

Photolumineszenz- und Raman-Spektroskopie von zweidimensionalem MoS₂

vorgelegt von
Diplom-Physiker
Nils Scheuschner
geb. in Berlin

von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzende: Prof. Dr. Maria Krikunova
Gutachterin: Prof. Dr. Janina Maultzsch
Gutachter: Prof. Dr. Christoph Stampfer
Gutachter: Prof. Dr. Axel Hoffmann

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 28. April 2017

Berlin 2017

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden sowohl elektronische als auch vibronische Eigenschaften von zweidimensionalen Molybdändisulfid-Kristallen (MoS_2) mittels Raman- und Photolumineszenz-Spektroskopie (PL) untersucht. Durch ortsaufgelöste PL-Messungen von MoS_2 auf Si/SiO₂-Substrat und freistehendem MoS_2 wird gezeigt, dass das Si/SiO₂-Substrat die Ladungsträgerdichte des aufliegenden MoS_2 erhöht. Bei zweilagigem MoS_2 bewirkt das Substrat weiterhin, dass die Energie des indirekten Bandübergangs um 80 meV gesenkt wird. Neben den ortsaufgelösten PL-Messungen wurden auch temperaturabhängige PL-Messungen an ein- und zweilagigem MoS_2 durchgeführt. Basierend auf diesen Messungen postulieren wir, dass die bei tiefen Temperaturen zusätzlich auftretende PL-Linie im Spektrum von einlagigem MoS_2 nicht auf gebundene Exzitonen zurückzuführen ist, sondern auf den indirekten Bandübergang. Weiterhin wurden die Raman-Resonanzprofile von ein- und mehrlagigem MoS_2 gemessen. Diese zeigen, dass mehrlagiges MoS_2 sich bezüglich der Auswahlregeln der Raman-Streuung wie mehrere getrennte einlagige Kristalle verhält, sofern die Anregungsenergie unterhalb 2,4 eV liegt. Dieser Effekt wird von uns durch den Einfluss der räumlichen Ausdehnung der angeregten elektronischen Zustände auf die Auswahlregeln erklärt. Neben den experimentellen Untersuchungen zeigen wir eine auf Gruppentheorie basierende Methode, die die Herleitung der Schwingungsnormalmode aller mehrlagigen zweidimensionalen Kristalle mit Inversionssymmetrie und/oder horizontaler Spiegelebene aus den Schwingungsnormalmode des jeweiligen einlagigen Systems ermöglicht. Aus jeder Schwingungsmode des einlagigen Systems folgen bei mehrlagigen zweidimensionalen Kristallen mehrere, bezüglich der Energie nahezu entartete Schwingungsmode, wobei der Entartungsgrad der Lagenzahl entspricht. Wir zeigen, dass sich die zu einer Energie entarteten Schwingungsmode immer in zwei Gruppen unterteilen, die jeweils unterschiedliches Transformationsverhalten bezüglich Inversion bzw. horizontaler Spiegelung zeigen. Dies erklärt die Beobachtung von zusätzlichen Raman-Linien bei mehrlagigem MoS_2 und anderen mehrlagigen zweidimensionalen Kristallen im Vergleich zu den jeweiligen Volumenmaterialien und den einlagigen Systemen. Zur Demonstration der Methode betrachten wir neben den Schwingungsmode von mehrlagigem MoS_2 die Schwingungsmode von mehrlagigem Graphen und schwarzem Phosphor im Detail.

Abstract

In this work the electronic and vibrational properties of two-dimensional molybdenum disulfide (MoS_2) are examined using Raman- and photoluminescencespectroscopy (PL). Spatially resolved measurements of suspended MoS_2 and Si/SiO_2 supported MoS_2 show an increase of the charge carrier concentration of the MoS_2 in the supported areas. Furthermore the indirect band gap energy of bilayer MoS_2 is decreased by 80 meV by the substrate. Besides the spatially resolved PL measurements we performed temperature depended PL measurements of single- and bilayer MoS_2 . These measurements indicate that the additional PL peak in the spectra of single-layer MoS_2 which occurs at low temperatures relates to the indirect band gap instead of bound excitons. Furthermore the Raman resonance profiles (RRP) of single- and fewlayer MoS_2 were measured. These RRP's show that fewlayer MoS_2 behaves similar to multiple separate single layers in terms of the Raman scattering selection rules for excitation energies below 2.4 eV. We explain this effect by considering the effect of the spatial extent of the exciton wave functions onto the Raman scattering selection rules. Besides the experimental section we provide a method based on group theory which allows the systematic classification of all phonon modes in few-layer crystals with inversion symmetry and/or horizontal reflection symmetry outgoing from the phonon modes of the corresponding single-layer crystal. Each phonon mode of the single-layer leads to multiple, in terms of energy nearly degenerated phonons of the few-layer systems whose total number equals the number of layers of the few-layer. We show that these phonons can always be divided into two groups, showing opposite transformation properties of the displacement pattern under inversion and/or horizontal mirroring. These results allow to understand the observation of additional Raman modes in the spectra of few-layer MoS_2 and other two-dimensional materials, which are not present for the bulk or single-layer. Besides the phonons of few-layer MoS_2 , the phonons of few-layer graphene and black phosphorus are systematically classified to demonstrate the method.

Liste der Veröffentlichungen

1. Interlayer resonant Raman modes in few-layer MoS₂.
N. Scheuschner, R. Gillen, M. Staiger und J. Maultzsch
Physical Review B **91** 235409 (2015)
2. Photoluminescence of freestanding single- and few-layer MoS₂.
N. Scheuschner, O. Ochedowski, A.-M. Kaulitz, R. Gillen, M. Schleberger
und J. Maultzsch
Physical Review B **89** 125406 (2014)
3. Resonant Raman profiles and μ -photoluminescence of atomically thin
layers of molybdenum disulfide.
N. Scheuschner, O. Ochedowski, M. Schleberger und J. Maultzsch
Physica Status Solidi (B) **249** 2644-2647 (2012)
4. Splitting of monolayer out-of-plane A'_1 Raman mode in few-layer WS₂.
M. Staiger, R. Gillen, N. Scheuschner, O. Ochedowski, F. Kampmann,
M. Schleberger, C. Thomsen und J. Maultzsch
Physical Review B **91** 195419 (2015)
5. Edge and confinement effects allow in situ measurement of size and thick-
ness of liquid-exfoliated nanosheets.
C. Backes, R. J. Smith, N. McEvoy, N. C. Berner, D. McCloskey, H. C.
Nerl, A. O'Neill, P. J. King, T. Higgins, D. Hanlon, N. Scheuschner, J.
Maultzsch, L. Houben, G. S. Duesberg, J. F. Donegan, V. Nicolosi und
J. N. Coleman
Nature Communications **5** 4576 (2014)
6. Effect of contaminations and surface preparation on the work function
of single layer MoS₂.
O. Ochedowski, K. Marinov, N. Scheuschner, A. Poloczec, B. K. Buss-
mann, J. Maultzsch und M. Schleberger
Beilstein Journal of Nanotechnology **5** 291-297 (2014)

7. Electronic characterization of single-layer MoS₂ sheets exfoliated on SrTiO₃.
B. K. Bussmann, K. Marinov, O. Ochedowski, N. Scheuschner, J. Maultzsch
und M. Schleberger
MRS Proceedings **1474** (2012) doi:10.1557/opl.2012.1463
8. Radiation hardness of graphene and MoS₂ field effect devices against
swift heavy ion irradiation.
O. Ochedowski, K. Marinov, G. Wilbs, G. Keller, N. Scheuschner, D.
Severin, M. Bender, J. Maultzsch, F. J. Tegude und M. Schleberger
Journal of Applied Physics **113** 214306 (2013)
9. Graphene on Si(111)7x7.
O. Ochedowski, G. Begall, N. Scheuschner, M. El Kharrazi, J. Maultzsch
und M. Schleberger
Nanotechnology **23** 405708 (2012)
10. Fundamental Insights into the Degradation and Stabilization of Thin
Layer Black Phosphorus.
G. Abellán, S. Wild, V. Lloret, N. Scheuschner, R. Gillen, U. Mundloch,
J. Maultzsch, M. Varela, F. Hauke und A. Hirsch
Journal of the American Chemical Society Just Accepted (2017)
doi:10.1021/jacs.7b04971

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Molybdändisulfid	5
2.2	Die optischen Eigenschaften von MoS ₂	8
2.2.1	Das A-Exziton und A ⁻ -Trion in einlagigem MoS ₂	13
2.2.2	Das A-Exziton und A ⁻ -Trion in mehrlagigem MoS ₂	14
2.3	Raman-Streuung	15
2.3.1	Resonante Raman-Streuung	19
2.3.2	Das Raman-Spektrum von MoS ₂	21
2.4	Experimentelle Methoden	22
2.4.1	Korrektur der relativen spektralen Empfindlichkeit	23
3	Photolumineszenz- und Raman-Spektroskopie von freistehendem MoS₂	25
3.1	Experimentelle Durchführung und Auswertung	27
3.1.1	Proben	28
3.1.2	Interferenzeffekte	29
3.2	Raman-Spektroskopie von freistehendem MoS ₂	32
3.2.1	Raman-Spektroskopie von einlagigem MoS ₂	33
3.2.2	Raman-Spektroskopie von zweilagigem MoS ₂	34
3.2.3	Zusammenfassung: Raman-Spektroskopie von freistehendem MoS ₂	37
3.3	PL-Spektroskopie von freistehendem MoS ₂	38
3.3.1	PL-Spektroskopie von einlagigem MoS ₂	38
3.3.2	PL-Spektroskopie von zweilagigem MoS ₂	40

3.4	Zusammenfassung und Diskussion	45
4	Tieftemperatur-Photolumineszenz von MoS₂	49
4.1	Experimenteller Aufbau und Durchführung	50
4.2	Leistungsabhängige PL-Messungen	52
4.2.1	Leistungsabhängigkeit der PL von einlagigem MoS ₂ . . .	52
4.2.2	Leistungsabhängigkeit der PL von zweilagigem MoS ₂ . .	58
4.2.3	Zusammenfassung der leistungsabhängigen PL-Messungen	60
4.3	Temperaturabhängige PL-Messungen	61
4.3.1	Zusammenfassung der temperaturabhängigen PL-Messungen	74
4.4	Diskussion und Ausblick	74
5	Schwingungsmoden mehrlagiger zweidimensionaler Kristalle	77
5.1	Schwingungsmoden von ein- und zweilagigem MoS ₂	79
5.2	Schwingungsmoden eines <i>N</i> -lagigen Systems mit Inversionssymmetrie oder horizontaler Spiegelebene	81
5.3	Herleitung der Schwingungsmoden anhand von Beispielen	88
5.3.1	Schwingungsmoden von <i>N</i> -lagigem MoS ₂	89
5.3.2	Schwingungsmoden von <i>N</i> -lagigem Graphen	92
5.3.3	Schwingungsmoden von <i>N</i> -lagigem bP	93
5.4	Zusammenfassung und Diskussion	94
6	Resonante Raman-Spektroskopie von Molybdändisulfid	97
6.1	Auswahlregel der Raman-Streuung von MoS ₂	98
6.1.1	Ungerade Lagenzahlen	98
6.1.2	Gerade Lagenzahlen	100
6.1.3	Volumenmaterial	101
6.1.4	Einfluss der räumlichen Ausdehnung elektronischer Zustände auf die Auswahlregeln	102
6.2	Raman-Messungen bei verschiedenen Anregungsenergien	104
6.2.1	Raman-Resonanzprofile von MoS ₂	106
6.3	Diskussion und Ausblick	111
7	Zusammenfassung	113
	Literaturverzeichnis	117

Kapitel 1

Einleitung

Das Forschungsfeld der zweidimensionalen Materialien ist vergleichsweise jung. Die jahrzehntelange Vernachlässigung von zweidimensionalen Kristallen kann sehr wahrscheinlich dadurch erklärt werden, dass das aus dem Mermin-Wagner-Theorem abgeleitete Paradigma, wonach zweidimensionale Strukturen mit Fernordnung grundsätzlich instabil seien, allgemein akzeptiert war und daher von ihrer Nichtexistenz ausgegangen wurde [1, 2]. Dies änderte sich erst im Jahr 2004 durch die Entdeckung von Graphen durch Geim und Novoselov [3]. Es zeigte sich, dass bereits geringste Störungen der Isotropie, beispielsweise durch leichte Verformungen relativ zur Kristallebene, ausreichend sind, zweidimensionale Strukturen bei finiten Temperaturen zu stabilisieren. Durch die Einfachheit der Präparation, verbunden mit seinen faszinierenden physikalischen Eigenschaften, wie z. B., dass sich die Ladungsträger wie masselose Fermionen verhalten, entwickelte sich Graphen innerhalb kurzer Zeit zu einem äußerst beliebten Forschungsthema [4]. Aber auch andere zweidimensionale Materialien, wie MoS_2 , das in dieser Arbeit untersucht wird, erweckten schnell großes Interesse, u. a. da sie sich in van-der-Waals Heterostrukturen miteinander kombinieren lassen, was das Design neuartiger funktionaler Materialien auf atomarer Ebene ermöglicht [5]. MoS_2 ist im Gegensatz zu Graphen ein Halbleiter und zeigt starke Photolumineszenz, wodurch sich weitere neue Anwendungsfelder, insbesondere in der Optoelektronik, erschließen lassen [6, 7]. Zweidimensionales MoS_2 ist noch ein relativ neues Forschungsfeld, in dem zu vielen fundamentalen Fragestellungen noch wenige detaillierte Erkenntnisse vorliegen. In der vorliegenden Arbeit werden daher folgende Fragestellungen untersucht:

-
- Welchen Einfluss hat die Umgebung bzw. das genutzte Substrat auf die optischen Eigenschaften des MoS₂?
 - Welchen Einfluss haben niedrige Temperaturen auf das PL-Spektrum von MoS₂?
 - Wie unterscheiden sich die Schwingungsmoden von einlagigem und mehrlagigem MoS₂ und welche Konsequenzen folgen hieraus für das Raman-Spektrum?
 - Welchen Einfluss hat die Anregungsenergie auf das Raman-Spektrum von ein- und mehrlagigem MoS₂?

Optische Spektroskopie – die experimentelle Grundlage dieser Arbeit – ist von fundamentaler Bedeutung für die Erforschung von zweidimensionalen Kristallen. Von Vorteil ist hierbei im Vergleich zu Volumenmaterialien, dass die gesamte Kristallstruktur für orts aufgelöste Messungen zugänglich ist. Zudem sind optische Messungen meist zerstörungsfrei, wodurch die Proben i. d. R. noch für weitere Untersuchungen zur Verfügung stehen. Raman-Spektroskopie erlaubt die Messung der Phononen-Energien in der unmittelbaren Umgebung des Γ -Punktes. Hierdurch ist zunächst die Bestimmung der Lagenanzahl des MoS₂ möglich [8]. Andererseits können auch Rückschlüsse auf die Dehnung und Ladungsträgerdichte des MoS₂ gezogen werden [9, 10]. Weiterhin können aus der Abhängigkeit der Intensität der Raman-Streuung von der Anregungsenergie auch Rückschlüsse auf die optischen Übergänge von Nanostrukturen erfolgen, welche teils mit anderen Methoden wie der Absorptions-Spektroskopie aufgrund des geringen Probenvolumens kaum messbar sind [11]. Photolumineszenz-Spektroskopie ermöglicht die Messung von optischen Übergangsenergien. Es ist allerdings möglich, z. B. über die Variation der Probentemperatur oder die Auswertung der Linienformen, deutlich weitergehende Rückschlüsse auf die elektronischen Eigenschaften des untersuchten Materials durch Photolumineszenz-Messungen zu ziehen.

Die vorliegende Arbeit kann über die primär genutzte Messmethode in zwei Teile unterteilt werden. Nachdem in Kapitel 2 von mir die Grundlagen des Materialsystems und der Messmethoden erörtert werden, folgt in den anschließenden beiden Kapiteln die Vorstellung zweier Studien, welche sich primär auf

Photolumineszenz-Messungen gründen. In Kapitel 3 beschreibe ich, welchen Einfluss das üblicherweise genutzte Si/SiO₂-Substrat auf das auf ihm aufliegende MoS₂ hat. Es zeigt sich hierbei, dass insbesondere die optische Übergangsenergie des indirekten Bandübergangs als auch die Ladungsträgerdichte beeinflusst wird. In Kapitel 4 steht hingegen die Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz im Mittelpunkt. Meine Messungen zeigen hierbei, dass auch einlagiges MoS₂ möglicherweise kein direkter Halbleiter ist, was im Kontrast zur aktuellen Lehrmeinung steht. Die darauf folgenden Kapitel 5 und 6 behandeln hingegen die Schwingungsmoden und Ramanspektroskopie von MoS₂. Die Interpretation von Raman-Messungen erfordert zwangsläufig Kenntnisse der Symmetrien der Schwingungsnormalmoden. Da für mehrlagiges MoS₂ keine zulängliche Betrachtung der Schwingungsnormalmoden existierte, entwickelte ich eine Methode, die Symmetrien der Schwingungsmoden von mehrlagigen zweidimensionalen Kristallen, basierend auf den Schwingungsmoden des einlagigen Systems, herzuleiten. Diese Methode, samt ihrer Anwendung auf MoS₂, Graphen und schwarzen Phosphor, wird in Kapitel 5 vorgestellt. Basierend auf diesen Erkenntnissen erfolgt in Kapitel 6 die Auswertung von Raman-Resonanzprofil-Messungen verschiedener MoS₂-Proben im Bereich der optischen Übergangsenergien der *A*-, *B*- und *C*-Exzitonen. Es zeigte sich, dass sich die Raman-Linien von mehrlagigem MoS₂, basierend auf dem Verlauf der Raman-Resonanzprofile, in zwei Kategorien aufteilen lassen, was wiederum ermöglicht, Rückschlüsse auf die räumliche Ausdehnung der Exzitonen zu ziehen.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Molybdändisulfid

Die chemische Verbindung aus dem Übergangsmetall Molybdän mit dem Chalkogen Schwefel im Verhältnis eins zu zwei wird als Molybdändisulfid bezeichnet und hat demnach die Summenformel MoS_2 . Vergleichbar zu Kohlenstoff tritt Molybdändisulfid in verschiedenen Modifikationen auf, was auch null- und eindimensionale Modifikationen mit einschließt [12, 13]. In Form des Minerals Molybdänit bzw. Molybdänglanz, welches eine Lagenstruktur ähnlich der von Graphit aufweist, kommt Molybdändisulfid natürlich vor [14]. Alle in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden aus Molybdänit hergestellt. Im Folgenden wird daher die Summenformel MoS_2 als Synonym für den am häufigsten auftretenden Polytyp $2\text{H}_1\text{-MoS}_2$ verwendet [14, 15].

Die Struktur von MoS_2 wurde 1923 von Dickinson und Pauling [16] mittels Röntgenbeugung bestimmt. Jede MoS_2 -Lage kann als die Verbindung zwischen zwei hexagonalen Schwefellagen mittels einer sich zwischen den Schwefellagen befindlichen, parallel zu den Schwefellagen verschobenen, hexagonalen Molybdänlage betrachtet werden. Zu jedem Molybdänatom finden sich daher sechs trigonal prismatisch um das Molybdän koordinierte, direkt benachbarte Schwefelatome, mit welchen es kovalent gebunden ist. Benachbarte MoS_2 -Lagen sind zueinander relativ um $\pi/3$ rotiert, sodass die Molybdänatome (Schwefelatome) jeder Lage sich genau ober- bzw. unterhalb der Schwefelatome (Molybdänatome) der benachbarten Lagen befinden, siehe Abbildung 2.1. Eine einzelne Lage MoS_2 lässt sich mit einer Basis aus einem Molybdän- und zwei Schwefelatomen

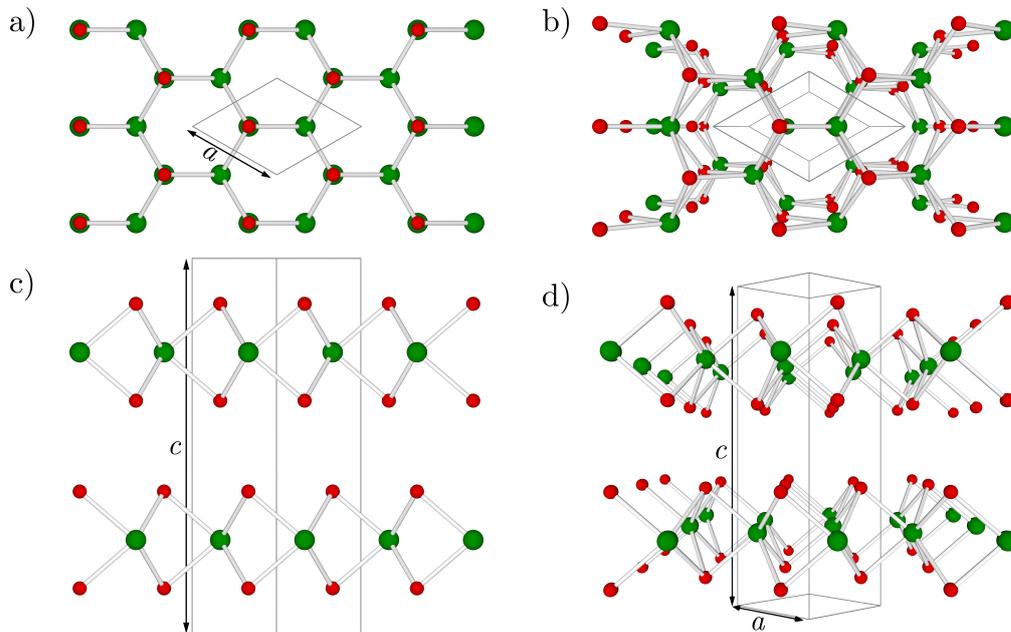


Abbildung 2.1: Kristallstruktur von $2H_1$ -MoS₂. (a) Orthogonale Aufsicht. (b) Perspektivische Aufsicht. (c) Orthogonale Seitenansicht. (d) Perspektivische Seitenansicht. Rote (grüne) Kugeln symbolisieren die Schwefelatome (Molybdänatome); weiße Zylinder die chemischen Bindungen. Die Kanten der primitiven Einheitszelle werden durch grauen Linien dargestellt.

konstruieren. Aufgrund der relativen Rotation der Lagen zueinander muss die primitive Einheitszelle von MoS₂-Volumenmaterial jedoch zwei Lagen umfassen. Die primitive Basis des Volumenmaterials enthält daher zwei Molybdän- und vier Schwefelatome. Die Gitterkonstanten wurden durch Röntgenbeugung auf $a = 3,154 \text{ \AA}$ und $c = 12,30 \text{ \AA}$ bestimmt [16].

