenschaften sind aber schon in zwei gleichen Schichten vorhanden, beispielsweise einer Bilage MoS_2 . Neben leicht modifizierten Anregungen, welche auch in nur einer Schicht vorhanden sind, hat sich gezeigt, dass es weitere Anregungen gibt, die zwischen den Schichten stattfinden – so genannte Interlagen-Anregungen [6]. Aufgrund des größeren mittleren Abstands von Elektronen und Löchern auf verschiedenen Schichten ist ihre Lebenszeit deutlich größer und auch die Trennung von Elektron und Loch einfacher. Zur Untersuchung des Charakters der Anregungen bieten sich vertikale elektrische Felder an. Während die Eigenschaften der einzelnen Schichten gleich bleiben, lässt sich ihre energetische Lage zueinander verschieben.

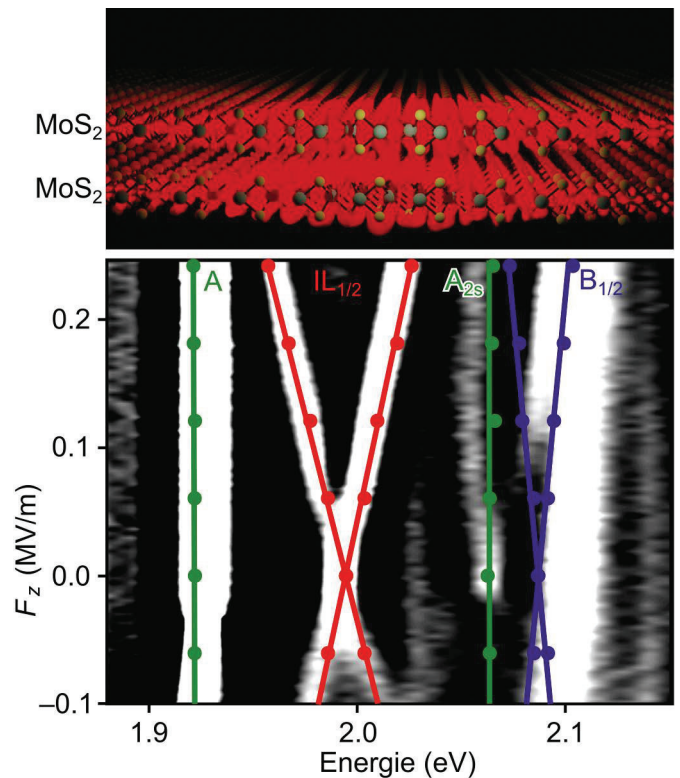


Bild 2: Exzitonische Wellenfunktion und Reflektivität der Bilage MoS_2 in Abhängigkeit des vertikalen elektrischen Feldes F_z . Modifiziert nach [3].

In Bild 2 führt das dazu, dass einige Anregungen energetisch unverändert bleiben, während andere linear mit dem angelegten Feld verschieben. Die theoretischen Rechnungen sind als farbige Linien dargestellt, welche auf die experimentellen Messungen gezeichnet sind. Die Anregungen in beiden Schichten (A, A_{2s} , ...) finden separat und bei gleichen Energien auf der oberen und der unteren Schicht statt. Anders sieht dies für die Interlagen-Anregungen ($IL_{1/2}$ und $B_{1/2}$) aus. Weil es sowohl eine Anregung von der oberen zur unteren Schicht und umgekehrt geben kann, finden sich zwei Peaks, die bei Anlegen des elektrischen Feldes mit unterschiedlichem Vorzeichen verschieben. Im Vergleich zu Heterostrukturen, die aus verschiedenen Materialien zusammengesetzt sind, ist die Oszillatorstärke in der Bilage sehr groß. Die Interlagen-Exzitonen sind mit Anregungen, die nur in einer Schicht stattfinden, gemischt, was sogar die Beobachtung bei Raumtemperatur ermöglicht [6]. Andererseits ist das Interlagen-Exziton energetisch nicht die tiefste Anregung. Heterostrukturen zeichnen sich oftmals durch energetisch tiefste Interlagen-Zustände aus, welche aufgrund der fehlenden Mischung aber nur eine sehr kleine Oszillatorstärke besitzen. Im Gegensatz zu Bild 2 weisen diese keine X-förmige Signatur beim Anlegen eines elektrischen Feldes auf, sondern zeigen aufgrund der gebrochenen Symmetrie nur eine der beiden Linien.