Aufgrund der schwachen Bindung zwischen den Lagen lassen sich vom MoS₂-Volumenmaterial mechanisch einzelne bzw. sehr wenige Lagen abspalten [17], sodass MoS₂-Kristalle hergestellt werden können, die aufgrund ihrer sehr geringen Dicke, als zweidimensionales System betrachtet werden können (bzw. müssen) und demzufolge gegenüber dem Volumenmaterial veränderte physikalische Eigenschaften aufweisen. MoS₂-Volumenmaterial ist ein indirekter Halbleiter mit einer Bandlücke von $1,23 \text{ eV}$ [18]. Berechnungen der elektronischen Bandstruktur von einlagigem MoS₂ zeigen, dass sich die indirekte Bandlücke gegenüber dem Volumenmaterial deutlich vergrößert und einen Wert größer dem der direkten Bandlücke annimmt [19, 20, 6]. Die intrinsisch vorhandene

Bandlücke von MoS₂ ermöglicht, im Gegensatz zu Graphen, u. a. die Konstruktion von Transistoren, welche für digital-elektronische Anwendungen geeignet erscheinen [21]. Zweidimensionales MoS₂ zeichnet sich zusätzlich durch sehr hohe photochemische [22] und mechanische [23] Widerstandsfähigkeit aus.

MoS₂ kann als typischer Vertreter eines Übergangsmetall-Dichalkogenides mit der Summenformel MX₂, wobei M für Molybdän oder Wolfram und X für Schwefel oder Selen steht, angesehen werden (im Folgenden werden diese vier Übergangsmetall-Dichalkogenide mit der Abkürzung TMDC bezeichnet). Bei den TMDCs handelt es sich um binäre Halbleiter mit sehr ähnlichen physikalischen Eigenschaften; ausgehend von ihnen, können weiterhin ternäre Halbleiter hergestellt werden, was z. B. ermöglicht, die Bandlücke dem gewünschten Anwendungszweck gemäß gezielt anzupassen. Chen *et al.* [24] zeigten, dass sich Mo_{1-x}W_xS₂ für alle Werte von x zwischen 0 und 1 herstellen lässt. Neben dem Isolator BN und dem Semimetall Graphen könnten sich TMDCs als Halbleitermaterialien in Van-der-Waals-Hetrostrukturen etablieren [5].

In Transportexperimenten zeigte einlagiges MoS₂ (hergestellt aus Molybdänit) ein Verhalten typisch für einen negativ dotierten Halbleiter [21, 25]. Berechnungen legen nahe, dass die negative Dotierung nicht auf Kristalldefekte zurückzuführen ist [26]. Abgesehen vom Einfluss des Substrates, welcher in Kapitel 3 behandelt wird, ist die beobachtete Dotierung des MoS₂ wahrscheinlich auch auf Rhenium zurückzuführen, welches als Verunreinigung typischerweise in Molybdänit enthalten ist [27] und in MoS₂ als Elektronen-Donator fungiert [28, 29]. In vielen Studien wird die Ladungsträgerdichte des MoS₂ durch das Anlegen einer Spannung beeinflusst, wodurch das MoS₂, vergleichbar zu einer Kondensatorplatte, geladen wird [25]. Um das MoS₂ bezüglich seines Ladungszustandes zu charakterisieren, bietet sich die Differenz $\Delta f_E = f_E - f_{E_i}$ zwischen der Fermi-Energie der betrachteten MoS₂-Lage f_E und der Fermi-Energie im intrinsischen Fall f_{E_i} an. Im Kontext dieser Arbeit bedeutet demnach die Angabe einer positiv (negativ) verschobenen Fermi-Energie, ohne weiter auf die intrinsische Fermi-Energie Bezug zu nehmen, dass die MoS₂-Lage einen Überschuss an Elektronen (Löchern) aufweist, während keine Verschiebung der Fermi-Energie den intrinsischen Zustand beschreibt.

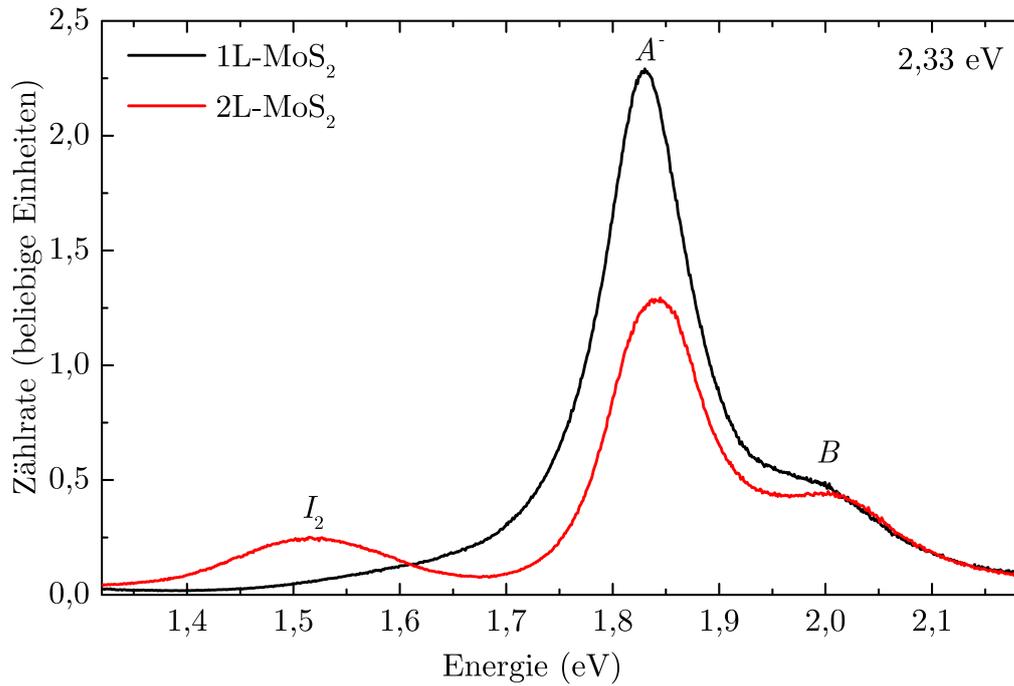


Abbildung 2.2: PL-Spektren von einlagigem und zweilagigem MoS₂ auf SiO₂/Si-Substrat, angeregt mit 2,33 eV.

2.2 Die optischen Eigenschaften von MoS₂

Aufgrund der direkten Bandlücke könnte MoS₂ auch für optoelektronische Zwecke Verwendung finden. Zweidimensionale MoS₂-Kristalle zeigen im Gegensatz zum Volumenmaterial sehr starke Photolumineszenz [6, 7] (im Folgenden mit PL abgekürzt), wobei eine Quantenausbeute von nahezu 100 % erreicht werden kann [30]. Abbildung 2.2 zeigt die PL-Spektren von einlagigem und zweilagigem MoS₂. Das gezeigte PL-Spektrum von dem einlagigen MoS₂ zeigt zwei Linien bei 1,83 eV und 2,0 eV, wobei die niederenergetische Linie eine deutlich höhere Intensität aufweist. Beide Linien sind ebenso im PL-Spektrum des zweilagigen MoS₂ vertreten. Zusätzlich zeigt das zweilagige MoS₂ eine weitere PL-Linie bei 1,52 eV. Zum Verständnis der PL-Spektren ist die Kenntnis der elektronischen Bandstruktur von MoS₂ nötig. Abbildung 2.3 zeigt Berechnungen dieser Bandstrukturen für zweilagiges MoS₂. Die elektronische Bandstruktur von einlagigem MoS₂ unterscheidet sich primär durch eine Absenkung der Energie des Valenzbandes am Γ -Punkt auf einen Wert, der leicht unterhalb der Energie des Valenzbandes am K-Punkt liegt (nicht gezeigt) [31, 32]. Die beiden PL-Linien bei $\approx 1,8$ eV und $\approx 2,0$ eV von MoS₂ lassen sich auf direkte Übergänge

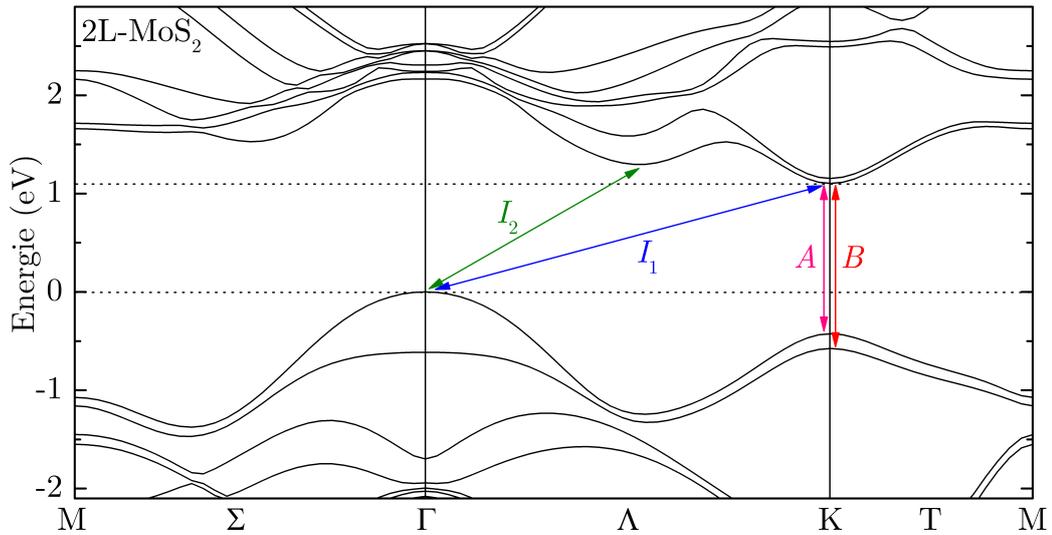


Abbildung 2.3: Elektronische Bandstruktur von zweilagigem MoS₂. Die eingezeichneten Pfeile zeigen die direkten (A und B) und indirekten (I_1 und I_2) optischen Übergänge (unter Vernachlässigung von Mehrteilchenzuständen). Die der Abbildung zugrundeliegende Berechnung der Bandstruktur stammt von Dr. Roland Gillen, TU Berlin, und wurde in [33] veröffentlicht.

am K-Punkt zurückführen. Die Aufspaltung in einen niederenergetischen (A) und höherenergetischen (B) Anteil lässt sich bei einlagigem MoS₂ durch die Aufspaltung des Valenzbandes durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung erklären. Im Gegensatz zu einlagigem MoS₂ ist die Kristallstruktur von mehrlagigem MoS₂ mit einer geraden Lagenzahl invariant gegenüber Inversion. Hierdurch wäre zu erwarten, dass keine Aufspaltung des Valenzbandes durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung erfolgen kann. Warum dennoch die Aufspaltung des Valenzbandes beobachtet wird, ist noch nicht eindeutig geklärt. Meiner Meinung nach wird die Aufspaltung dadurch ermöglicht, dass die Löcher am K-Punkt im realen Kristall hauptsächlich auf einer einzelnen Lage lokalisiert sind, wodurch die Inversionssymmetrie der elektronischen Wellenfunktionen gebrochen wird.¹ Infolgedessen wäre die Aufspaltung des Valenzbandes durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung trotz der Inversionssymmetrie des Kristalls – aber eben nicht der Wellenfunktionen – möglich.

¹Aus dem üblichen Ansatz über Bloch-Funktionen folgend sind die aus Berechnungen bestimmten Wellenfunktionen zwangsläufig periodisch und damit quasi unendlich ausgedehnt. Durch die Superposition mehrerer solcher Wellenfunktionen können aber Wellenpakete erzeugt werden, die lokalisierte Phänomene beschreiben.

Die elektronische Bandstruktur von zweilagigem MoS₂ zeigt zwei indirekte Bandübergänge; I_1 zwischen dem Maximum des Valenzbandes am Γ -Punkt und dem Minimum des Leitungsbandes am K-Punkt und I_2 zwischen dem Maximum des Valenzbandes am Γ -Punkt und dem lokalen Minimum des Leitungsbandes nahe der Mitte der Λ -Linie. Beide indirekten Bandübergänge weisen geringere Übergangsenergien als der direkte Bandübergang auf. Die im Fall von mehrlagigem MoS₂ beobachtete zusätzliche PL-Linie lässt sich auf I_2 zurückführen [34]. Im Folgenden ist daher mit dem indirekten Bandübergang immer der Übergang I_2 gemeint und wird mit I bezeichnet.² Die Beobachtung starker PL des indirekten Übergangs überrascht, da die strahlende Rekombination aufgrund der Impulserhaltung einen weiteren damit verbundenen physikalischen Prozess, wie die Erzeugung oder Vernichtung eines Phonons, erfordert, was in Folge die Übergangswahrscheinlichkeit stark reduzieren sollte. Die Ursache für das Auftreten der PL des indirekten Übergangs in einer Größenordnung ähnlich der der direkten Übergänge ist meines Wissens nach nicht geklärt; möglicherweise erhöht sich die Übergangswahrscheinlichkeit indirekter Übergänge in zweidimensionalen Systemen gegenüber dreidimensionalen Systemen. Aus der elektronischen Bandstruktur des MoS₂ folgt weiterhin, dass durch den Übergang von der elektronischen Bandstruktur eines direkten Halbleiters bei einlagigem MoS₂ zur Bandstruktur eines indirekten Halbleiters bei mehrlagigem MoS₂ die PL des direkten Bandübergangs wahrscheinlich wenig beeinflusst wird. Sowohl Elektronen und Löcher befinden sich am K-Punkt jeweils in einem stark ausgeprägten lokalen Minimum bzw. Maximum der jeweiligen Bänder und können nicht durch die wiederholte Streuung der Ladungsträger an akustischen Phononen zu den jeweiligen zu den indirekten Bandlücken gehörenden Bandminima bzw. Bandmaxima semikontinuierlich hin relaxieren. Die Streuung an Defekten oder optischen Phononen ist zwar denkbar, es erscheint jedoch sehr fraglich, ob diese Prozesse in wesentlicher Konkurrenz zu der strahlenden Rekombination der Ladungsträger über den direkten Bandübergang treten und so die PL-Quantenausbeute merklich senken.

Zum weiteren Verständnis der optischen Eigenschaften von MoS₂ ist die Berücksichtigung von Mehrteilchenzuständen unbedingt erforderlich, welche

²Dies ist nicht für alle TMDCs verallgemeinerbar; so zeigt z. B. mehrlagiges WSe₂ PL von I_1 und I_2 , siehe [34].

durch die üblicherweise genutzten Einteilchenmodelle und den damit verbundenen Bandstrukturschemata nicht beschrieben werden. Die Notwendigkeit des Einsatzes von Näherungen in der Festkörperphysik folgt aus der Tatsache, dass sich die exakte Hamiltonfunktion des Festkörpers zwar leicht formal korrekt aufstellen lässt, aber aufgrund ihrer Komplexität praktisch unlösbar ist. Eine der üblichsten Näherungen ist die Born-Oppenheimer-Näherung, bei welcher die Wellenfunktionen des Festkörpers als Produkte aus den Wellenfunktionen der Gitteratome und der Elektronen behandelt werden. Dadurch lässt sich der Hamiltonoperator in einen Term, der die Elektronen und einen Term, der die Gitterdynamik beschreibt, auftrennen. Hieraus folgt jedoch auch, dass die Wechselwirkung zwischen den dynamischen Prozessen des Gitters und den Elektronen vollständig vernachlässigt wird. Durch die Einführung von Wechselwirkungsoperatoren in Kombination mit Störungstheorie ist es jedoch meist möglich, durch Näherungen vernachlässigte Effekte wieder zu berücksichtigen.

Eine weitere häufig durchgeführte Näherung betrifft das elektronische System. Die Terme im Hamiltonoperator, welche die Wechselwirkung zwischen den Elektronen untereinander beschreiben, verhindern, dass die Wellenfunktionen der einzelnen Elektronen unabhängig voneinander bestimmt werden können. Indem ein effektives Potential eingeführt wird, das die gemittelten Wechselwirkungen der Elektronen nähert, kann das Vielteilchenproblem in ein Einteilchenproblem, das zu der Schrödingergleichung eines einzelnen Teilchens in einem periodischen Potential identisch ist, überführt werden. Dieses lässt sich relativ leicht lösen.³ Trotz dieser recht umfangreichen Näherungen beschreiben Einteilchenmodelle die meisten kristallinen Festkörper sehr gut. Die Schwäche solcher Modelle liegt im Versagen bei der Beschreibung von gebundenen Vielteilchenzuständen, wobei die Bindung durch die Wechselwirkung zwischen den Elektronen vermittelt wird und somit nicht durch das effektive Potential erfasst wird. Das einfachste Beispiel für einen solchen Vielteilchenzustand ist das sogenannte Exziton. Hierunter wird der gebundene Zustand zwischen einem Elektron und einem dazugehörigen Loch verstanden (für eine detaillierte theoretische Beschreibung, siehe [35]). Durch die Bindung senkt sich die Energie des Exzitons gegenüber der Energie des Elektrons und des

³Die Bestimmung des effektiven Potentials ist jedoch kein triviales Problem und erfolgt in der Regel iterativ durch die Hartree-Fock-Methode.

Lochs im ungebundenen Zustand; die Energiedifferenz wird als Exzitonenbindungsenergie bezeichnet. In Abhängigkeit des räumlichen Abstandes zwischen Elektron und Loch wird zwischen Wannier- und Frenkel-Exzitonen unterschieden. Beim Frenkel-Exziton sind Elektron und Loch am gleichen Gitteratom lokalisiert, während der Abstand beim Wannier-Exziton üblicherweise mehrere Gitterkonstanten beträgt, was in TMDCs der Fall ist. Die theoretische Beschreibung des Wannier-Exzitons lässt sich auf eine zur Schrödingergleichung des Wasserstoffatoms identische Form bringen, indem nur die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch betrachtet wird. Hieraus folgt, dass die Exzitonen über angeregte Zustände verfügen, die sich auch im Experiment beobachten lassen und, dass die dazugehörigen Wellenfunktionen (im Folgenden als Exzitonenwellenfunktion bezeichnet) räumlich lokalisiert sind. Demnach lassen sich mit Hilfe eines zuvor definierten kleinen Grenzwertes aus den Exzitonenwellenfunktionen folgenden Aufenthaltswahrscheinlichkeiten, Aussagen über die räumliche Ausdehnung der Exzitonen herleiten. Für die Ermittlung der optischen Auswahlregeln von Exzitonen sind sowohl die jeweilige Symmetrie der Exzitonenwellenfunktion als auch die Symmetrien der Wellenfunktionen des Elektrons und des Lochs ausschlaggebend [36].

In den vielen Festkörpern liegt die Exzitonenbindungsenergie im Bereich von einigen meV (z. B. 4,9 meV in GaAs [37]). Dies ist jedoch nicht der Fall für TMDCs, für die Exzitonenbindungsenergien von mehreren Hundert meV beobachtet werden können [38, 39, 40]. Berechnungen zeigen, dass in MoS_2 eine sehr große Zahl von Exzitonzuständen existieren [41]. Für die Interpretation experimenteller Daten sind die *A*- und *B*-Exzitonen als auch das *C*-Exziton von besonderem Interesse. Das *C*-Exziton ist im reziproken Raum in dem Bereich zwischen K-Punkt und Γ -Punkt lokalisiert, in welchem Valenz- und Leitungsband nahezu parallel verlaufen. Die Absorptionslinie im Bereich zwischen 2,7 eV bis 2,9 eV wird dem *C*-Exziton zugeordnet; PL ausgehend vom *C*-Exziton wird nicht beobachtet. Die *A*- und *B*-Exzitonen hingegen sind wie der direkte Bandübergang am K-Punkt lokalisiert und können als Ausgangszustand bei der strahlenden Rekombination der Ladungsträger fungieren. Für die TMDCs ist die Oszillatorstärke der direkten Bandübergänge nahezu vollständig auf die Exzitonengrundzustände übertragen. Die durch die Messung der PL ermittelten Energien der *A*- und *B*-Übergänge entsprechen nicht den elektro-

nischen Bandübergängen zwischen dem Valenz- und Leitungsband, wie sie in Abbildung 2.3 eingezeichnet sind, sondern sind zusätzlich um die jeweiligen Exzitonenbindungsenergien abgesenkt. Da keine PL des direkten Bandübergangs ohne exzitonische Effekte beobachtet wird, kann die Messung der Exzitonenbindungsenergien bzw. der elektronischen Bandlücke nicht direkt durch PL-Messungen erfolgen und erfordert experimentell aufwendigere Methoden wie die Photolumineszenzanregungsspektroskopie. Hierdurch wurde die Bindungsenergie des B -Exzitons von einlagigem MoS_2 auf $0,44 \pm 0,08$ eV bestimmt [38]; für das A -Exziton kann von einem vergleichbaren Wert ausgegangen werden. Dabei ist zu beachten, dass Berechnungen sowie experimentelle Befunde nahelegen, dass die Exzitonenbindungsenergien als auch die elektronischen Bandlücken von TMDCs stark von der Ladungsträgerdichte abhängig sind [42, 43]. Berechnungen der Exzitonenwellenfunktionen zeigen, dass die räumliche Ausdehnung der Exzitonen in TMDCs stark anisotrop ist. Die Ausdehnung der A - und B -Exzitonen ist auch bei mehrlagigem MoS_2 nahezu vollständig auf eine Lage beschränkt, wohingegen das C -Exziton über mehrere Lagen ausgebreitet ist [41]. Hiermit lassen sich die Abhängigkeiten der Übergangsenergien von der Lagenzahl erklären, welche sich für das A -Exziton (B -Exziton) und das C -Exziton stark unterscheiden. In Absorptionmessungen erhöht sich die Energie des C -Übergangs mit abnehmender Lagenzahl [44], so wie es durch Verringerung der räumlichen Ausdehnung entlang der c -Achse zu erwarten ist. Für die A - und B -Übergänge hingegen ist der Effekt sehr viel geringer ausgeprägt; selbst einlagiges MoS_2 und das Volumenmaterial unterscheiden sich kaum [44, 45]. Unter Berücksichtigung der aus den Berechnungen folgenden Annahme, dass die A - und B -Exzitonen jedoch auch in mehrlagigen Strukturen auf einer einzelnen Lage lokalisiert sind und somit für diese Exzitonen durch die Verringerung der Lagenzahl keine weitere effektive Verringerung der räumlichen Ausdehnung entlang der c -Achse erfolgt, ist die Beobachtung jedoch verständlich.

2.2.1 Das A -Exziton und A^- -Trion in einlagigem MoS_2

Abgesehen vom Exziton existiert mit dem A^- -Trion in MoS_2 ein weiterer Mehrteilchenzustand, der zum Verständnis der optischen Eigenschaften relevant ist [25]. Vergleichbar zu dem A -Exziton kann das A^- -Trion sowohl durch PL-Spek-

roskopie als auch Absorptionsspektroskopie beobachtet werden. Zur Theorie der optischen Absorption durch Exzitonen und Trionen in einlagigem MoS₂, siehe Ref. [46]. Das A^- -Trion wird durch die Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen und einem Loch gebildet und ist demzufolge nicht ladungsneutral, sondern einfach negativ geladen. Das A^- -Trion kann als gebundener Zustand zwischen einem A -Exziton und einem Elektron analog zu einem negativ geladenen Wasserstoffion interpretiert werden. Da A^- -Trionen sich demnach durch die Bindung von Exzitonen mit Elektronen bilden können, hängt das Verhältnis zwischen der Exzitonenzahl und Trionenzahl stark von der Ladungsträgerdichte ab; je mehr Elektronen im Leitungsband zur Verfügung stehen, welche eine Bindung mit den Exzitonen eingehen können, desto höher wird die Bildungsrate der Trionen, was wiederum die Anzahl der Exzitonen absenkt. Hieraus folgt, dass PL ausgehend von Exzitonen in MoS₂ nur deutlich beobachtet werden kann und mehr Intensität aufweist als PL ausgehend von den Trionen, wenn die Fermi-Energie relativ gering ($\Delta f_E < 25$ meV) verschoben ist; für größere Verschiebungen mit $\Delta f_E > 40$ meV wird die PL der Exzitonen praktisch vollständig unterdrückt [25].

2.2.2 Das A -Exziton und A^- -Trion in mehrlagigem MoS₂

Während bei einlagigem MoS₂ sich durch das Wissen über die optischen Übergangsenergien sehr gut zwischen dem A -Exziton ($\approx 1,9$ eV) und dem A^- -Trion ($\approx 1,82$ eV) unterscheiden lässt, so ist dies für mehrlagiges MoS₂ nicht der Fall, da in der Regel nur eine PL-Linie beobachtet wird, welche häufig ohne dies zeigende experimentelle Befunde als A -Exziton interpretiert wird. Es erscheint bei genauerer Betrachtung jedoch als wahrscheinlich, dass dies meist nicht der Fall ist. In Referenz [47] wird zweilagiges MoS₂ untersucht, das nicht die typische $2H_1$ Stapelordnung aufweist, sondern durch das Stapeln zweier einlagiger MoS₂-Lagen hergestellt worden ist, wodurch die Lagen relativ zueinander rotiert sind. Es zeigt sich, dass dadurch der Einfluss der Lagen aufeinander verringert wird. Das PL-Spektrum dieser Probe zeigt sowohl das A -Exziton als auch das A^- -Trion und die PL des indirekten Bandübergangs I . Die Beobachtbarkeit des A -Exzitons ist demnach nicht an die Bedingung geknüpft, dass der kleinste energetische Übergang direkt ist. Verglichen mit den Spektren von einlagigem und zweilagigem ($2H_1$) MoS₂ zeigt sich, dass die Energien des A -

Exzitons und des A^- -Trions des gestapelten zweilagigen MoS_2 sich in keiner erkennbaren Weise von denen des einlagigen MoS_2 unterscheiden, während die PL des zweilagigen ($2H_1$) MoS_2 mit dem A^- -Trion der anderen beiden Proben übereinstimmt. Dies indiziert, dass die PL von mehrlagigem MoS_2 eher dem A^- -Trion zugeordnet werden sollte, sofern sie bei geringeren Energien im Bereich von $\approx 1,82$ eV liegt. Da bei Experimenten, bei denen die Ladungsträgerdichte von MoS_2 -Lagen elektronisch verändert wird, die zusätzlichen Ladungen sich bei mehrlagigen Proben homogen über alle Lagen verteilen, nimmt demnach die maximal erreichbare Änderung der Ladungsträgerdichte mit zunehmender Lagenzahl deutlich ab [48]. Es könnte daher sein, dass für mehrlagiges MoS_2 in bisherigen Experimenten nicht die für die effektive PL-Emission des A^- -Exzitons nötige geringe Ladungsträgerdichte erreicht worden ist.⁴ Es erscheint mir daher aus den dargelegten Gründen vernünftig, bis zu einer eindeutigen Klärung durch eine geeignete experimentelle Studie, bei mehrlagigem MoS_2 bei Raumtemperatur, vergleichbar zum einlagigen MoS_2 , PL-Linien aus einem Energiebereich von $\approx 1,82$ eV dem A^- -Trion und PL bei $\approx 1,9$ eV (sofern sie auftritt) dem A^- -Exziton zuzuordnen.

2.3 Raman-Streuung

Streuprozesse von Licht, die durch dynamische Inhomogenitäten innerhalb eines Mediums auftreten, werden in der Regel als Raman-Streuung bezeichnet. Im Gegensatz zu Streuungen an statischen Inhomogenitäten, wie bei der Rayleigh-Streuung, sind Streuprozesse an dynamischen Inhomogenitäten inelastisch; das gestreute Licht wird in Abhängigkeit vom Energieübertrag in den blauverschobenen Anti-Stokes-Anteil, bei welchem sich die Energie gegenüber dem eingestrahlten Licht erhöht hat, und den rotverschobenen Stokes-Anteil aufgeteilt. In der Festkörperphysik versteht man unter der Raman-Streuung primär die inelastische Streuung an optischen Phononen, aber auch die inelastische Streuung an Ladungsträgern sowie allen Quasiteilchen, die den

⁴Es sei darauf verwiesen, dass in Ref. [49], in der der Einfluss starker elektrischer Felder auf die PL von MoS_2 untersucht wird, Spektren gezeigt werden, die möglicherweise das A^- -Exziton und das A^- -Trion für fünfziges MoS_2 zeigen; jedoch findet bei diesen Messungen keine direkte Kontrolle der Ladungsträgerdichte statt.

Anregungszustand des Festkörpers beschreiben, wie z. B. Magnonen oder Plasmonen mit Ausnahme der akustischen Phononen. Die Streuung an akustischen Phononen wird historisch bedingt als Brillouin-Streuung bezeichnet [37].

Die Raman-Streuung innerhalb eines Kristalls kann makroskopisch und mikroskopisch mittels quantenmechanischer Betrachtungen hergeleitet werden. Für die makroskopische Herleitung betrachtet man die durch die einfallende Strahlung hervorgerufene Polarisation innerhalb des Kristalls. Unter der Annahme einer konstanten Suszeptibilität χ ist die Polarisation proportional zum elektrischen Feld der einfallenden Strahlung und zeigt demnach auch die gleiche Zeitabhängigkeit. Die durch die zeitliche Veränderung der Polarisation erzeugte Strahlung wird als Streuung interpretiert und hat offensichtlich die gleiche Frequenz wie die einfallende Strahlung (Rayleigh-Streuung). Der inelastische Anteil der Streuung ergibt sich durch die Berücksichtigung der, durch die Gitterschwingungen verursachten, zeitabhängigen Modulation der Suszeptibilität. Die Auslenkung der Gitterschwingungen kann allgemein durch ihre Normalkoordinate \mathbf{Q} beschrieben werden, welche eine Zeitabhängigkeit der Form $\propto \cos(\Omega \cdot t)$ aufweist, wobei Ω die Kreisfrequenz der Gitterschwingung (bzw. des Phonons) ist. Zur weiteren Behandlung der Streuprozesse wird die Suszeptibilität in Abhängigkeit von \mathbf{Q} als Taylorreihe entwickelt:

$$\chi(\mathbf{Q}) = \chi_0 + (\partial\chi/\partial\mathbf{Q})_0\mathbf{Q} + \dots, \quad (2.1)$$

wobei der erste Term χ_0 die elastische Rayleigh-Streuung und der zweite Term die Raman-Streuung erster Ordnung, an welcher nur ein Phonon beteiligt ist, beschreibt. Die folgende Betrachtung beschränkt sich auf die Raman-Streuung erster Ordnung. Da die Polarisation proportional zur Suszeptibilität ist, führt der zweite Term der Taylorreihe zu einer Komponente der Polarisation und somit des gestreuten Lichtes, welche sowohl periodisch mit Ω und ω_i moduliert ist, wobei ω_i die Kreisfrequenz der einfallenden Strahlung ist. Wertet man dieses Produkt aus, so kann es als Summe von zwei periodischen Termen mit den Frequenzen $\omega_i - \Omega$ und $\omega_i + \Omega$ dargestellt werden, welche den Stokes- und Anti-Stokes-Anteil der Raman-Streuung darstellen. (Für eine detaillierte Herleitung, siehe Referenz [37].) Durch Messung der Energiedifferenz zwischen einfallender Strahlung und der durch den Raman-Effekt gestreuten Strahlung (im Folgenden Raman-Verschiebung genannt) kann demzufolge die Energie

der Schwingungsmode bzw. des Phonons direkt bestimmt werden. Da die Größe der Raman-Verschiebung nicht von der Energie der einfallenden Strahlung abhängt, ist es üblich Raman-Spektren gegenüber der Raman-Verschiebung anstelle der absoluten Energie bzw. Wellenzahl der gestreuten Strahlung aufzutragen. Dadurch kann die Energie der Schwingungsmoden auch ohne Kenntnis der Anregungsenergie sofort ermittelt werden, außerdem wird der Vergleich von Raman-Spektren, welche mit verschiedenen Anregungsenergien gemessen wurden, deutlich erleichtert. Die Impulserhaltung schränkt die Zahl der Phononen, die einen Beitrag zur ersten Ordnung der Raman-Streuung leisten können, stark ein. Da die Impulse des gestreuten Photons und des an der Streuung beteiligten Phonons in der Summe mit dem Impuls des einfallenden Photons übereinstimmen müssen, darf (in Rückstreuung) der Betrag des Wellenvektors des Phonons maximal

$$q_{max} = k_s + k_i \approx 2k_i \quad (2.2)$$

betragen, wobei k_i (k_s) der Betrag des Wellenvektors der einfallenden (gestreuten) Strahlung ist. Diese Bedingung ist für sichtbares Licht nur für Phononen in der unmittelbaren Umgebung des Γ -Punktes erfüllt. Aus der makroskopischen Herleitung folgt, dass die Intensität der zu einer Schwingungsmode n gehörigen Raman-Streuung I_n folgende Proportionalität aufweist:

$$I_n \propto |\mathbf{e}_s \mathcal{R}_n \mathbf{e}_i|^2, \quad (2.3)$$

wobei \mathbf{Q}_n ($\hat{\mathbf{Q}}_n$) die zur Schwingung n gehörende (normierte) Normalkoordinate, \mathbf{e}_s (\mathbf{e}_i) die Polarisation der gestreuten (einfallenden) Strahlung und \mathcal{R}_n der Raman-Tensor ist, welcher durch

$$\mathcal{R}_n = (\partial\chi/\partial\mathbf{Q}_n)_0 \hat{\mathbf{Q}}_n \quad (2.4)$$

definiert ist. Nicht alle Schwingungsmoden tragen jedoch zur Raman-Streuung bei, weiterhin können die meisten Komponenten des Raman-Tensors nicht voneinander unabhängig beliebige Werte annehmen, sondern unterliegen Einschränkungen. Dies ergibt sich aus dem Transformationsverhalten der jeweiligen Schwingungsmuster unter den Symmetrieoperationen der Punktgruppe des Kristalls, siehe Ref. [50], und kann wie folgend verstanden werden: Sei \mathcal{S} eine beliebige Symmetrieoperationen der Punktgruppe des Kristalls (als 3×3

Matrix dargestellt). Der über \mathcal{S} transformierte Raman-Tensor \mathcal{R}'_n wird den Rechenregeln für Tensoren entsprechend wie folgend gebildet:

$$\mathcal{R}'_n = \mathcal{S}^T \mathcal{R}_n \mathcal{S} \quad (2.5)$$

Andererseits wird durch die Symmetrieoperation das durch \mathbf{Q} dargestellte Schwingungsmuster gemäß seiner Repräsentation bzw. Symmetrie auf \mathbf{Q}' abgebildet. Der Definition des Raman-Tensors folgend muss sich der transformierte Raman-Tensor \mathcal{R}'_n nicht nur über die Abbildung von \mathcal{R}_n mittels \mathcal{S} , sondern auch durch die Ableitung der Suszeptibilität nach der transformierten Normal-Koordinate \mathbf{Q}' ergeben. Der Raman-Tensor muss demnach so beschaffen sein, dass beide Herleitungen bei allen Symmetrieoperationen der Punktgruppe zu demselben Ergebnis führen. Als Beispiel seien ungerade Schwingungsmuster in Kristallen mit Inversionssymmetrie betrachtet. Der Raman-Tensor ist offensichtlich invariant unter Inversion, da die zur Inversion gehörige 3×3 Matrix die negative Einheitsmatrix ist, es gilt demnach $\mathcal{R}'_n = \mathcal{R}_n$. Für den aus der Ableitung nach \mathbf{Q}' gebildeten Raman-Tensor gilt hingegen $\mathcal{R}'_n = -\mathcal{R}_n$, da \mathbf{Q} durch die Inversion auf $-\mathbf{Q}$ abgebildet wird und $\chi' = \chi$ gilt. Beide Bedingungen können nur gleichzeitig erfüllt werden, wenn alle Komponenten des Raman-Tensors gleich 0 sind. Ungerade Schwingungsmuster tragen demzufolge nicht zur Raman-Streuung bei und werden als Raman-inaktiv bezeichnet. Die in Abhängigkeit der Punktgruppe und Phononensymmetrie derartig ermittelten möglichen Raman-Tensoren können der Literatur entnommen werden [51]. Aus den Raman-Tensoren folgt nun eine Art von Auswahlregeln für die Raman-Streuung in Abhängigkeit der Streugeometrie. Durch die Messung mit verschiedenen Streugeometrien ist es meist möglich, die Symmetrie der, der beobachteten Raman-Linie zugrundeliegenden Schwingungsmode, zu bestimmen. Die Angabe der Streugeometrie erfolgt in der Regel durch die Porto-Notation, die folgende Form besitzt:

$$\mathbf{k}_i(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_s)\mathbf{k}_s, \quad (2.6)$$

wobei \mathbf{k}_s (\mathbf{k}_i) der Wellenvektor der gestreuten (einfallenden) Strahlung ist. Sofern die Raman-Streuung an unpolaren Phononen erfolgt, ist die Energie der Phononen, welche für die Raman-Streuung in Betracht kommen (unmittelbarer Umgebung des Γ -Punktes), weitestgehend unabhängig dem Wellenvektor \mathbf{q} ,

welcher aus \mathbf{k}_i und \mathbf{k}_s folgt. In diesem Fall genügt die Angabe der Polarisierung der gestreuten (einfallenden) Strahlung in Form von $(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_s)$, um die Auswahlregeln der Raman-Streuung vollständig zu bestimmen, wie sie im Weiteren in dieser Arbeit verwendet werden.

2.3.1 Resonante Raman-Streuung

Im Rahmen der makroskopischen Herleitung des Raman-Effektes können vom Prinzip her die möglichen Zustände und die daraus folgenden Übergänge des Streumaterials nicht direkt berücksichtigt werden. Da im makroskopischen Modell sich die Raman-Streuung als Folge der Änderung der Polarisierung ergibt und somit dem allgemeinen Fall eines Dipolstrahlers folgt, wird für die Intensität I der Raman-Streuung eine Frequenzabhängigkeit der Form $I \propto \omega_2^4$ erwartet. Hierbei ist ω_2 (ω_1) die Frequenz des gestreuten (eingestrahnten) Photons [52].⁵ Durch diesen Term wird die experimentell ermittelte Frequenzabhängigkeit der Intensität der Raman-Streuung jedoch nur teilweise beschrieben. Sofern die Anregungsenergie bzw. die Energie der gestreuten Strahlung sich den optischen Übergangsenergien des Streumaterials annähert bzw. entspricht, erhöht sich die Intensität der Raman-Streuung deutlich. Diese Resonanzeffekte lassen sich im Rahmen einer mikroskopischen Theorie mittels Störungsrechnung zweiter Ordnung behandeln. In der Festkörperphysik ist es ferner sinnvoll, die Raman-Streuung als dreistufigen Prozess bestehend aus Anregung des elektronischen Systems (bzw. Absorption der einfallenden Strahlung), Wechselwirkung des angeregten Zustands mit dem Phonon und der Emission der gestreuten Strahlung zu betrachten, siehe Abbildung 2.4. In diesem Fall ergibt sich das Matrixelement $K_{2f,10}$, welches über den Zusammenhang $I \propto |K_{2f,10}|^2$ die aus Resonanzeffekten resultierende Frequenzabhängigkeit der Intensität der Raman-Streuung bestimmt, wie folgend [53]:

$$K_{2f,10} \cong \sum_{a,b} \frac{\langle \omega_2, f, i | H_{eR,\rho} | 0, f, b \rangle \langle 0, f, b | H_{ep} | 0, 0, a \rangle \langle 0, 0, a | H_{eR,\sigma} | \omega_1, 0, i \rangle}{(\hbar\omega_1 - E_{ai} - i\gamma)(\hbar\omega_1 - \hbar\Omega - E_{bi} - i\gamma)} \quad (2.7)$$

⁵Im Rahmen der mikroskopischen Herleitung ergibt sich korrekterweise $I \propto \omega_1\omega_2^3$, siehe Ref. [53]. In der experimentellen Praxis ist der Unterschied jedoch meist so gering, dass er vernachlässigt werden kann.

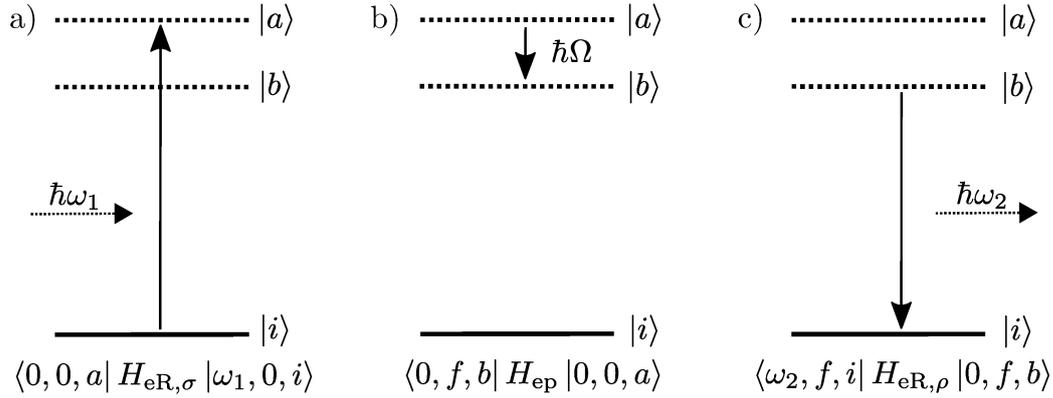


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der elektronischen Übergänge bei der Interpretation der Raman-Streuung als dreistufigen Prozess mit den dazugehörigen Matrixelementen. a) Absorption der einfallenden Strahlung. b) Erzeugung eines Phonons (Stokes-Anteil). c) Emission der gestreuten Strahlung.

Die Summierung erfolgt mit den Indizes a, b über alle möglichen elektronischen Zwischenzustände. Der elektronische Grundzustand wird mit $|i\rangle$ bezeichnet. E_{ai} bzw. E_{bi} sind die jeweiligen Energiedifferenzen zwischen den Energien der Zwischenzustände $|a\rangle$ und $|b\rangle$ und der Energie des Grundzustandes $|i\rangle$. Es wird angenommen, dass sich das elektronische System nach dem Streuprozess wieder im Grundzustand befindet. Die Zustände des Systems werden über drei Quantenzahlen in der Form $|R, e, v\rangle$ beschrieben, wobei R den Zustand des elektrischen Feldes und e (v) den elektronischen (vibronischen) Zustand des Festkörpers beschreibt. Die Hamiltonoperatoren $H_{eR,\rho}$ und $H_{eR,\sigma}$ beschreiben die Absorption bzw. die Emission der Photonen (mit den Polarisationszuständen ρ und σ), während H_{ep} die Elektron-Phonon-Wechselwirkung beschreibt. γ ist ein Verbreiterungsfaktor, der mit den Lebenszeiten der angeregten elektronischen Zustände korreliert. Bei der Interpretation von experimentellen Ergebnissen lässt sich die beobachtete Resonanz in der Regel einem einzelnen elektronischen Übergang zuordnen. Mit der Annahme, dass die Matrixelemente von $H_{eR,\rho}$, $H_{eR,\sigma}$ und H_{ep} als konstant betrachtet werden können, folgt für die aus der Resonanz mit einem Übergang der Energie E resultierende Frequenzabhängigkeit der Intensität:

$$I \propto \left| \frac{1}{(\hbar\omega_1 - E - i\gamma)(\hbar\omega_1 - \hbar\Omega - E - i\gamma)} \right|^2 \quad (2.8)$$

Dieser Term entspricht mathematisch dem Produkt zweier Lorentz-Verteilungen. Die erste Verteilungskurve, die ihr Maximum erreicht, wenn die Energie des einfallenden Photons der Übergangsenergie entspricht ($\hbar\omega_1 = E$), wird als eingehende Resonanz (*incoming resonance*) bezeichnet. Die zweite Verteilungskurve, die maximal wird, wenn die Energie des gestreuten Photons der Übergangsenergie entspricht ($\hbar\omega_1 - \hbar\Omega = \hbar\omega_2 = E$), wird als ausgehende Resonanz (*outgoing resonance*) bezeichnet. Aufgrund der starken Abhängigkeit der Intensität der Raman-Streuung von den optischen Übergängen des Streumaterials können Raman-Resonanzprofilmessungen, bei denen die Abhängigkeit der Raman-Intensität von der Anregungsenergie gemessen wird, genutzt werden, um Rückschlüsse auf die elektronische Struktur des Streumaterials zu ziehen, welche über andere Messmethoden nur schwerlich möglich sind. Zum Beispiel können die Raman-Resonanzprofile (RRPs) und somit die optischen Übergangsenergien einzelner Nanopartikel wie z. B. Kohlenstoffnanoröhrchen gemessen werden, was aufgrund der sehr geringen absoluten Absorption nicht sinnvoll durch eine direkte Messungen realisierbar wäre [11].