Fazit

Neben den vorgestellten Eigenschaften zeigen 2D Materialien weitere spannende Phänomene. Bei der Identifikation der optischen Anregungen lässt sich beispielsweise der Zeeman-Effekt ausnutzen, welcher die Peaks unterschiedlich stark in

angelegten Magnetfeldern verschiebt. In TMDCs sind diese optischen Anregungen mit dem Spin gekoppelt und der Spin kann durch zirkular polarisiertes Licht ausgelesen bzw. geändert werden [7]. Weitere spannende Anknüpfungspunkte bietet auch die Klasse der 2D Magneten. So gibt es eine Reihe von Materialien wie $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ oder CrI_3 , die sowohl ferromagnetische Eigenschaften als auch eine vielversprechende optische Signatur haben [8]. 2D Materialien bieten so zum einen eine große Spielwiese, um Fragestellungen für die Grundlagenforschung, vor allem im Rahmen der Quantenphysik, zu bearbeiten. Zum anderen haben sie auch Anwendungspotential für neue optoelektronische Bauteile oder um einfach nur die Materialmengen und somit thermischen Verluste zu reduzieren.

Referenzen

- [1] K. Mak, C. Lee, J. Hone, et al.: Atomically Thin MoS_2 : A New Direct-Gap Semiconductor, *Physical Review Letters* **105**, 136805 (2010)
- [2] S. Hastrup, M. Strange, M. Pandey, et al.: The Computational 2D Materials Database: High-Throughput Modeling and Discovery of Atomically Thin Crystals, *2D Materials* **5**, 042002 (2018)
- [3] A. Arora, T. Deilmann, T. Reichenauer, et al.: Excited-State Trions in Monolayer WS_2 , *Physical Review Letters* **123**, 167401 (2019)
- [4] T. Deilmann, M. Drüppel, M. Rohlfig: Three-Particle Correlation from a Many-Body Perspective: Trions in a Carbon Nanotube, *Physical Review Letters* **116**, 196804 (2016)
- [5] M. Drüppel, T. Deilmann, P. Krüger, et al.: Diversity of trion states and substrate effects in the optical properties of an MoS_2 monolayer, *Nature Communications* **8**, 2117 (2017)
- [6] N. Peimyoo, T. Deilmann, F. Withers, et al.: Electrical tuning of optically active interlayer excitons in bilayer MoS_2 , *Nature Nanotechnology* **16**, 888 (2021)
- [7] A. Arora: Magneto-optics of layered two-dimensional semiconductors and heterostructures: Progress and prospects, *Journal of Applied Physics* **129**, 120902 (2021)
- [8] Q. Wang, A. Bedoya-Pinto, M. Blei, et al.: The Magnetic Genome of Two-Dimensional van der Waals Materials, *ACS Nano* **16**, 6960 (2022)

ZITATBOX

Albert Einstein (1879 - 1955)

„Der intuitive Geist ist ein heiliges Geschenk und der rationale Verstand ein treuer Diener. Wir haben eine Gesellschaft erschaffen, die den Diener ehrt und das Geschenk vergessen hat.“

„Wenn ein unordentlicher Schreibtisch einen unordentlichen Geist repräsentiert, was sagt dann ein leerer Schreibtisch über den Menschen, der ihn benutzt aus?“

Quelle: <https://gutezitate.com/zitate/geist>

PD Dr. Thorsten Deilmann



Thorsten Deilmann studierte an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster Naturwissenschaften mit dem Schwerpunkt Physik. Er schloss sein Masterstudium 2012 und seine Promotion 2016 im Bereich der Festkörpertheorie ab. Von 2016 bis 2018 folgte ein Postdoc-Aufenthalt am Center for Atomic-Scale Materials Design der Technical University of Denmark. Nach seiner Rückkehr nach Münster wurde er 2022 habilitiert. Außerdem ist er seit 2023 Mitglied des Jungen Kollegs der Nordrhein-Westfälischen Akademie der Wissenschaften und der Künste.

Bildrechte:
Nordrhein-Westfälische Akademie der Wissenschaften und der Künste/Bettina Engel-Albustin

ZITATBOX

Johann Wolfgang von Goethe (1749 - 1832)

„Es ist nicht genug zu wissen - man muss auch anwenden. Es ist nicht genug zu wollen - man muss auch tun.“

„Wo Recht zu Unrecht wird, wird Widerstand zur Pflicht.“

„Jeder kehre vor der eigenen Tür, und die Welt ist sauber.“

„Das Land, das die Fremden nicht beschützt, geht bald unter.“

„Wer sich den Gesetzen nicht fügen will, muss die Gegend verlassen, wo sie gelten.“

„Willst Du glücklich leben, hasse niemanden und überlasse die Zukunft Gott.“

„Man muss das Wahre immer wiederholen, weil auch der Irrtum um uns her immer wieder gepredigt wird, und zwar nicht von einzelnen, sondern von der Masse. In Zeitungen und Encyklopädien, auf Schulen und Universitäten, überall ist der Irrtum oben auf, und es ist ihm wohl und behaglich im Gefühl der Majorität, die auf seiner Seite ist.“

Quelle: <https://gutezitate.com/autor/johann-wolfgang-von-goethe>