2.3.2 Das Raman-Spektrum von MoS₂

Die Normalmoden von MoS₂ insbesondere unter Berücksichtigung der Lagenzahl als auch die Messungen der RRPs von zweidimensionalen MoS₂-Kristallen stellen thematische Schwerpunkte der vorliegenden Arbeit dar und werden in Kapitel 5 und Kapitel 6 ausführlich behandelt. Aufgrund dessen beschränkt sich dieser Absatz auf die wichtigsten Grundlagen. Zweidimensionale MoS₂-Kristalle werden in der Regel auf Substraten präpariert und besitzen laterale Ausmaße im Bereich von wenigen μm . Zur Messung der Raman-Streuung kommen daher nur Aufbauten in Betracht, welche über eine Mikroskopoptik verfügen. Üblicherweise ist mit dem Einsatz eines Mikroskops die Beschränkung auf Rückstreugeometrien verbunden. Infolgedessen sind an zweidimensionalen Kristallen nur Raman-Messungen üblich, bei denen die Polarisationsvektoren der einfallenden und gestreuten Strahlung innerhalb der Kristallebene liegen. Für MoS₂-Volumenmaterial werden in diesen Streugeometrien zwei Raman-Moden mit E_{2g} -Symmetrie (383 cm^{-1}) und A_{1g} -Symmetrie (409 cm^{-1}) gemessen [54]. Die möglichen Punktgruppen von zweidimensionalen MoS₂-Kristallen weichen von der Punktgruppe des Volumenmaterials ab; zu den beiden Ra-

man-Moden des Volumenmaterials existieren jedoch Schwingungsmoden mit vergleichbarem Schwingungsmuster, welche ebenfalls Raman-aktiv sind. Zur Benennung dieser Moden werden häufig – fälschlicherweise – die Repräsentationen des Volumenmaterials verwendet. Korrekterweise entsprechen in zweidimensionalen Kristallen der E_{2g} -Mode (A_{1g} -Mode) des Volumenmaterials E' - bzw. E_g -Moden (A'_1 - bzw. A_{1g} -Moden), je nachdem, ob die Lagenzahl ungerade oder gerade ist, wie in Abschnitt 5.3.1 und Tabelle 5.2 gezeigt wird. Die Energien der Raman-Moden von zweidimensionalem MoS_2 unterscheidet sich leicht von denen des Volumenmaterials und sind ferner von der Lagenzahl abhängig. Die A'_1/A_{1g} -Mode nimmt mit zunehmender Lagenzahl an Energie zu, während die E'/E_g -Mode an Energie abnimmt. Durch die Differenz der Raman-Verschiebungen beider Moden lässt sich daher die Lagenzahl bis zu maximal vier bis fünf Lagen zuverlässig bestimmen [8]. Weiterhin können über die Halbwertsbreite und Energie der A'_1/A_{1g} -Mode Rückschlüsse auf die Ladungsträgerdichte gezogen werden [9].

2.4 Experimentelle Methoden

Aufgrund des relativ geringen spektralen Abstands der Raman-Streuung zur Rayleigh-Streuung als auch aufgrund des deutlichen Intensitätsunterschiedes ist die Messung der Raman-Streuung mit einem hohen experimentellen Aufwand verbunden. Zunächst muss eine monochromatische Lichtquelle genutzt werden, deren Emissionlinie eine deutlich geringere Halbwertsbreite als die der zu messenden Raman-Linie hat, sehr geringe Schwankungen in der Energie aufweist und gleichzeitig hohe Intensitäten ermöglicht. Aufgrund dessen werden i. d. R. Laser als Lichtquellen für die Raman-Spektroskopie gewählt. Wegen des sehr großen Intensitätsunterschiedes zwischen Rayleigh- und Raman-Streuung muss die Rayleigh-Streuung über eine Filtereinheit vor dem eigentlichen Spektrometer unterdrückt werden, da ansonsten das zu messende Signal durch Streulicht im Spektrometer überlagert werden würde. Hierbei kommen üblicherweise entweder sehr scharfkantige dielektrische Bandpass- bzw. Kantenfilter (*Notchfilter*) oder ein im subtraktiven Modus als Bandpassfilter betriebener Doppelmonochromator zum Einsatz. Da die Messung der PL von TMDCs tendenziell geringere Ansprüche an den Messaufbau stellt als die Messung der

Raman-Streuung, können zur Messung der PL meist die gleichen Messaufbauten verwendet werden.

Alle in dieser Arbeit gezeigten spektroskopischen Messungen wurden an der TU Berlin an insgesamt vier verschiedenen, kommerziell erhältlichen Messaufbauten durchgeführt. Hierbei handelte es sich um zwei Horiba Labram HRs, ein Horiba T64000 und ein Dilor XY Spektrometer. Während bei den Labram Spektrometern die Rayleigh-Streuung mithilfe von dielektrischen Bandpass- bzw. Kantenfiltern unterdrückt wird, verfügen die Horiba T64000 und das Dilor XY Spektrometer über Dreifachmonochromatoren, von denen zwei als Bandpassfilter genutzt werden. Der Einsatz von dielektrischen Bandpass- bzw. Kantenfiltern hat den Vorteil, dass weniger Verluste an Signalintensität gegenüber Doppelmonochromatoren auftreten. Messaufbauten mit dielektrischen Bandpass- bzw. Kantenfiltern eignen sich jedoch nicht zur Messung von RRP, da für jede genutzte Wellenlänge ein individuell angepasster Filter nötig wäre. In allen Messaufbauten wurde das Spektrum des Streulichts nach Durchgang durch die jeweilige Filtereinheit mit Hilfe eines Gittermonochromators und einer CCD aufgenommen. Alle für diese Arbeit genutzten Raman-Messaufbauten verfügten über eine Mikroskopeinheit, um die Anregung der Probe zu realisieren, indem der Laser über das Mikroskopobjektiv auf die Probe fokussiert wird. Dadurch können Strukturen im Bereich des optischen Auflösungsvermögens selektiv angeregt werden, wodurch orts aufgelöste Messungen im μm -Bereich möglich sind. Andererseits wird das Mikroskopobjektiv genutzt, um das Streulicht zu sammeln und mithilfe eines Strahlteilers⁶ und weiterer optischer Elemente zum eigentlichen Spektrometer weiterzuleiten. Alle Messungen erfolgten daher zwangsläufig in Rückstreugeometrie.

2.4.1 Korrektur der relativen spektralen Empfindlichkeit

Da der für die PL-Messungen relevante Energiebereich sehr groß ist, sollte die relative spektrale Empfindlichkeit des Messaufbaus unbedingt berücksichtigt werden. Zur Messung dieser und der dadurch ermöglichten Korrektur der PL-Spektren wurde eine breitbandige Lichtquelle (Avantes AvaLight-HAL-CAL)

⁶Bei den Labram HR Aufbauten dient der dielektrische Bandpass- bzw. Kantenfilter gleichzeitig als Strahlteiler. Hierdurch kann eine bessere Empfindlichkeit des Messaufbaues erzielt werden.

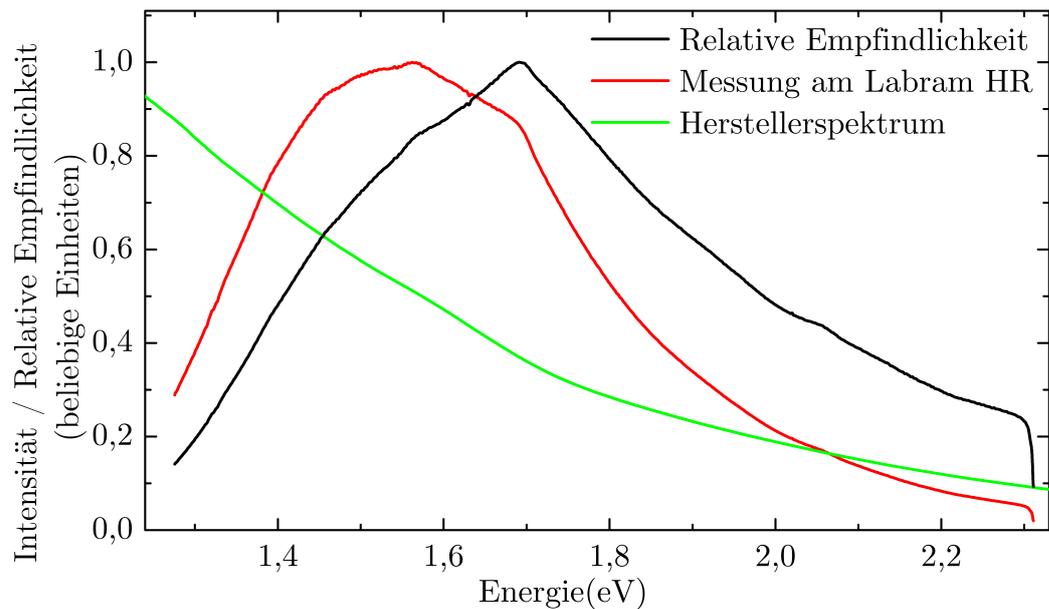


Abbildung 2.5: Referenzspektrum des Herstellers der thermischen Lichtquelle im Vergleich zum mit dem Messaufbau ermittelten Spektrum als auch die durch die Division beider Spektren gewonnene relative spektrale Empfindlichkeit des Messaufbaus (jeweils auf maximal 1,0 normiert).

verwendet, von der ein Referenzspektrum von Seiten des Herstellers vorlag, welches wiederum an einem kalibrierten Spektrometer aufgenommen worden ist. Zur Messung der Referenzlichtquelle lässt sich die Strahlung in eine Glasfaser auskoppeln, wobei die Verluste der Glasfaser bereits im Referenzspektrum berücksichtigt sind. Indem der Ausgang der Glasfaser anstelle der zu messenden Probe in den Strahlengang eingebracht wird, kann die relative spektrale Empfindlichkeit des gesamten Messaufbaus über den Quotienten zwischen dem Referenzspektrum und dem gemessenen Spektrum bestimmt werden. Abbildung 2.5 zeigt das von dem Hersteller zur Verfügung gestellte Referenzspektrum sowie das mit einem Labram HR gemessene Spektrum der Lichtquelle, als auch den daraus errechneten Verlauf der relativen spektralen Empfindlichkeit. Es ist deutlich erkennbar, dass die relative Empfindlichkeit über den für die PL relevanten Energiebereich sehr stark variiert, was die gemessenen relativen Intensitäten der PL-Linien zueinander als auch die Übergangsenergien und Linienformen verfälscht. Um diese Fehler zu korrigieren, wurden daher alle in Kapitel 3 gezeigten und ausgewerteten PL-Spektren durch die relative spektrale Empfindlichkeit dividiert.

Kapitel 3

Photolumineszenz- und Raman-Spektroskopie von freistehendem MoS₂

Das folgende Kapitel über die PL-Eigenschaften von freistehenden MoS₂-Lagen bzw. den Einfluss von Si/SiO₂-Substraten auf diese basiert auf der Veröffentlichung *Photoluminescence of freestanding single- and few-layer MoS₂* in Physical Review B 89, siehe [33]. Verglichen mit dieser Veröffentlichung, wurde die Diskussion an einigen Stellen erweitert und um weitere Ergebnisse ergänzt, da neue, zuvor nicht verfügbare Ergebnisse aus Veröffentlichungen Dritter berücksichtigt werden konnten. Des Weiteren wurden experimentelle Ergebnisse der vorgestellten Studie in *Edge and confinement effects allow in situ measurement of size and thickness of liquid-exfoliated nanosheets* in Nature Communications 5, siehe [55] veröffentlicht.

Die Motivation freistehendes MoS₂ zu untersuchen, folgte aus den zunächst widersprüchlich erscheinenden Ergebnissen der Studien von Mak *et al.* [7] und Splendiani *et al.* [6], welche als erste die PL-Eigenschaften von ein- und mehrlagigen MoS₂-Proben untersuchten. Während in der Studie von Splendiani *et al.* [6], das Maximum der intensivsten PL-Linie bei 1,83 eV lag, wurde in der Studie von Mak *et al.* [7] ein Wert von 1,90 eV gemessen. Weiterhin unterschieden sich die Ergebnisse in Hinblick auf die Entwicklung der PL-Intensität in Abhängigkeit von der Lagenzahl stark. Während bei Splendiani *et al.* [6] die absolute PL-Intensität von einlagigem MoS₂ nur $\approx 40\%$ größer ist als die des zweilagigen

MoS₂, ermittelten Mak *et al.* [7] eine um mehr als einen Faktor von 100 höhere Quantenausbeute für einlagiges MoS₂ im Vergleich zu zweilagigem MoS₂. Beide Studien unterscheiden sich durch das genutzte Substratmaterial bzw. dem Fehlen dieses. Während Mak *et al.* [7] freistehendes MoS₂ untersuchten, befanden sich die MoS₂-Proben von Splendiani *et al.* [6] direkt auf Si/SiO₂. In keiner der beiden Studien wurde der Einfluss des Substratmaterials detailliert diskutiert. Die im Folgenden diskutierten Messungen wurden an MoS₂-Proben durchgeführt, die auf Si/SiO₂-Substraten präpariert wurden, in welche zuvor Löcher mit einem Durchmesser von 3 μm geätzt worden waren. Im Vergleich dazu wurden in der Studie von Mak *et al.* [7] Substrate mit Lochdurchmessern von 1,0 μm und 1,5 μm genutzt. Die Wahl des größeren Lochdurchmessers hat den Vorteil, dass die freistehenden Bereiche deutlich größer sind als das maximal erreichbare optische Auflösungsvermögen. Dadurch kann eine deutlich sicherere Aussage darüber getroffen werden, ob das gemessene Signal vollständig aus einem Bereich der MoS₂-Probe stammt, welcher freistehend ist, oder auf Si/SiO₂ aufliegt. Dies ermöglicht nun den direkten Vergleich zwischen der PL des MoS₂ im freistehenden Fall und aufliegend auf Si/SiO₂ zu ziehen. Es zeigt sich, dass die Unterschiede zwischen den Studien von Mak *et al.* [7] und Splendiani *et al.* [6] in der Tat auf die Verwendung des Substrates zurückzuführen sind. Das Si/SiO₂-Substrat bewirkt eine Erhöhung der Ladungsträgerdichte im auf ihm aufliegenden MoS₂. Die PL-Intensität des *A*-Exzitons hängt wiederum stark von der Ladungsträgerdichte ab. Infolgedessen wird die PL des *A*-Exzitons, welche von Mak *et al.* [7] bei 1,9 eV beobachtet wurde, bei Messungen auf Si/SiO₂-Substraten in der Regel vollständig unterdrückt. Anstelle der PL des *A*-Exzitons beobachteten Splendiani *et al.* [6] in ihren Messungen die PL-Linie des *A*⁻-Trions bei 1,83 eV. Abgesehen von der Klärung dieses Sachverhaltes zeigte sich, dass das MoS₂ durch das Substrat stark beeinflusst wird. Für freistehendes zweilagiges MoS₂ zeigte sich eine mit einer Größe von 80 meV sehr deutliche Verschiebung der PL des indirekten Bandübergangs zu höheren Energien hin im Vergleich zum zweilagigen MoS₂ auf Si/SiO₂-Substrat. Diese Beobachtung kann sinnvollerweise nur dadurch erklärt werden, dass die elektronische Bandstruktur des MoS₂ durch das anliegende SiO₂ modifiziert wird. Diese Beobachtung erscheint insofern noch bemerkenswerter, da es sich bei SiO₂ nicht um ein kristallines, sondern um ein amorphes Material handelt.

Hieraus folgt, dass zweidimensionale Kristalle, zumindest nicht selbstverständlich, als abgeschlossene, isolierte physikalische Systeme betrachtet werden dürfen, sondern auch der Einfluss der direkten Umgebung berücksichtigt werden muss. Abgesehen von den PL-Messungen wurden an den MoS₂-Proben auch Raman-Messungen durchgeführt. Die Veränderungen der Raman-Spektren die dabei beobachtet wurden, können in Übereinstimmung mit den PL-Messungen als Indiz auf die Erhöhung der Ladungsträgerdichte durch das Si/SiO₂-Substrat interpretiert werden. In den folgenden Abschnitten werden die Raman- und PL-Messungen im Detail diskutiert und analysiert. Am Ende des Kapitels erfolgt eine Zusammenfassung der Ergebnisse.

3.1 Experimentelle Durchführung und Auswertung

Die in diesem Kapitel gezeigten Raman- und PL-Messungen wurden an einem Horiba Labram HR Raman-Spektrometer mit einer Anregungsenergie von 2,33 eV bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Laserleistung wurde unterhalb von 0,5 mW gewählt. Die Abbildung des Laser auf der Probenoberfläche hatte einen effektiven Durchmesser von $\approx 0,5 \mu\text{m}$. Da das PL-Spektrum von MoS₂ sich über einen sehr weiten Energiebereich erstrecken kann, war es weiterhin nötig, die PL-Messungen aus mehreren zueinander verschobenen Teilspektren zusammenzusetzen, um alle PL-Linien erfassen zu können. Hierbei wurde auf den sogenannten *Autoscanmodus* zurückgegriffen, bei dem über mehrere Einzelspektren mit sehr geringem aber zueinander konstantem Versatz gemittelt wird. Dies hat den Vorteil, dass Messartefakte wie sie beim *Multiscanmodus* auftreten können, siehe Abschnitt 4.1, unterdrückt werden, was jedoch durch die höhere Zahl der nötigen Teilmessungen mit einer deutlichen Verlängerung der Messzeit erkauft wird. Alle PL-Messungen wurden gemäß der in Abschnitt 2.4.1 beschriebenen Methode bezüglich der spektralen Empfindlichkeit des Spektrometers korrigiert.

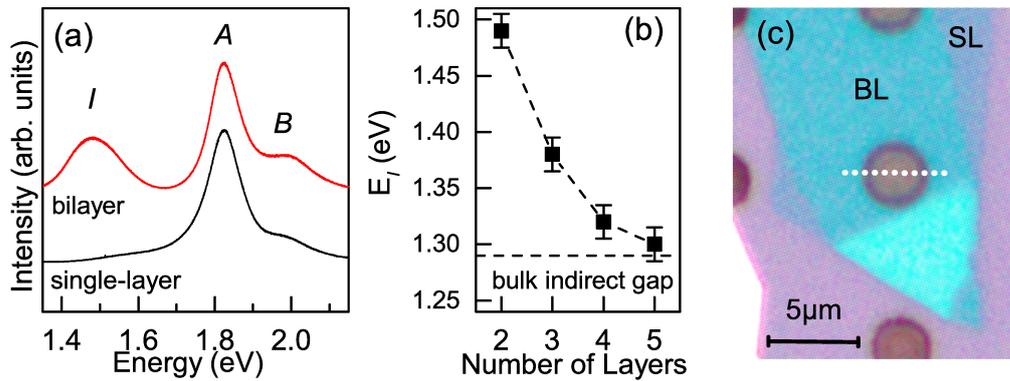


Abbildung 3.1: (a) PL-Spektren von einlagigem und zweilagigem MoS₂ auf Si/SiO₂-Substraten; Anregungsenergie: 2,33 eV. Beide Spektren sind vertikal zueinander verschoben. (b) Energie des indirekten Übergangs in Abhängigkeit der Lagenanzahl für MoS₂ auf Si/SiO₂-Substraten. (c) Optische Mikroskopieaufnahme einer MoS₂-Probe. Einlagige und zweilagige MoS₂-Bereiche sind mit SL (BL) für einlagiges (zweilagiges) MoS₂ bezeichnet. Entlang der gestrichelten Linie wurden PL-Spektren aufgenommen, welche in Abbildung 3.3 dargestellt sind. Abbildung entnommen aus [33].

3.1.1 Proben

Die Proben wurden durch mechanische Exfolierung von natürlichem MoS₂ auf Si(100)/SiO₂-Substraten, in welche in einem Abstand von 10 μm zueinander Löcher mit einem Durchmesser von 3 μm geätzt wurden, mittels der *Scotch Tape* Methode hergestellt. Abbildung 3.1(c) zeigt exemplarisch die optische Mikroskopaufnahme einer der Proben. Die Strukturierung der Substrate erfolgte am Fraunhofer IZM (HDI & WLP). Da sich durch Interferenz für bestimmte SiO₂-Schichtdicken der optische Kontrast des MoS₂ auf dem Substrat erhöht, wurden Substrate mit einer SiO₂-Schichtdicke von 90 nm ausgewählt [56]. Die verwendeten MoS₂-Kristalle wurden von SPI supplies bezogen. Um die Tiefe der Löcher in den Substraten abzuschätzen, wurde ein Substrat gebrochen, sodass sich die Tiefe mit Hilfe eines optischen Mikroskops bestimmen ließ, siehe Abbildung 3.2. Hierbei ergab sich eine Tiefe von 8 μm . Es ist davon auszugehen, dass die Löcher in den anderen Substraten eine ähnliche Tiefe aufweisen.

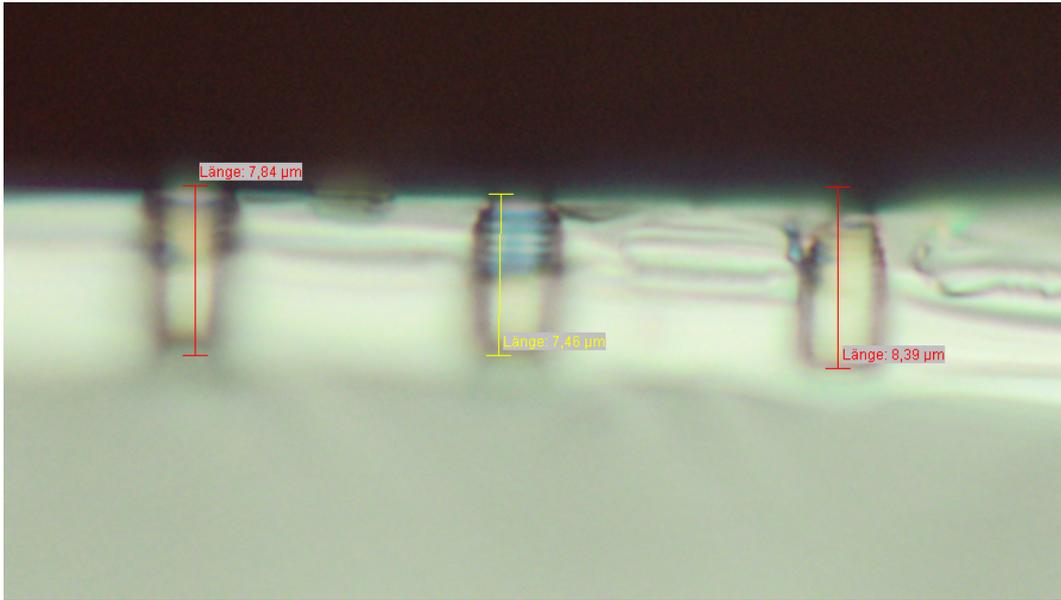


Abbildung 3.2: Optische Mikroskopieaufnahme der Bruchkante eines der Substrate. Es sind drei in das Substrat geätzte Löcher erkennbar. Die Tiefe der Löcher wurde aus dieser und weiteren (nicht gezeigten) Aufnahmen auf $8\ \mu\text{m}$ bestimmt.

3.1.2 Interferenzeffekte

Unerwarteterweise zeigen die PL-Spektren vom freistehenden MoS₂, von Probe zu Probe unterschiedlich stark ausgeprägt, eine gegenüber der Energie regelmäßige Modulation der PL-Intensität. Um diesen Effekt zu veranschaulichen, wurden in Abbildung 3.3(a) die PL-Spektren der in Abbildung 3.1(c) gezeigten zweilagigen MoS₂-Probe entlang der gestrichelten Linie in Abhängigkeit von der Position auf der Probe vertikal versetzt zueinander aufgetragen. Die Periodizität der Modulation ΔE , welche für die PL-Spektren aus den freistehenden MoS₂ Bereichen auftritt, kann auf $\approx 80\ \text{meV}$ abgeschätzt werden. Betrachtet man die Probengeometrie, so erscheint es möglich, dass die Modulation sich auf die Interferenz der direkt in Richtung des Objektivs abgestrahlten PL mit der an dem Boden der Löcher reflektierten PL zurückführen lässt. Zur Überprüfung dieser These kann die Periodizität der Modulation ΔE berechnet werden, welche sich in diesem Fall ergeben würde. Der am Boden reflektierte Anteil der PL legt gegenüber dem direkt zum Objektiv abgestrahlten Anteil einen zusätzlichen Weg von $2L$ zurück, wobei L die Tiefe der Löcher ist. Konstruk-

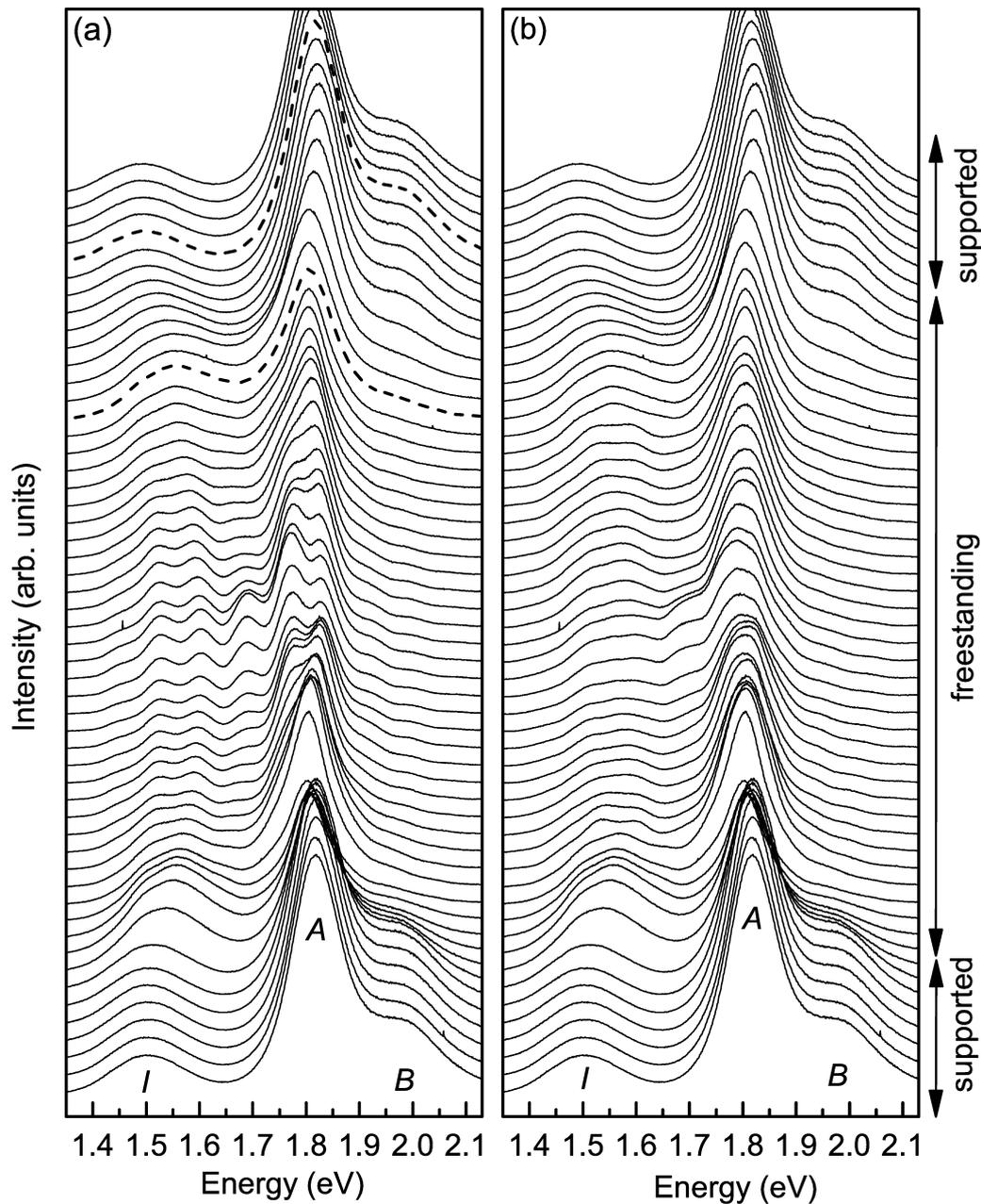


Abbildung 3.3: PL-Spektren der zweilagigen MoS₂-Probe, vertikal verschoben in Abhängigkeit des Messpunktes, welcher entlang der in Abb. 3.1(c) gezeigten, gepunkteten Linie variiert wurde. (a) Ohne Korrektur des in den freestehenden Bereichen auftretenden Interferenzeffektes. Die beiden Spektren, welche durch gestrichelte Linien dargestellt werden, sind in Abbildung 3.9(a) gezeigt. (b) Mit Korrektur des Interferenzeffektes. Abbildung entnommen aus [33].

tive Interferenz zwischen diesen Anteilen tritt auf, wenn sie zueinander keinen Phasenunterschied aufweisen. Hieraus lassen sich die Wellenlängen λ_n bestimmen, bei denen konstruktive Interferenz auftritt. Es gilt $n \cdot \lambda_n = 2L$, wobei n eine beliebige ganze Zahl größer oder gleich eins ist. Formt man diesen Term nach λ_n um, so gilt für die zu λ_n äquivalente Energie $E_n = n \cdot \frac{hc}{2L}$, wobei c die Lichtgeschwindigkeit und h das Plancksche Wirkungsquantum ist. Für die Periodizität der Modulation ΔE gilt nun offensichtlich $\Delta E = E_{n+1} - E_n = \frac{hc}{2L}$. Für eine Lochtiefe von $8 \mu\text{m}$ ergibt sich somit ein Wert von 77 meV , was der Beobachtung entspricht und somit die Annahme bestätigt. Um die Messungen, die starke Modulationseffekte aufweisen, dennoch auswerten zu können, muss die Modulation der Spektren berücksichtigt werden. Hierzu wird die Funktion $f_{\text{mod}}(E)$ empirisch definiert, welche das Verhältnis zwischen der gemessenen durch die Interferenz beeinflussten und der direkt emittierten PL bestmöglich nachbilden soll. A_{mod} beschreibt die Amplitude und φ_{mod} die Phase der Modulation:

$$f_{\text{mod}}(E) = 1 + A_{\text{mod}} \cdot \cos\left(E \cdot \frac{2\pi}{\Delta E} + \varphi_{\text{mod}}\right) \quad (3.1)$$

Die PL von zweilagigem MoS₂ bei Raumtemperatur ohne Modulation durch Interferenzeffekte kann nach Korrektur der relativen spektralen Empfindlichkeit mit sehr guten Resultaten durch eine Gausskurve (A -Exziton bzw. A^- -Trion) und zwei Lorentzkurven (B -Exziton und der indirekte Bandübergang I) unter Berücksichtigung eines konstanten Messhintergrunds angepasst werden, siehe Abbildung 3.9(a). Davon ausgehend, bietet sich für die PL-Spektren mit Interferenzeffekten an, sie durch dieselben drei Funktionen für die PL-Linien multipliziert mit $f_{\text{mod}}(E)$ ebenfalls unter Berücksichtigung eines konstanten Messhintergrunds anzupassen. Hierbei sollten alle Parameter (A_{mod} , ΔE und φ_{mod}) von $f_{\text{mod}}(E)$ ebenfalls als variable Parameter der Anpassungsfunktion genutzt werden. Die Resultate einer solchen Anpassung können nun dazu verwendet werden, um für jedes gemessene PL-Spektrum $f_{\text{mod}}(E)$ zu berechnen und zur Korrektur der PL-Spektren in Bezug auf die Modulation hin zu nutzen. Eine solche Korrektur ermöglicht es, die PL-Spektren visuell besser zu interpretieren. In Abbildung 3.3(b) ist die gleiche Messung, wie in Abbildung 3.3(a) gezeigt, dargestellt, jedoch mit der beschriebenen Methode bezüglich der Modulation korrigiert.

3.2 Raman-Spektroskopie von freistehendem MoS₂

Durch Raman-Messungen der Proben konnte einerseits die Lagenzahl verifiziert werden, andererseits auch der Einfluss des Substrates auf das Raman-Spektrum von MoS₂ untersucht werden. Anders als in der Literatur berichtet [8], zeigten sich hierbei im Vergleich zwischen dem freistehenden MoS₂ und dem MoS₂ auf Si/SiO₂ deutliche Unterschiede. Aufgrund der Vielzahl der physikalischen Größen und Effekte, welche sich in ähnlicher Weise auf die Raman-Moden auswirken können, und der sehr beschränkten Anzahl von vorliegenden Proben und Messungen wird die Analyse jedoch erschwert. Wenn man genauer betrachtet, auf welche Weise sich das Substrat bzw. das Fehlen dieses auf die Raman-Spektren auswirkt, so kann prinzipiell zwischen zwei Arten des Einflusses unterschieden werden. Einerseits erscheinen indirekte Einflüsse des Substrats auf die Raman-Spektren denkbar, bei denen das Substrat physikalische Größen, wie z. B. die Ladungsträgerdichte des MoS₂, beeinflusst, die wiederum die Raman-Spektren beeinflussen. Andererseits sind auch direkte Einflüsse des Substrats, wie z. B. zusätzliche Kräfte, welche durch das Substrat auf das MoS₂ wirken, denkbar. Die physikalischen Größen, welche hauptsächlich Einfluss auf das Raman-Spektrum haben und die durch das Substrat beeinflusst werden könnten, sind die Ladungsträgerdichte und die Dehnung des MoS₂. Eine Änderung der Ladungsträgerdichte würde hauptsächlich die A'_1/A_{1g} -Mode betreffen, welche mit zunehmender Ladungsträgerdichte an Energie abnimmt, während gleichzeitig die Halbwertsbreite zunimmt [48, 9].¹ Die E'/E_g -Mode hingegen wird durch die Ladungsträgerdichte kaum beeinflusst. Neben der Veränderung der Ladungsträgerdichte könnte das Substrat mechanische Spannung an das MoS₂ übertragen, wodurch es zur Dehnung des MoS₂ kommt, was sich – im Gegensatz zur Ladungsträgerdichte – primär auf die Energie der E'/E_g -Mode ausüben würde. Von Conley *et al.* [10] wurde der Einfluss von positiver uniaxialer Dehnung auf die optischen Eigenschaften von MoS₂ experimentell

¹Die Zunahme der Halbwertsbreite wird in den beiden angegebenen Studien nur für einlagiges MoS₂ experimentell gezeigt. Da die Erklärung der Verschiebung und Verbreiterung der A'_1/A_{1g} -Mode durch die Abschwächung der Bindungsstärke durch die erhöhte Ladungsträgerdichte in Referenz [9] nicht auf spezifische Eigenschaften von einlagigem MoS₂ zurückgreift, erscheint es plausibel anzunehmen, dass die Halbwertsbreite auch für mehrlagiges MoS₂ bei der Erhöhung der Ladungsträgerdichte zunimmt.

untersucht. Es zeigt sich, dass die E' -Mode von einlagigem MoS₂ sich in zwei Komponenten aufspaltet, welche sich in Abhängigkeit von der Dehnung unterschiedlich stark zu kleineren Energien verschieben. Die Wirkung des direkten Einflusses auf die Raman-Moden durch das Substrat ist wesentlich schwieriger abzuschätzen. Zunächst beeinflusst das Substrat die elektrische Bandstruktur des MoS₂ stark, wie aus den folgenden Abschnitten und Ref. [57], in welcher gezeigt wird, dass sich die effektiven Massen der Löcher am K- und Γ -Punkt zwischen freistehenden MoS₂ und MoS₂ auf Si/SiO₂-Substrat unterscheiden, hervorgeht. Diese Veränderungen der elektrischen Bandstruktur sollten sich auch direkt auf die Kraftkonstanten auswirken, die die Energie der Raman-Moden bestimmen. Ferner könnten sich, in Analogie zur Ursache der Abhängigkeit der Energie der Raman-Moden von der Lagenzahl, Beiträge zu den Kraftkonstanten durch direkte Interaktion mit dem Substrat ergeben als auch durch die möglicherweise auftretende Abschirmung der Coulombwechselwirkung durch das Substrat [58]. In erster Näherung kann man vermuten, dass sich der direkte Einfluss des Substrates wie eine Erhöhung der Lagenzahl auswirkt, also die A'_1/A_{1g} -Mode (E'/E_g -Mode) zu größeren (kleineren) Wellenzahlen durch die Präsenz des Si/SiO₂-Substrates verschoben wird.

3.2.1 Raman-Spektroskopie von einlagigem MoS₂

In Abbildung 3.4 sind die Raman-Spektren von einlagigem MoS₂ im freistehenden Fall und auf Si/SiO₂ aufliegend dargestellt. Für das MoS₂ auf Si/SiO₂ ergibt sich eine Differenz von 19,2 cm⁻¹ zwischen der A'_1 -Mode und der E' -Mode, was bestätigt, dass es sich um einlagiges MoS₂ handelt [8]. Im freistehenden Fall nimmt die Intensität der Raman-Moden ab, was sich durch das Fehlen des Substrates und den damit verbundenen Verstärkungseffekt durch konstruktive Interferenz in dem MoS₂/SiO₂/Si-Schichtsystem erklärt [59]. Abgesehen von der Intensität, ist für die E' -Mode keine wesentliche Veränderung durch das Substrat erkennbar. Die Energie der A'_1 -Mode nimmt im freistehenden Bereich um 1,6 cm⁻¹ zu, die Halbwertbreite vergrößert sich leicht auf 5,2 cm⁻¹ ausgehend von 4,5 cm⁻¹ auf dem Si/SiO₂-Substrat. Die Verschiebung der A'_1 -Mode deutet auf eine niedrigere Ladungsträgerdichte für das freistehende MoS₂ hin. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen der im weiteren Verlauf gezeigten PL-Messungen. Durch die im freistehenden Fall niedrigere Ladungsträ-

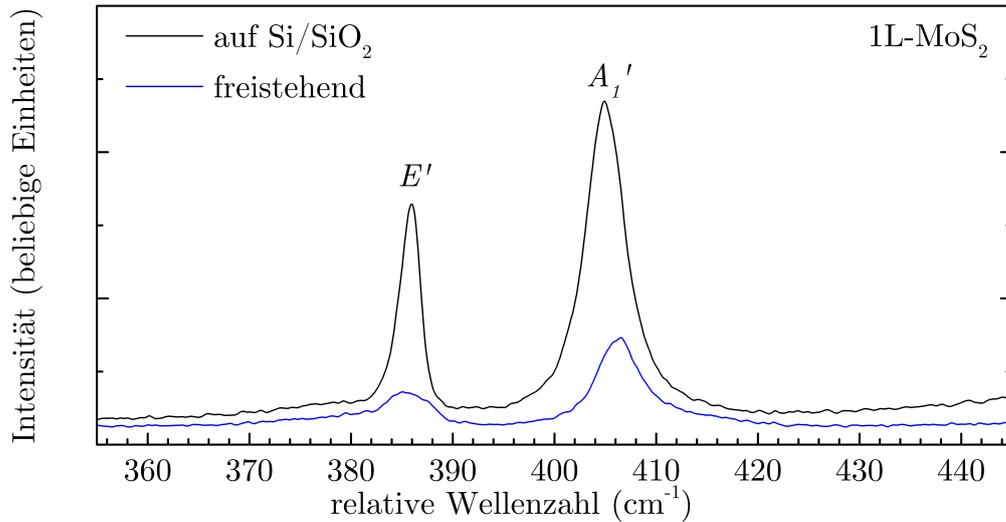


Abbildung 3.4: Raman-Spektren von einlagigem MoS₂, freistehend und auf Si/SiO₂-Substrat.

gerdichte sollte sich – entgegen der Beobachtung – die Halbwertsbreite verringern. Allerdings liegen die gemessenen Halbwertsbreiten der A_1' -Mode im unteren Bereich der typischerweise gemessenen Halbwertsbreiten, siehe Referenzen [9, 48]. Es wäre möglich, dass in diesem Bereich die minimale Halbwertsbreite hauptsächlich durch weitere, nicht im Zusammenhang zur Ladungsträgerdichte stehenden Faktoren begrenzt wird. Um eine genauere Aussage hierüber zu treffen, wäre es allerdings nötig, zunächst mehr Messungen von einer größeren Zahl von Proben zu analysieren.

3.2.2 Raman-Spektroskopie von zweilagigem MoS₂

Abbildung 3.5 zeigt die Raman-Spektren von zweilagigem MoS₂ im freistehenden Fall und auf Si/SiO₂-Substrat sowie ortsaufgelöste Raman-Messungen, welche die Energie der A_{1g} -Mode und der E_g -Mode in Abhängigkeit der Position auf der in Abbildung 3.1(c) gezeigten Probe zeigen. Auf dem Si/SiO₂-Substrat ergibt sich eine Differenz von $22,5 \text{ cm}^{-1}$ zwischen der A_{1g} -Mode und der E_g -Mode, was abermals die Lagenzahl bestätigt. Beide Moden werden durch den Wegfall des Substrates beeinflusst. Beim Übergang auf den freistehenden Bereich verschiebt sich die A_{1g} -Mode um $1,1 \text{ cm}^{-1}$ zu kleineren Energien, weiterhin verringert sich die Halbwertsbreite von $6,1 \text{ cm}^{-1}$ auf $3,9 \text{ cm}^{-1}$. Die Veränderung der Halbwertsbreite der A_{1g} -Mode als auch das Amplitudenver-

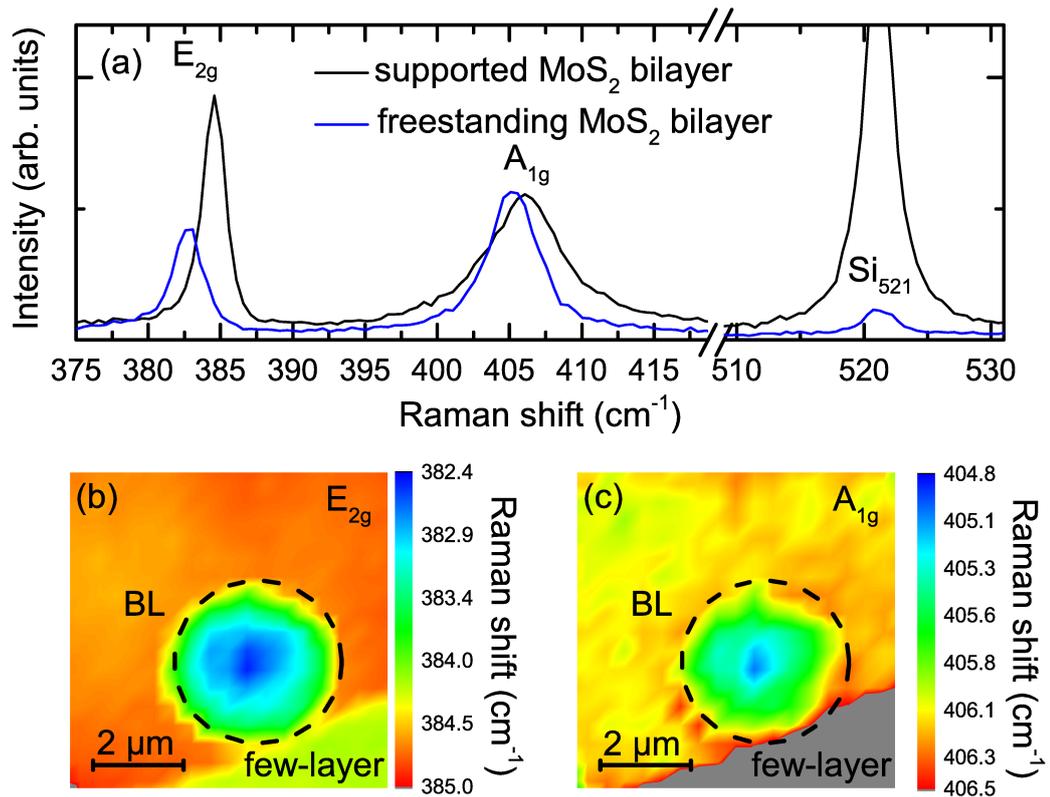


Abbildung 3.5: (a) Raman-Spektren von zweilagigem MoS₂, freistehend und auf Si/SiO₂-Substrat. Ortsaufgelöste Raman-Messungen der Energie der E_{2g}-Mode (b) und der A_{1g}-Mode (c). Die gestrichelte Linie zeigt die Position des Loches. Die E_g-Mode wird in der Abbildung als E_{2g}-Mode bezeichnet (gemäß der Symmetrie der entsprechenden Mode des Volumenmaterials). Abbildung entnommen aus [33].

hältnis zwischen der E_g - und der A_{1g} -Mode [9] lässt auf eine deutliche Senkung der Ladungsträgerdichte schließen. In diesem Fall würde jedoch eine Vergrößerung der Energie der A_{1g} -Mode anstelle der beobachteten Senkung erwartet. Nimmt man jetzt jedoch an, dass der Wegfall des Substrates sich vergleichbar zu der Verringerung der Lagenzahl verhält, so würde man bei gleicher Ladungsträgerdichte eine Senkung der Energie der A_{1g} -Mode erwarten. Hierdurch könnte eine Erhöhung der Energie der A_{1g} -Mode durch die Verringerung der Ladungsträgerdichte überkompensiert werden. Dieses Argument würde selbstverständlich auch für das einlagige MoS₂ gelten, woraus folgen würde, dass die Verringerung der Ladungsträgerdichte durch die beobachtete Verschiebung der A'_1 -Mode unterschätzt wird. Im Gegensatz zur E' -Mode des einlagigen MoS₂ zeigt die E_g -Mode des zweilagigen MoS₂ deutliche Veränderungen beim Wegfall des Substrates. Im freistehenden Fall sinkt die Energie der E_g -Mode um $1,8 \text{ cm}^{-1}$.

Im Folgenden wird die Dehnung des MoS₂ im freistehenden Bereich als mögliche Ursache für die Verschiebung diskutiert: Betrachtet man Dehnung als potentielle Ursache der Verschiebungen der Raman-Moden im freistehenden Bereich, so kommt nur positive biaxiale Dehnung in Betracht, da das Loch vollständig von dem MoS₂ bedeckt ist (und somit der Membran einer Trommel gleicht). Um den Einfluss von positiver biaxialer Dehnung auf zweilagiges MoS₂ zu untersuchen, wurden Berechnungen basierend auf Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt.² Für positive biaxiale Dehnung ϵ (definiert über die relative Vergrößerung der Gitterkonstanten a als $\epsilon = \frac{\Delta a}{a}$) im Bereich 0 % bis 1,0 % ergaben sich für die A_{1g} -Mode eine Verschiebungsrate von $\approx -2,2 \text{ cm}^{-1}/\%$ und für die E_g -Mode eine Verschiebungsrate von $\approx 5,2 \text{ cm}^{-1}/\%$. Die beobachtete Verschiebung der E_g -Mode ließe sich demnach durch eine Dehnung $\epsilon \approx 0,4\%$ erklären. Positive Dehnung des MoS₂ senkt jedoch auch stark die Energien der optischen Übergänge [10, 60]. Da für biaxiale positive Dehnung von zweilagigem MoS₂ keinerlei experimentelle Daten vorlagen, wurden die durch die Berechnungen ermittelten Verschiebungsraten in Höhe von $-0,12 \text{ eV}/\%$ für die direkten Übergänge und $-0,29 \text{ eV}/\%$ für den indirekten Übergang genutzt. Für

²Die Berechnungen zum Einfluss von biaxialer Dehnung auf die elektronische Bandstruktur und die Phononenenergien von zweilagigem MoS₂ wurden von Dr. Roland Gillen, TU Berlin, durchgeführt. Details zu den Berechnungen können Referenz [33] entnommen werden.

0,4% Dehnung des MoS₂ wäre demnach eine Senkung der Energien der direkten Übergänge um 48 meV und des indirekten Übergangs um 116 meV zu erwarten. Da solche Verschiebung in den PL-Messungen nicht beobachtet werden – siehe folgende Abschnitte – kann ausgeschlossen werden, dass sich die Dehnung für das freistehende MoS₂ und dem MoS₂ auf dem Substrat bei den gemessenen Proben wesentlich unterscheidet. Diese Analyse wird weiter bestärkt durch eine neue Studie von Jin *et al.* [57], in der die Gitterkonstanten von einlagigem freistehendem MoS₂ und von auf Substrat aufliegendem MoS₂ gemessen wurden und sich im Rahmen der Messgenauigkeit nicht unterschieden. Als Ursache der beobachteten Verschiebung der E_g -Mode ist daher von einem direkten Einfluss des Substrats auszugehen. In Hinblick darauf, dass die E' -Mode beim einlagigen MoS₂ keine wesentliche Veränderung zeigte, sollten jedoch, bevor eine weitergehende Analyse erfolgen kann, weitere vergleichbare Proben gemessen werden, um zunächst die Reproduzierbarkeit der Beobachtung zu bestätigen.

3.2.3 Zusammenfassung: Raman-Spektroskopie von freistehendem MoS₂

Die Messungen zeigen klar, dass sowohl das Raman-Spektrum vom einlagigen als auch vom zweilagigen MoS₂ durch das Substrat beeinflusst wird. In beiden Fällen ist keine eindeutige Identifikation der Ursachen möglich, jedoch können bereits erste Erkenntnisse aus den Messungen gezogen werden.

- Ein Unterschied in der Dehnung zwischen dem freistehenden MoS₂ und dem MoS₂ auf Si/SiO₂-Substrat kann ausgeschlossen werden, u. a. da keine entsprechende Veränderung der PL beobachtet wird.
- Sowohl für das einlagige als auch für das zweilagige MoS₂ indizieren die Raman-Messungen, dass die Ladungsträgerdichte des freistehenden MoS₂ geringer ist, als die des MoS₂ auf dem Si/SiO₂-Substrat.
- Das Si/SiO₂-Substrat beeinflusst die Raman-Moden von MoS₂ wahrscheinlich nicht nur indirekt über die Ladungsträgerdichte, sondern auch direkt über noch ungeklärte Mechanismen.

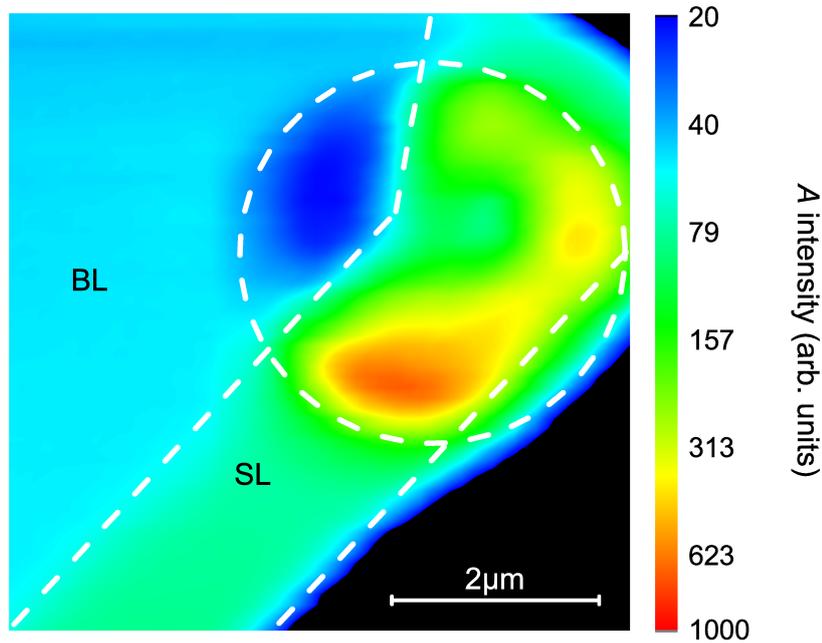


Abbildung 3.6: Intensität der PL des A -Übergangs einer Probe mit freistehenden einlagigen und zweilagigen MoS₂-Bereichen. Die gestrichelten Linien zeigen die Position des Loches und die Grenzen der einlagigen (SL) und zweilagigen (BL) Bereiche, wie sie durch eine optische Mikroskopaufnahme der Probe ermittelt wurden. Abbildung entnommen aus [33].

3.3 PL-Spektroskopie von freistehendem MoS₂

3.3.1 PL-Spektroskopie von einlagigem MoS₂

In Abbildung 3.6 ist die ortsaufgelöste Messung der PL-Intensität, welche durch das Integrieren des jeweiligen PL-Spektrums über einen Energiebereich von 1,788 eV bis 1.935 eV bestimmt wurde, von einer MoS₂-Probe dargestellt, bei der ein Loch im Substrat sowohl mit zweilagigem als auch einlagigem MoS₂ bedeckt ist. Aufgrund des Energiebereiches ist davon auszugehen, dass die PL nur von dem A -Exziton und dem A^- -Trion stammen kann. Für das zweilagige MoS₂ wird beim Übergang vom Substrat in den freistehenden Bereich ein Rückgang der Intensität beobachtet; dies ist vermutlich auf das Fehlen der Verstärkung der PL durch konstruktive Interferenz in dem MoS₂/SiO₂/Si-Schichtsystem zu erklären [59]. Der Effekt des Substrates auf zweilagiges MoS₂ wird im folgenden Abschnitt 3.3.2 detailliert behandelt. Für das freistehende

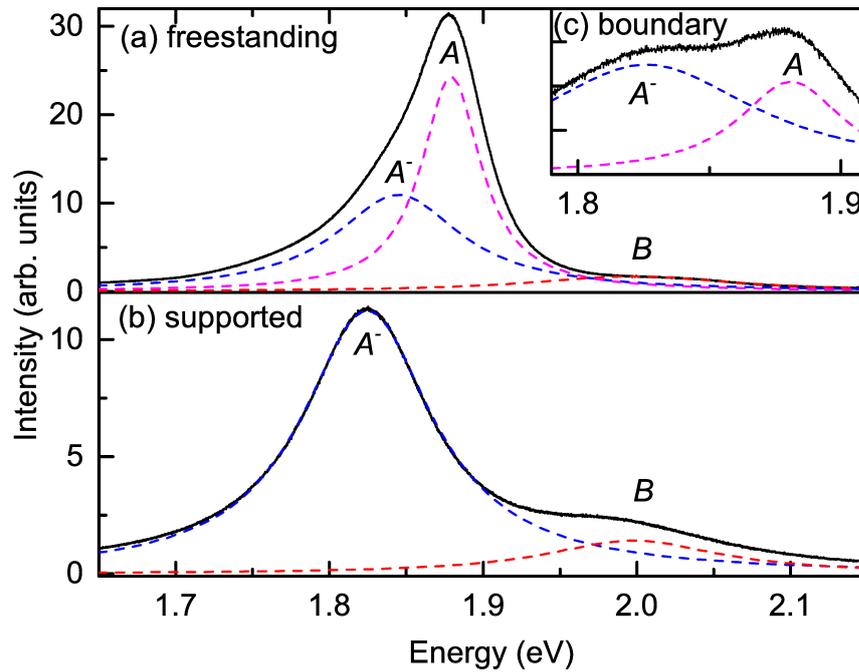


Abbildung 3.7: PL von einlagigem MoS₂ (durchgehende Linien). Die gestrichelten Linien zeigen die Anpassungsfunktionen, welche für die A-, B- und A⁻-Übergänge ermittelt wurden. (a) Im freistehenden Bereich (b) auf dem Si/SiO₂-Substrat und (c) am Übergang zwischen beiden Bereichen. Abbildung entnommen aus [33].

einlagige MoS₂ erhöht sich die PL-Intensität um bis zu eine Größenordnung gegenüber der PL des MoS₂ auf dem Si/SiO₂-Substrat, obwohl sich das Fehlen der konstruktiven Interferenz in ähnlicher Weise auswirken sollte wie beim zweilagigen MoS₂. Da sich für das freistehende einlagige MoS₂, wie durch das Fehlen der Verstärkung der durch das Substrat hervorgerufenen Interferenz zu erwarten ist, die Raman-Intensität im Gegensatz zum MoS₂ auf dem Substrat deutlich verringerte, kann ausgeschlossen werden, dass die Erhöhung der PL-Intensität auf eine Erhöhung der Absorption und somit der Anregung des MoS₂ zurückzuführen ist.

In Abbildung 3.7 sind drei PL-Spektren von einlagigem MoS₂ dargestellt. Abbildung 3.7(a) zeigt die PL des freistehenden MoS₂, während Abbildung 3.7(b) die PL aus dem auf dem Si/SiO₂-Substrat aufliegenden Bereich zeigt. Es ist klar zu erkennen, dass das Intensitätsmaximum der PL des freistehenden MoS₂ gegenüber dem des MoS₂ auf dem Si/SiO₂-Substrat eine deutliche

Verschiebung von 65 meV zu größeren Energien zeigt. Die PL-Linie des freistehenden MoS₂ ist ferner deutlich asymmetrisch, was indiziert, dass sie sich durch die Überlagerung mehrerer optischer Übergänge ergibt. Diese Annahme wird bestätigt durch das in Abbildung 3.7(c) gezeigte Spektrum, das vom Rand des Loches stammt. Anstelle einer kontinuierlichen Verschiebung der PL-Linie kann zusätzlich zu der PL-Linie, welche auch auf dem Substrat beobachtet wird, eine weitere PL-Linie bei höheren Energie beobachtet werden. Die beobachteten Veränderungen können durch die Identifikation der zwei PL-Linien mit dem A -Exziton und A^- -Trion erklärt werden. Dass auf dem Substrat ausschließlich die PL-Linie des A^- -Trions beobachtet wird, ist ein klares Zeichen dafür, dass das Substrat die Ladungsträgerdichte im MoS₂ deutlich erhöht. Da die Emission des A -Exzitons hierdurch vollständig unterdrückt wird, verursacht nach Referenz [25] das Substrat einer Verschiebung der Fermi-Energie um mindestens ≈ 40 meV. Das freistehende MoS₂ weist eine deutlich geringere Ladungsträgerdichte auf. Hierdurch ist es möglich, das A -Exziton zu beobachten. Anhand der Messungen kann die optische Übergangsenergie des A -Exzitons für freistehendes einlagiges MoS₂ auf $1,886 \pm 0,008$ eV mit einer Halbwertsbreite von ≈ 47 meV bestimmt werden [33].

3.3.2 PL-Spektroskopie von zweilagigem MoS₂

Im folgenden Absatz wird die in Abbildung 3.3 gezeigte Messung diskutiert. Hierzu wurden die Energien und Intensitäten in Abhängigkeit von der Position auf der Probe in Abbildung 3.8 aufgetragen. Die Intensität wurde als Fläche unter der zu der jeweiligen Linie gehörenden Anpassungsfunktion bestimmt. Die von der Intensität her stärkste PL-Linie bei $\approx 1,81$ eV ist vermutlich dem A^- -Trion und nicht dem A -Exziton zuzuordnen, siehe Abschnitt 2.2.2. Da die PL-Linie des B -Exzitons sehr stark mit der PL-Linie des A^- -Trions bei gleichzeitig deutlich geringer Intensität überlappt, war es zur Auswertung notwendig, die Energie und die Halbwertsbreite des B -Exzitons konstant zu setzen. Hierdurch konnte zumindest die Intensität des B -Exzitons sinnvoll bestimmt werden. Auf dem Substrat zeigen sich relativ geringe Schwankungen der PL-Intensität aller drei beobachteten Linien. Für die Energien des A^- -Trions und des indirekten Übergangs I können leichte positionsabhängige Schwankungen beobachtet werden. Die Standardabweichung der Energien auf dem Substrat

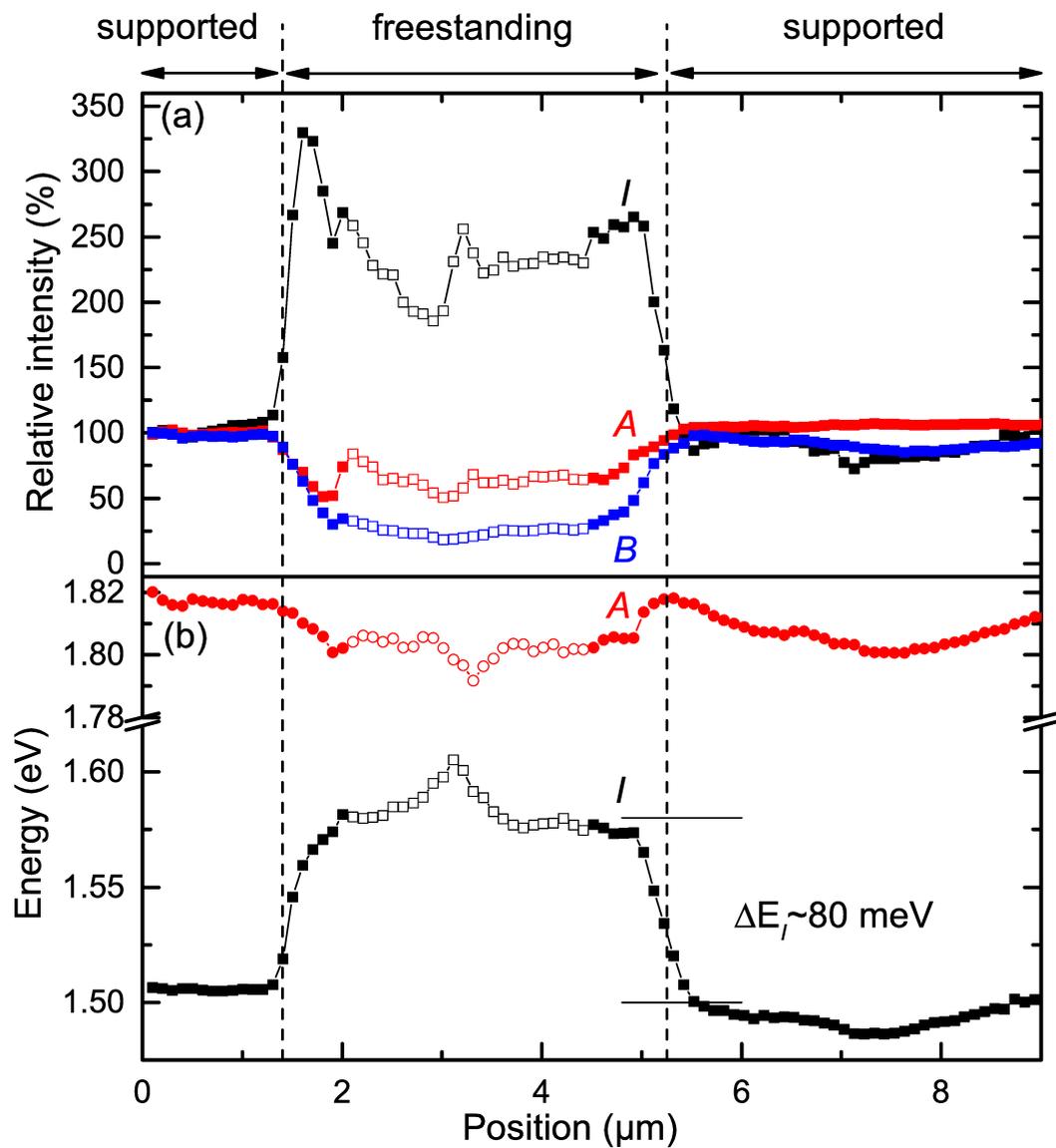


Abbildung 3.8: (a) PL Intensitäten der A^- (eigentlich A^-), B^- und I^- -Übergänge von zweilagigem MoS₂ in Abhängigkeit von der Position auf der Probe, jeweils normiert auf den Wert, der für den ersten Messpunkt (bei $0,0 \mu\text{m}$) gemessen wurde (Ermittelt aus der in Abbildung 3.3 gezeigten Messung). (b) Die entsprechenden Übergangsenergien von A^- (eigentlich A^-) und I^- . Die Datenpunkte mit gefüllten (offenen) Symbolen wurden ohne (mit) Korrektur des im freistehenden Bereich auftretenden Interferenzeffektes ermittelt. Abbildung entnommen aus [33].

beträgt ≈ 7 meV. Vermutlich sind die beobachteten Veränderungen auf Anlagerungen an der Probenoberfläche und Inhomogenitäten des Substrates zurückzuführen.

Beide Übergänge werden vergleichbar beeinflusst. Betrachtet man die Standardabweichung der Differenz zwischen den Energien der PL-Linien, so ergibt sich gegenüber der Standardabweichung der einzelnen Linien ein deutlich geringerer Wert von ≈ 2 meV. Insgesamt zeigten die PL-Spektren auf dem Substrat nur geringe Variationen, was die für die weitere Auswertung der Spektren des freistehenden MoS₂ nötige Annahme, dass das zweilagige MoS₂ als ausreichend homogen betrachtet werden kann, legitimiert.

Beim Übergang auf den freistehenden MoS₂-Bereich verändern sich die Intensität und Energien der PL teils sehr stark im Vergleich zu den Bereichen, in denen das MoS₂ auf dem Si/SiO₂ aufliegt. Da für die äußeren Bereiche des freistehenden MoS₂ zum Lochrand hin nur sehr geringe Modulationseffekte durch die Reflexion der PL am Boden des Loches auftreten, können hierzu die Spektren direkt ohne weitere Korrektur ausgewertet werden. In Abbildung 3.8 werden diese (ohne Korrektur gewonnenen) Daten durch gefüllte Symbole gekennzeichnet, während die Datenpunkte, bei denen eine Korrektur erforderlich war, mit offenen Symbolen gekennzeichnet werden. Verglichen mit dem MoS₂ auf dem Substrat verringert sich für das freistehende MoS₂ die Intensität des A^- -Trions auf 60-70%. Für das B -Exziton ist die Abnahme auf einen Wert von $\approx 20\%$ noch ausgeprägter, was sich bereits direkt in Abbildung 3.3(b) erkennen lässt. Grundsätzlich ist die Abnahme der Intensität, wie sie auch bei den Raman-Messungen beobachtet wurde, aufgrund des Fehlens der konstruktiven Interferenz (durch das MoS₂/SiO₂/Si-Schichtsystem) zu erwarten. Unklar bleibt jedoch, warum das B -Exziton deutlich mehr an Intensität verliert als das A^- -Trion. Die Übergangsenergie des A^- -Trions nimmt im freistehenden Bereich leicht ab. Der Effekt ist jedoch recht schwach und liegt innerhalb der Größenordnung der auf den Substrat vorgefundenen Variationen der Übergangsenergie. Die PL des indirekten Übergangs des zweilagigen MoS₂ verändert sich sehr deutlich in dem freistehenden Bereich. Die PL-Intensität erhöht sich auf 200 % bis 350 % des Wertes, der auf dem Substrat gemessen wird. Bedenkt man den Wegfall der Verstärkung der Intensität durch die konstruktive Interferenz, so ist von einer noch deutlich größeren Erhöhung der

Quantenausbeute auszugehen.

Auch wenn für das zweilagige MoS₂ keine PL des *A*-Exzitons beobachtet wird, so indizieren die Raman-Messungen, dass die Ladungsträgerdichte im freistehenden Fall deutlich gesenkt ist. Es liegt daher nahe, anzunehmen, dass die Erhöhung der Intensität der PL des indirekten Übergangs mit der Änderung der Ladungsträgerdichte in Verbindung steht. Die Senkung der Ladungsträgerdichte könnte die Intensität der PL des indirekten Übergangs auf zwei verschiedene Arten beeinflussen. Erstens erscheint es möglich, dass bei Verschiebung der Fermi-Energie Zustände, die relevant für die PL des indirekten Übergangs sind, besetzt werden und dadurch nicht mehr zur Verfügung stehen. Zweitens wurde mittels Photolumineszenzanregungsspektroskopie gezeigt, dass zum *A*-Exziton resonante Anregung des MoS₂ zu einer Zunahme der PL-Intensität des indirekten Übergangs führt [61]. Es kann daher angenommen werden, dass die Anregung des indirekten Übergangs, zumindest anteilig, über *A*-Exzitonen erfolgt, welche durch Streuprozesse in den angeregten Zustand des indirekten Übergangs überführt werden. Bei erhöhter Ladungsträgerdichte würde mit der Bildung des *A*⁻-Trions ein um die *A*-Exzitonen konkurrierender Prozess mit möglicherweise höher Übergangswahrscheinlichkeit existieren, wodurch in Folge die PL-Intensität des indirekten Übergangs sinken würde.³

Abgesehen von der starken Zunahme der Intensität erhöht sich die Übergangsenergie der PL des indirekten Übergangs um 80 meV, siehe Abbildungen 3.8(b) und 3.9(a). Ein Unterschied in der Dehnung des MoS₂ kann für diese Veränderung ausgeschlossen werden, da in diesem Fall auch eine vergleichbare Veränderung der PL des *A*-Exzitons zu erwarten wäre. Stattdessen erscheint es plausibel anzunehmen, dass die elektronische Bandstruktur des MoS₂ durch das Si/SiO₂-Substrat modifiziert wird. Die Energie des Valenzbandes am Γ -Punkt wird über die Van-der-Waals-Wechselwirkung stark von der Umgebung beeinflusst, woraus auch die Abhängigkeit der Übergangsenergie des indirekten Bandübergangs von der Lagenzahl folgt, siehe Abbildung 3.1(b) und Ref. [31, 32]. Analog zu der Wechselwirkung mit weiteren MoS₂-Lagen bewirkt das

³Es sei darauf hingewiesen, dass in Ref. [62] PL-Messungen von zweilagigem MoS₂ in Abhängigkeit von verschiedenen an das MoS₂ angelegten Spannungen gezeigt werden. Dabei wurde keine Veränderung des PL-Signals beobachtet. Ich vermute, dass der in dem Experiment zugängliche Ladungsträgerdichtenbereich nicht geeignet war, um deutliche Veränderungen zu bewirken.

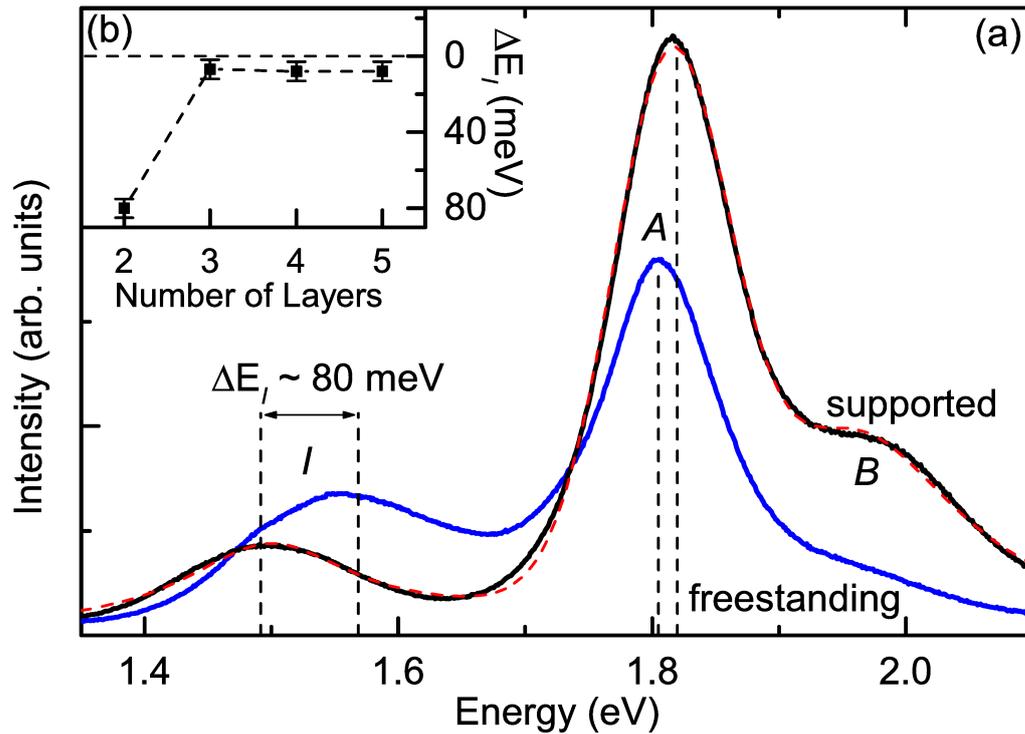


Abbildung 3.9: (a) PL-Spektren von zweilagigem MoS₂; freistehend und auf Si/SiO₂-Substrat. Das Spektrum des freistehenden MoS₂ wurde in der Nähe des Lochrandes aufgenommen, der Interferenzeffekt ist daher wenig ausgeprägt und musste nicht korrigiert werden. Die gestrichelte Linie zeigt die Anpassungsfunktion für das PL-Spektrum des MoS₂ auf dem Si/SiO₂-Substrat. (b) Änderung der Übergangsenergie von *I* zwischen dem freistehenden MoS₂ und dem MoS₂ auf Substrat in Abhängigkeit der Lagenzahl. Abbildung entnommen aus [33].

Si/SiO₂-Substrat offenbar, dass sich die Energie der Zustände des Valenzbandes in der Umgebung des Γ -Punktes um 80 meV senkt. Weitere analoge Messungen wurden für MoS₂ mit drei bis fünf Lagen durchgeführt, siehe Abbildung 3.9(b). Die Auswirkung des Si/SiO₂-Substrates auf die Übergangsenergien der PL des indirekten Übergangs nahm mit steigender Lagenzahl stark ab; bereits ab drei Lagen war der Effekt auf ≈ 10 meV abgefallen.

3.4 Zusammenfassung und Diskussion

Durch den direkten Vergleich der PL und Raman-Spektren von MoS₂ auf Si/SiO₂-Substrat und freistehendem MoS₂ konnten folgende Erkenntnisse gewonnen werden:

- Die Ladungsträgerdichte des MoS₂ wird durch das Si/SiO₂-Substrat erhöht; das freistehende MoS₂ (sowohl einlagig als auch zweilagig) zeigt jeweils eine geringere Ladungsträgerdichte.
- Aufgrund der erhöhten Ladungsträgerdichte zeigt das einlagige MoS₂ auf dem Si/SiO₂-Substrat keine PL des A -Exzitons, sondern des A^- -Trions. Die jeweiligen Übergangsenergien in Höhe von $\approx 1,8$ eV (A^- -Trion) und $\approx 1,9$ eV (A -Exziton) sind unabhängig vom Substrat ein geeignetes Kriterium, um den jeweiligen Übergang zu identifizieren.
- Die elektronische Bandstruktur des MoS₂ kann durch das Substrat relativ stark beeinflusst werden, was an der deutlichen Verschiebung des indirekten Bandübergangs beim zweilagigen MoS₂ zu sehen ist. Die dadurch gezeigte starke Sensitivität zweidimensionaler Kristalle bezüglich ihrer Umgebung sollte bei der Planung von Anwendungen und Experimenten berücksichtigt werden.
- Die Intensität der PL des indirekten Bandübergangs ist ebenso wie die des A -Exzitons stark von der Ladungsträgerdichte abhängig. Für geringere Ladungsträgerdichten ist jeweils eine deutliche Zunahme der Intensität zu beobachten.
- Das Raman-Spektrum des MoS₂ wird, wider der Literatur [8], durch das Substrat beeinflusst. Für eine weitergehende Analyse wären jedoch weite-

re Messungen erforderlich, um zunächst statistisch belastbare Ergebnisse zu erhalten.

Die Messungen haben demnach klar gezeigt, dass der Einfluss des Substrates auf zweidimensionales MoS₂ erheblich ist und in vielen Fällen nicht vernachlässigt werden darf. Aufgrund des grundlegenden Charakters der aus der Studie folgenden Erkenntnisse wurde auf diese in einer Vielzahl von nachfolgenden Studien Dritter verwiesen; als Beispiele seien die Referenzen [43, 57, 63, 64, 65, 66, 67] genannt. Die meisten dieser Studien können jedoch nicht als Folgestudien, in dem Sinne, dass Fragestellungen der hier gezeigten Studie weiterführend untersucht wurden, betrachtet werden, sondern nutzen die Ergebnisse als Grundlage in den jeweiligen Diskussionen.

Im Kontext der Fortführung der Untersuchung des Einflusses des Substrates auf das aufliegende MoS₂ sind die Ergebnisse dreier Studien von besonderem Interesse: Von Buscema *et al.* [68] wurde einlagiges MoS₂ auf Gold-, BN-, Gel-Film-, Glimmer-, mehrlagiges Graphen- und Si/SiO₂-Substraten durch PL- und Raman-Messungen untersucht. Hierbei wurde bestätigt, dass die Substrate die Ladungsträgerdichte des MoS₂ beeinflussen, wobei der Effekt für das Si/SiO₂-Substrat am deutlichsten ausfällt. Die Raman-Streuung wurde nicht stark durch das Substratmaterial beeinflusst, der Hauptunterschied ergab sich für die Energie der A₁'-Mode, was auf unterschiedliche Ladungsträgerdichten schließen lässt. Mehrlagiges MoS₂ wurde nicht untersucht. Jin *et al.* [57] untersuchten mittels orts- und winkel-aufgelöster Photoelektronenspektroskopie (μ -ARPES) die elektronische Bandstruktur von einlagigem freistehenden MoS₂ und MoS₂ auf Si/SiO₂-Substrat. Hierbei wurde festgestellt, dass die Massen der Löcher am K- und Γ -Punkt vom Substrat verändert werden. Die Energien der Zustände des Valenzbandes am Γ -Punkt wurden durch das Substrat jedoch nicht beeinflusst. Diese Beobachtung überrascht, da eine Erhöhung der Energie der indirekten Bandlücke auch beim einlagigen MoS₂ erwartbar wäre. Dieses Ergebnis wird jedoch durch eine Folgestudie teils relativiert. In Ref. [69] wurden einlagiges MoS₂/Graphen-Heterostrukturen untersucht. Es zeigt sich hierbei, dass in Abhängigkeit des Winkels zwischen den Kristallachsen der verschiedenen Lagen, die kleinste Bandlücke des einlagigen MoS₂ entweder direkt oder indirekt ist. Hiermit wurde klar bestätigt, dass das Valenzband am Γ -Punkt sensitiv bezüglich des Substrats ist und die aus der beobachteten

Verschiebung der PL des indirekten Bandübergang gezogene Schlussfolgerung somit höchstwahrscheinlich korrekt ist. Weiterführende Experimente sollten nach Möglichkeit in einer Art und Weise konzipiert werden, die es ermöglichen die Natur der Interaktion zwischen MoS₂ und Substrat, welche u. a. zu der Änderung der Ladungsträgerdichte des MoS₂ führt, besser zu verstehen. Dies beginnt mit der Tatsache, dass bei der Präparation von MoS₂-Proben unter Raumbedingungen, so wie sie in diesem Kapitel untersucht wurden, es möglich ist, dass H₂O-Moleküle und andere Verunreinigungen zwischen MoS₂ und Si/SiO₂-Substrat angelagert werden. Die beobachteten Auswirkungen des Substrates könnten durch diese Zwischenschicht beeinflusst sein. Ein Indiz hierfür ist die – in Hinblick auf die in diesem Kapitel vorgestellte Studie – überraschende Beobachtung von Jin *et al.* [57], dass die Energie der Zustände des Valenzbandes am Γ -Punkt von einlagigem MoS₂ nicht durch das Si/SiO₂ Substrat beeinflusst wird. Die hierbei untersuchte Probe wurde vor der Messung im Ultrahochvakuum ausgeheizt, was mögliche Verunreinigungen beseitigt haben sollte. Da jedoch solche Schritte auch immer mit dem Risiko verbunden sind, die Proben beim Prozessieren zu zerstören, liegt der nächste nötige Schritt für die Weiterführung der Untersuchung der Interaktionen zwischen MoS₂ und Substraten zunächst in der Etablierung eines Herstellungsverfahrens für die Proben mit deutlich höherer Ausbeute. Weiterhin wäre es sinnvoll kristalline Substrate anstelle des amorphen SiO₂ zu nutzen, um die Systeme besser durch theoretische Berechnungen untersuchen zu können.

Kapitel 4

Tieftemperatur-Photolumineszenz von MoS₂

Dieses Kapitel behandelt die Ergebnisse von Tieftemperatur-PL-Messungen, die an ein- und mehrlagigem MoS₂ durchgeführt wurden. Von einlagigem MoS₂ ist bekannt, dass bei Temperaturen unterhalb von 120 K eine zusätzliche, um 90 meV relativ zum A^- -Trion rotverschobene Linie im PL-Spektrum beobachtet wird, deren Ursprung mit der strahlenden Rekombination von gebundenen Exzitonen erklärt wird [70]. Aufgrund der Ergebnisse meiner eigenen Messungen, die in den folgenden Abschnitten diskutiert werden, teile ich diese Interpretation nicht. Stattdessen vertrete ich die Auffassung, dass es sich um PL ausgehend von dem indirekten Bandübergang handelt. Hierfür sprechen u. a. folgende Beobachtungen und Argumente:

- Keine der mehrlagigen MoS₂-Proben zeigte PL in dem Energiebereich, bei dem bei einlagigem MoS₂ die zusätzliche Linie beobachtet wird. Die mehrlagigen MoS₂-Proben zeigen jedoch relativ zur PL des A^- -Trions deutlich rotverschoben die PL des indirekten Bandübergangs. Die Energie des indirekten Bandübergangs von MoS₂ ist sehr stark von der Lagenzahl abhängig. Berechnungen der elektrischen Bandstruktur von MoS₂ zeigen, dass die Energie des indirekten Bandübergangs bei einlagigem MoS₂ in dem Bereich zu erwarten ist, in dem auch die zusätzliche Linie beobachtet wird [71].
- Es treten deutliche Schwankungen in der Energie der zusätzlichen Linie

von Probe zu Probe auf. Interpretiert als PL von gebundenen Exzitonen, erscheint diese Beobachtung nur plausibel, wenn sich die Linie aus einer Überlagerung der Emission von verschiedenen stark gebundenen Exzitonen ergibt. Die beobachtete Linienform zeigt allerdings keine direkten Anzeichen dafür, dass sich die Linie aus mehreren Komponenten zusammensetzt. Die Energie des indirekten Übergangs hingegen wird stark von der Van-der-Waals-Wechselwirkung mit dem Substrat beeinflusst. Für die Interpretation der Linie als PL des indirekten Bandübergangs folgt daher, dass Schwankungen in der Energie, wie beobachtet, erwartet werden.

- Die zusätzliche Linie wird nur ausgeprägt für Temperaturen unter 120 K beobachtet. Gebundene Exzitonen mit Bindungsenergien von 90 meV [70] sollten jedoch selbst bei Raumtemperatur ($k_B T \approx 25$ meV) kaum dissoziieren und beobachtbar bleiben.
- Weiterhin legen die Messungen nahe, dass die zusätzliche Linie von einlagigem MoS₂ und die PL des indirekten Bandübergangs bei zweilagigem MoS₂ vergleichbares Verhalten bei Änderung der Ladungsträgerdichte zeigen.

In den folgenden Abschnitten über meine eigenen Tieftemperaturmessungen an MoS₂ werde ich daher die zusätzliche Linie in der PL von einlagigem MoS₂ als PL des indirekten Bandübergangs (bzw. I in Abbildungen) bezeichnen. Zum Abschluss des Kapitels erfolgt eine Diskussion der Ergebnisse. Des Weiteren wird ein Ausblick gegeben, welche Experimente geeignet erscheinen, um die Natur der zusätzlichen PL-Linie eindeutig zu klären.

4.1 Experimenteller Aufbau und Durchführung

Die Aufnahme der in diesem Kapitel gezeigten PL-Messungen erfolgte an einem Labram HR Raman-Spektrometer. Zur Anregung der Proben wurde ein Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm (2,33 eV) verwendet. Zur Regelung der Probertemperatur über einen Bereich von 10 bis 300 K wurde ein mit flüssigem Helium gekühlter Kryostat von Oxford Instruments verwendet. Um das Vakuum im Probenraum des Kryostaten zu erzeugen, wurde eine Turbomolekularpumpe verwendet, wobei der typischerweise erreichte Enddruck

unterhalb von 10^{-5} mbar lag. Durch die Vibrationen der Vakuumpumpe und durch Abbildungsfehler, hervorgerufen durch das optische Fenster des Kryostaten, wurde der Messpunkt auf einen effektiven Durchmesser von $\approx 2,5 \mu\text{m}$ ausgeweitet. Da das Raman-Spektrometer über eine wesentlich höhere spektrale Auflösung verfügt als für die Auflösung der gemessenen PL-Linien nötig ist, wurde zwecks Minimierung des Signal-zu-Rauschverhältnisses über jeweils 8 Wertepaare gemittelt. Die angegebenen Laserleistungen wurden zwischen Objektiv und dem optischen Fenster des Kryostaten gemessen. Für die effektive Laserleistung an der Probe ist durch Verluste am optischen Fenster von vermutlich 10-20 % geringeren Werten auszugehen. Messungen an einer Referenzlichtquelle zur Korrektur der spektralen Sensitivität des Messaufbaues wurden nicht aufgenommen.

Der Messaufbau, der primär für Messungen bei Raumbedingungen ausgelegt worden ist, musste für die Tieftemperaturmessungen umgebaut werden. Aus Platzgründen konnte der Kryostat nicht direkt auf dem motorisierten Probentisch platziert werden, welcher daher entfernt werden musste. Zur Montage des Kryostaten wurde daher von der Werkstatt der TU Berlin ein Kryostatenhalter angefertigt, welcher direkt am Labortisch befestigt wurde. Die Positionierung des Kryostaten in Probenebene erfolgte mit Hilfe eines mechanischen Kreuztisches mittels Mikrometerschrauben. Der optische Fokus wurde durch die Verschiebung des Kryostaten entlang der optischen Achse des Mikroskops durch eine lineare Hubeinheit eingestellt. Als Folge der fehlenden Motorisierung des Kreuztisches war es nicht möglich, die Probe automatisiert zu rastern, um orts aufgelöste Messungen aufzunehmen; stattdessen konnten nur jeweils an einem zuvor mit Hilfe des optischen Bildes des Mikroskops selektierten Punkt auf der Probenoberfläche gemessen werden. Da sich der Druck im Probenraum, aufgrund von geringer Undichtigkeit des Kryostats, bei abgeschalteter Vakuumpumpe langsam erhöhte, war es während der Messungen notwendig, die Vakuumpumpe weiter zu betreiben. Um die auf den Kryostaten übertragenen Vibrationen zu verringern, wurden die Vakuumschläuche durch einen mit Sand gefüllten Eimer geleitet. Durch die thermische Expansion des Probenhalters verschob sich die Position der Proben bei Temperaturänderungen stark. Daher mussten regelmäßig Pausen zwischen den Messungen zur thermischen Stabilisierung des Systems eingelegt werden. Da das spektrale Fenster,

das das Raman-Spektrometer während einer Messung erfassen kann, deutlich schmaler ist als die spektrale Bandbreite des PL-Signals von MoS₂, wurde der *Multiscan* bzw. *Step and Glue* Aufnahmemodus verwendet, wobei mehrere zueinander verschobene Spektren mit geringer spektraler Überlappung zusammengefügt werden. Die Aufnahme der jeweiligen Teilspektren erfolgte in der Reihenfolge von großen zu kleinen Photonenenergien. Dieser Aufnahmemodus hat den Nachteil, dass es bei Schwankungen in der Signalintensität beim Zusammenfügen der Teilspektren durch die Software des Raman-Spektrometers zu Messartefakten wie Schulterbildungen oder der Verschiebung des Nulllevels kommen kann, siehe z. B. das PL-Spektrum in Abbildung 4.1.

4.2 Leistungsabhängige PL-Messungen

Erste Testmessungen zeigten, dass bei direkt wiederholten PL-Messungen mit den gleichen Messparametern häufig keine Reproduzierbarkeit gegeben war, sondern starke Veränderungen an den Spektren auftraten. Da der Temperaturkontroller des Kryostaten es nicht ermöglichte, die Proben unter Vakuum über 300 K zu erwärmen, um die Proben zu reinigen, vermute ich, dass diese Veränderungen durch das Entfernen von Anlagerungen (z. B. H₂O, O₂, N₂, Polymere von der Probenpräparation, *etc.*) an der Probenoberfläche durch den Laser zurückzuführen ist. Um den Effekt genauer zu untersuchen, wurde an einer einlagigen und einer zweilagigen MoS₂-Probe jeweils eine leistungsabhängige Messserie bei der minimal erreichbaren Temperatur des Kryostaten von ≈ 10 K durchgeführt.

4.2.1 Leistungsabhängigkeit der PL von einlagigem MoS₂

An einer einlagigen MoS₂-Probe wurden sechs Messungen unmittelbar nacheinander durchgeführt. Für die erste Messung (Messung 1) wurde eine sehr geringe Laserleistung von 6 μ W verwendet, um die Probe möglichst schonend zu messen. Darauf folgend wurden drei Messungen mit 4,2 mW (Messung 2 bis 4) und eine mit 19 mW (Messung 5) durchgeführt, um die durch die Bestrahlung mit dem Laser induzierten Veränderungen der Spektren zu studieren. Danach erfolge eine weitere Messung (Messung 6) mit 6 μ W wie bei der ersten Messung, um zu prüfen, ob die Änderungen an den Spektren reversibler oder

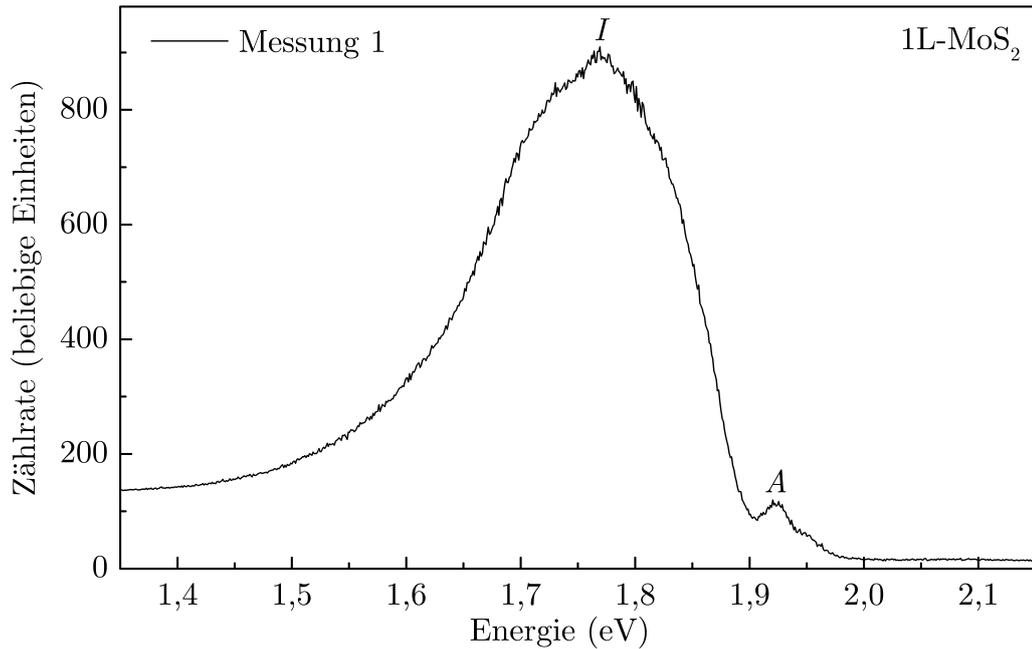


Abbildung 4.1: PL-Spektrum von einlagigem MoS₂ bei ≈ 10 K aufgenommen mit $6 \mu\text{W}$ Laserleistung (Messung 1).

irreversibler Natur sind. Für Messung 5 wurde eine Integrationszeit von 1 s pro Messfenster verwendet, für die übrigen Messungen betrug die Integrationszeit 10 s pro Messfenster.

Abbildung 4.1 zeigt das PL-Spektrum von Messung 1. Das Spektrum zeigt überwiegend PL vom indirekten Bandübergang. Das Maximum der Linie liegt bei $\approx 1,77$ eV, wobei bei 1,74 eV eine leichte Schulter erkennbar ist. Hierbei handelt es sich vermutlich um ein Messartefakt, das durch das Zusammenfügen mehrerer Messfenster entstand. Diese Interpretation wird unterstützt durch die Tatsache, dass die Zählrate für niedrige Energien auf einen recht hohen, aber auch konstanten Wert zustrebt. Bei 1,92 eV befindet sich eine wesentlich schwächere Linie, wobei es sich ausgehend von der Position vermutlich um das A-Exziton handelt. Die hochenergetische Flanke der Linie des A-Exzitons zeigt eine sehr leichte Schulterbildung bei 1,95 eV, wobei es sich abermals um ein Messartefakt, verursacht durch den *Step and Glue* Modus, handeln könnte. Abbildung 4.2 zeigt die Spektren von Messung 2 bis 5 normiert auf die Laserleistung. Alle Spektren zeigen PL ausgehend vom A⁻-Trion, dem B-Exziton und dem indirekten Bandübergang (bei 1,79 eV). Die Intensi-

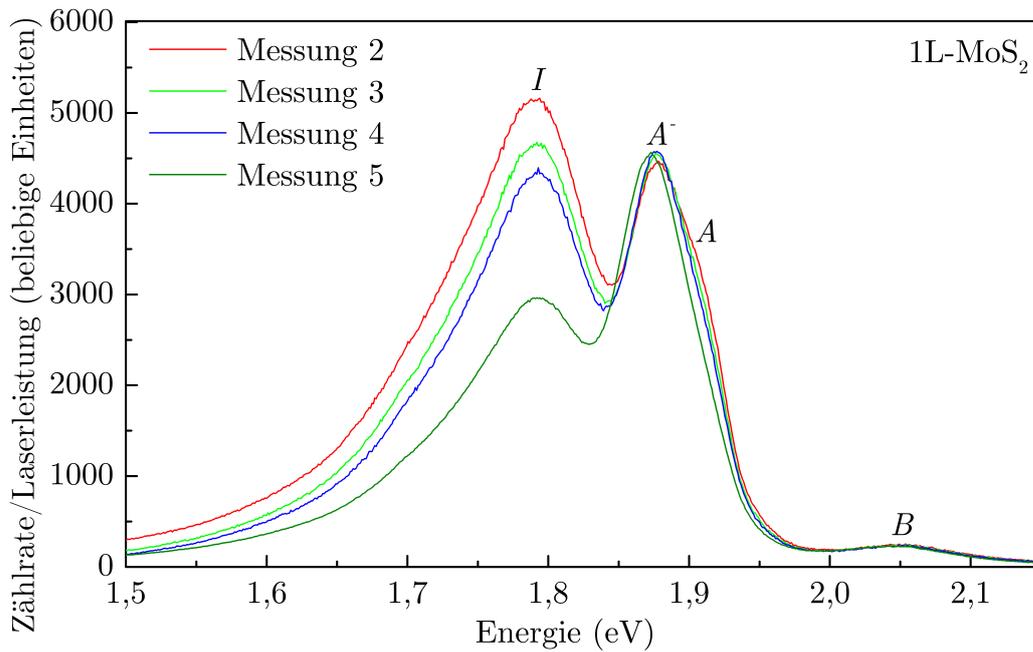


Abbildung 4.2: PL-Spektren von einlagigem MoS₂ bei ≈ 10 K aufgenommen mit 4.2 mW (Messung 2 bis 4) und 19 mW Laserleistung (Messung 5) im Bereich von 1,5 bis 2,15 eV.

täten des A^- -Trions und des B -Exzitons zeigen keine signifikante Änderung zwischen den einzelnen Messungen. Die Intensität von I hingegen nimmt im Verlaufe der Messungen immer weiter ab. Zur weiteren Auswertung ist die PL-Linie des A^- -Trions der Messungen 2 bis 5 in Abbildung 4.3 detaillierter dargestellt. Hierdurch ist in Messung 2 bis 4 bei 1,91 eV eine Schulterstruktur erkennbar. Diese wird durch das A -Exziton verursacht. Die Intensität des A -Exzitons nimmt – vergleichbar zu I – von Messung zu Messung immer weiter ab. Die Intensitätsabnahme ist allerdings noch deutlich ausgeprägter. Im Spektrum von Messung 5 ist die Linie des indirekten Übergangs deutlich sichtbar, siehe Abbildung 4.2, während die des A -Exzitons nicht mehr erkennbar ist. Abbildung 4.4 zeigt Messung 6, welche – nach den Messungen mit hohen Laserleistungen – mit sehr geringer Laserleistung ($6 \mu\text{W}$) aufgenommen wurde, im Vergleich zur ersten Messung (Messung 1). Die PL-Spektren unterscheiden sich deutlich; dies zeigt, dass die Änderungen, die durch die Bestrahlung mit hoher Laserleistung induziert wurden größtenteils irreversibel sind. Nachdem die Probe mit hoher Laserleistung bestrahlt wurde und sich das PL-Spektrum verändert hat, hat eine weitere Änderung der Laserleistung nur noch geringen

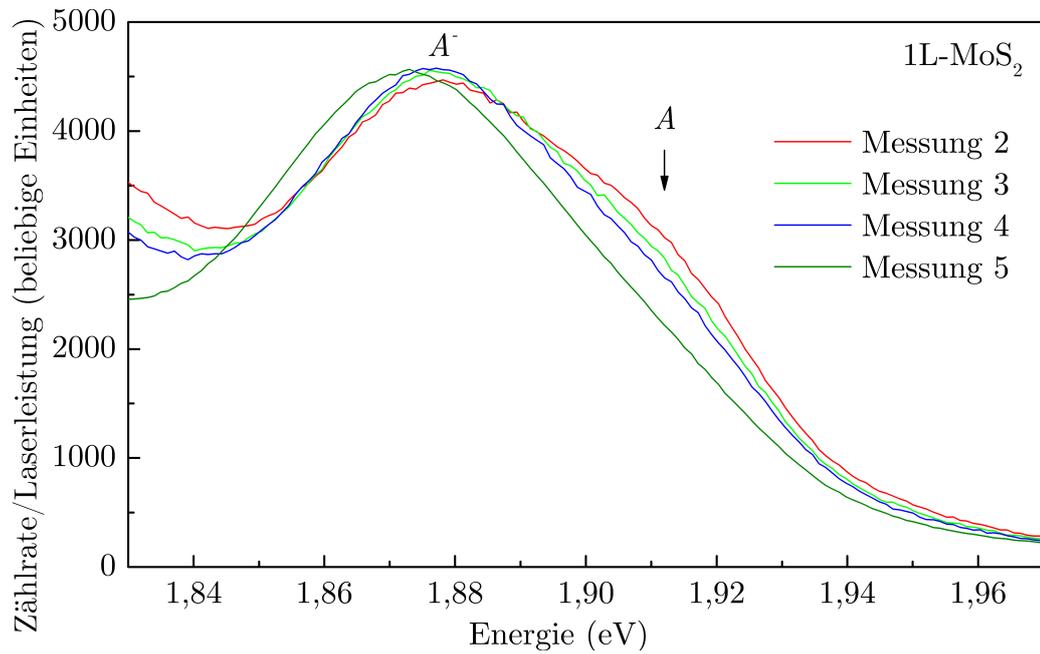


Abbildung 4.3: Detailausschnitt der in Abb. 4.2 gezeigten Messungen im Bereich des A^- -Trions.

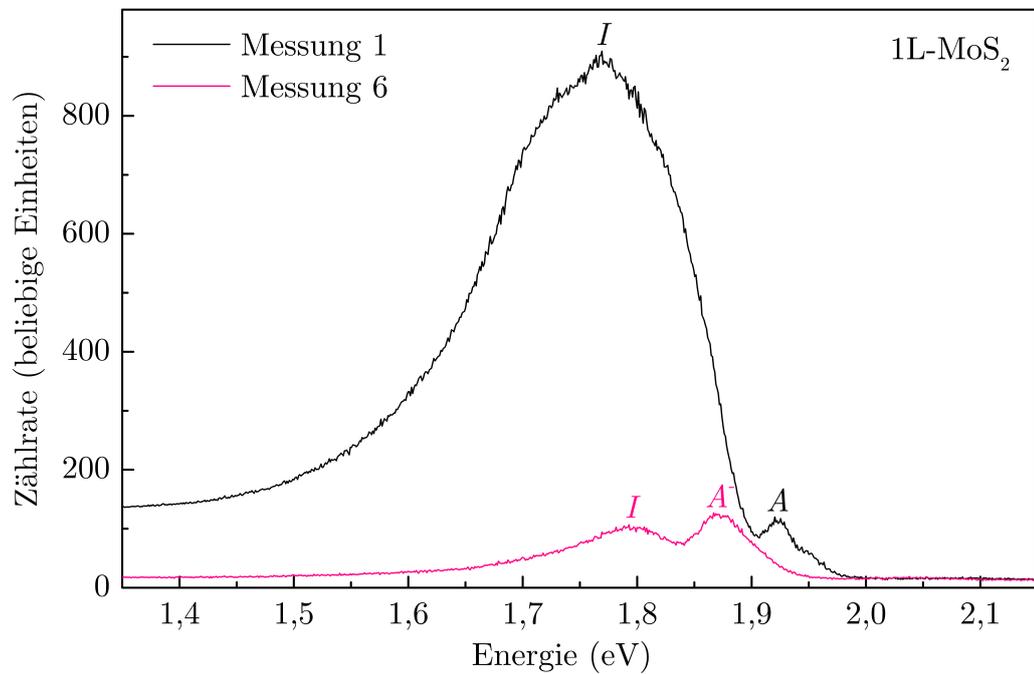


Abbildung 4.4: PL-Spektren von einlagigem MoS_2 bei ≈ 10 K aufgenommen mit $6 \mu\text{W}$ Laserleistung (Messungen 1 und 6).

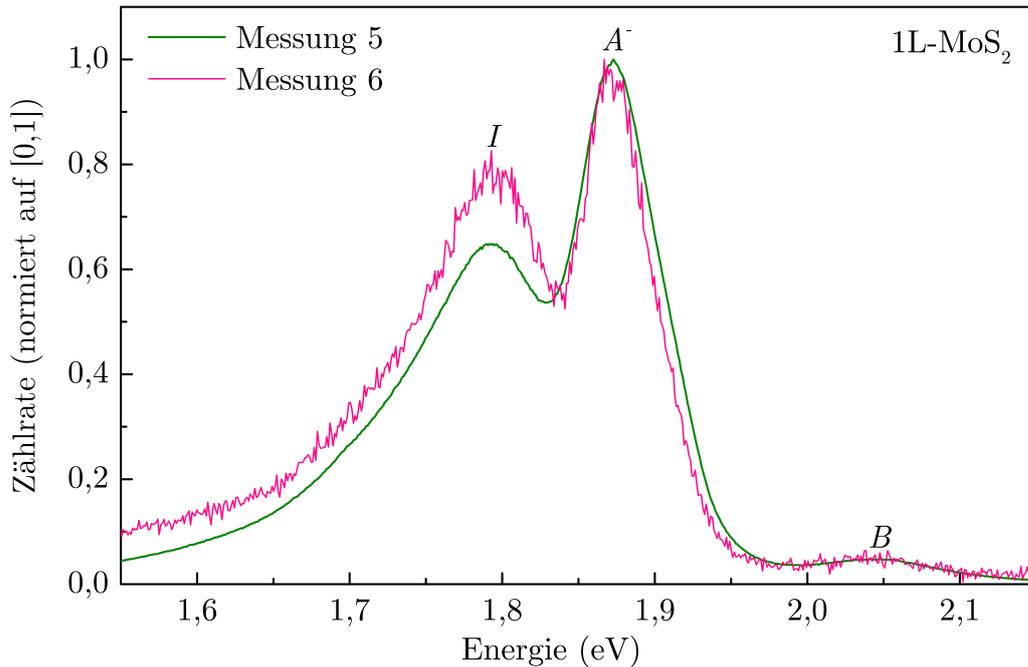


Abbildung 4.5: Vergleich von PL-Spektren bei ≈ 10 K von einlagigem MoS_2 aufgenommen bei 19 mW (Messung 5) und $6 \mu\text{W}$ (Messung 6). Die Zählrate wurde auf einen Bereich von 0 bis 1 normiert.

Einfluss auf das PL-Spektrum, siehe Abbildung 4.5, welche Messung 5 und 6 im Vergleich zeigt. Beide Spektren ähneln sich sehr stark; einzig eine leichte relative Zunahme der PL des indirekten Bandübergangs ist erkennbar.

Für die Erklärung der beobachteten Veränderungen der Spektren kommen, je nachdem, ob die Veränderungen irreversibel sind oder nicht, zwei verschiedene Ursachen in Betracht. Reversible Veränderungen sind durch die Erhöhung der Proben temperatur in Abhängigkeit der Laserleistung erklärbar. Irreversible Veränderungen hingegen sind durch die Entfernung von Anlagerungen von der Probenoberfläche erklärbar. Die Unterschiede in den Spektren von Messung 5 und 6 deuten teilweise auf die Erhöhung der Proben temperatur bei Messung 5, welche mit der höchsten verwendeten Laserleistung von 19 mW aufgenommen worden ist, hin. Zunächst verschiebt sich die Linie des A^- -Trion leicht, was als Erhöhung der Proben temperatur bei Messung 5 gedeutet werden kann, siehe Abschnitt 4.3. Ausgehend von einem Wert von 1,88 eV bei Messung 2 wird bei Messung 5 ein Wert von 1,87 eV erreicht. Weiterhin wird eine Abnahme der relativen Intensität der PL des indirekten Bandübergangs

bei Messung 5 beobachtet, dies deutet ebenso auf eine Erhöhung der Proben-temperatur hin, siehe Abschnitt 4.3. Die Veränderungen, welche im Verlauf der gesamten Messserie auftreten, können jedoch nicht über die Proben-temperatur allein erklärt werden, da sie größtenteils nicht reversibel sind: Zum Beispiel ist in Messung 6 die Amplitude der Linie des indirekten Bandübergangs kleiner als die Amplitude des A^- -Triions, wohingegen bei Messung 2, welche mit einer mit 4,2 mW deutlich höheren Laserleistung aufgenommen worden ist, die Amplitude des indirekten Bandübergangs größer ist. Weiterhin kann man zwischen den Messungen 2 bis 4, die bei unveränderter Laserleistung und somit gleicher Temperatur vorgenommen worden sind, deutlich Veränderungen im Spektrum beobachten. Die beobachteten Änderungen sind daher primär auf die Entfernung von Anlagerungen von der Probenoberfläche zurückzuführen und nicht auf die Erhöhung der Proben-temperatur.

DFT-Berechnungen zeigen, dass MoS_2 negative Ladungsträger auf angelagerte H_2O und O_2 Moleküle übertragen kann [72]. In Verbindung mit der plausiblen Annahme, dass das MoS_2 ohne Anlagerungen eine negative Ladungsträgerdichte hat (z. B. durch Dotierung mit Rhenium), lassen sich hierdurch die Änderungen der Spektren, die im Laufe der Messserie auftreten, plausibel erklären. Bei der ersten Messung befinden sich sehr viele Anlagerungen auf der MoS_2 -Oberfläche. Es können daher sehr viele Ladungsträger auf die Anlagerungen übertragen werden, sodass sich eine sehr geringe Ladungsträgerdichte des MoS_2 ergibt. Als Folge dessen ist das A -Exziton im PL-Spektrum zu beobachten. Bei den darauffolgenden Messungen werden immer mehr Anlagerungen entfernt, demzufolge können weniger negative Ladungsträger von den Anlagerungen aufgenommen werden, wodurch sich die Ladungsträgerdichte des MoS_2 erhöht. Als Folge dessen wird die Emission des A -Exzitons immer schwächer bis die Ladungsträgerdichte einen Wert erreicht, welcher zu einer kompletten Unterdrückung der PL des A -Exzitons führt, siehe Messung 5 in Abb. 4.3. Die beobachtete Rotverschiebung des A^- -Triions über die Messungen 2 bis 5 unterstützt diese Interpretation [25]. Dies ermöglicht nun Rückschlüsse auf das Verhalten der PL des indirekten Bandübergangs von einlagigem MoS_2 in Bezug auf die Ladungsträgerdichte zu ziehen. Die stärkste Emission der indirekten Bandlücke trat bei der ersten Messung mit geringster Ladungsträgerdichte auf, bei der auch das A -Exziton beobachtbar war. Mit zunehmender negativer La-

dungsträgerdichte nahm die Intensität der Emission der indirekten Bandlücke ab, ähnlich wie das A -Exziton, wobei es jedoch nicht zu einer vollständigen Unterdrückung der Emission kam. Dieses Ergebnis stimmt mit dem Verhalten der PL des indirekten Bandübergangs von zweilagigem MoS_2 in Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte, welches in Kapitel 3 bei Raman- und PL-Messungen von freistehenden MoS_2 beobachtet wurde, überein und ist ferner konsistent zu den Messungen, welche in Ref. [73] gezeigt werden. Nimmt man ferner an, dass MoS_2 in Hinblick auf den indirekten Bandübergang vergleichbar zu MoSe_2 ist, so bestätigen ferner die von der Ladungsträgerdichte abhängigen Messungen an MoSe_2 von Ross *et al.* [74] das Ergebnis, sofern man X' nicht als gebundenes Exziton, sondern als den indirekten Bandübergang auffasst.

4.2.2 Leistungsabhängigkeit der PL von zweilagigem MoS_2

Nach der leistungsabhängigen Messserie an der einlagigen MoS_2 -Probe wurde eine vergleichbare Messserie an einer zweilagigen MoS_2 -Probe durchgeführt. Die erste Messung (Messung 1) wurde mit einer geringen Laserleistung von $6 \mu\text{W}$ (10 s Integrationszeit pro Fenster) durchgeführt, für die darauffolgende zweite Messung (Messung 2) wurde die Laserleistung bei gleicher Integrationszeit auf $4,2 \text{ mW}$ erhöht. Die dritte Messung (Messung 3) im Anschluss wurde wieder mit den Parametern der ersten Messung aufgenommen.

Abbildung 4.6 zeigt die PL-Spektren von Messung 1 und 3 im Vergleich. Es zeigt sich sehr deutlich, dass die Intensität der PL des indirekten Bandübergangs nach der Bestrahlung mit $4,2 \text{ mW}$ Laserleistung während der zweiten Messung sich stark verringert hat, wohingegen sich die PL-Intensität des A^- -Trion erhöhte. Durch die Bestrahlung verschob sich weiterhin die PL-Linie des A^- -Trions von $1,90 \text{ eV}$ bei Messung 1 zu $1,88 \text{ eV}$ bei Messung 3 leicht ins Rote. Unter der Annahme, dass die Energie des optischen Übergangs des A^- -Trions sich für zweilagiges MoS_2 vergleichbar zu der von einlagigem MoS_2 bei Änderung der Ladungsträgerdichte verhält, so kann die beobachtete Verschiebung in Messung 3 als Erhöhung der negativen Ladungsträgerdichte aufgefasst werden. Die Energie der PL-Linie des indirekten Bandübergangs von $\approx 1,46 \text{ eV}$ veränderte sich im Rahmen der Messgenauigkeit durch die Bestrahlung nicht. Bei der zweiten Messung wurde die maximale Zählrate des Detektors überschritten. Die Probe wurde daher leicht verschoben, so dass bei den folgenden

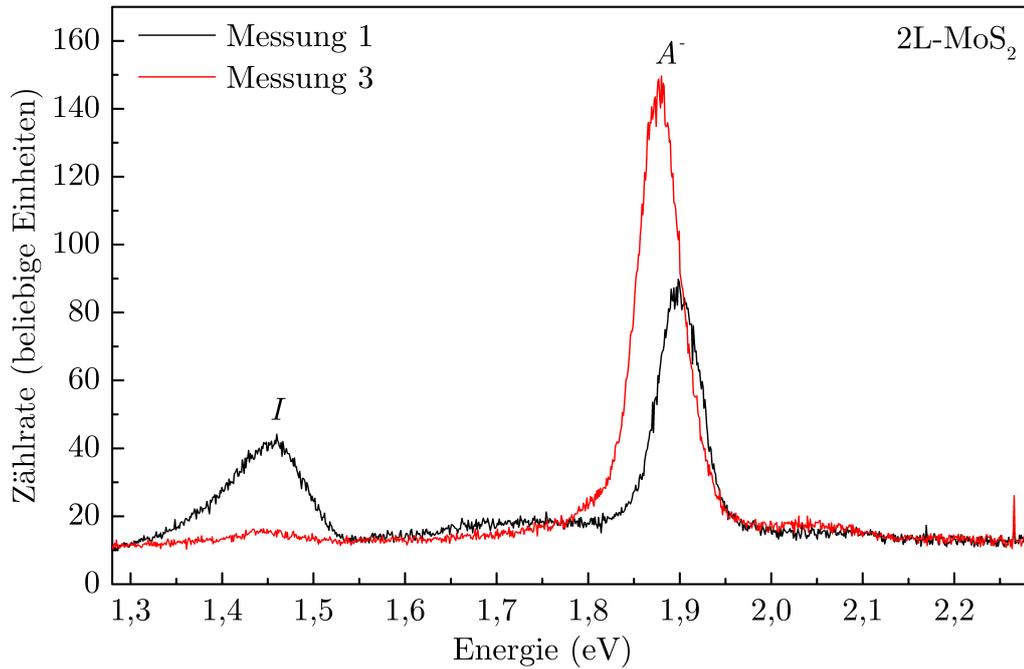


Abbildung 4.6: Vergleich von PL-Spektren bei ≈ 10 K von zweilagigem MoS_2 .

Messungen an einem Punkt auf der Probenoberfläche gemessen wurde, der nicht zuvor bestrahlt worden war. An dieser Stelle erfolgte die vierte Messung (Messung 4) mit 4,2 mW Laserleistung und 1 s Integrationszeit. Darauf folgend wurde mit $6 \mu\text{W}$ Laserleistung und 10 s Integrationszeit pro Fenster die fünfte Messung (Messung 5) aufgenommen. Abbildung 4.7 zeigt Messung 3, 4 und 5 skaliert auf einen Bereich von 0 bis 1. Vergleicht man die drei Spektren, so zeigen sich keine Unterschiede in den Intensitätsverhältnissen der PL-Linien und der Übergangsenergien (Messung 3 und 5 zeigen weiterhin nahezu gleiche Intensität). Dies zeigt einerseits, dass die beobachteten Veränderungen nicht vom Probenort abhängen, sondern an verschiedenen Positionen reproduziert werden können und andererseits, dass die Veränderungen irreversibel sind. Dies legt, analog zu dem einlagigen MoS_2 , die Entfernung von Anlagerungen von der Probenoberfläche und die damit verbundene Änderung der Ladungsträgerdichte als Ursache der Veränderungen der PL-Spektren des zweilagigen MoS_2 nahe. Als Resultat ergibt sich, dass die PL des indirekten Bandübergangs von zweilagigem MoS_2 eine vergleichbare Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte zeigt wie die PL des indirekten Bandübergangs von einlagigem MoS_2 .

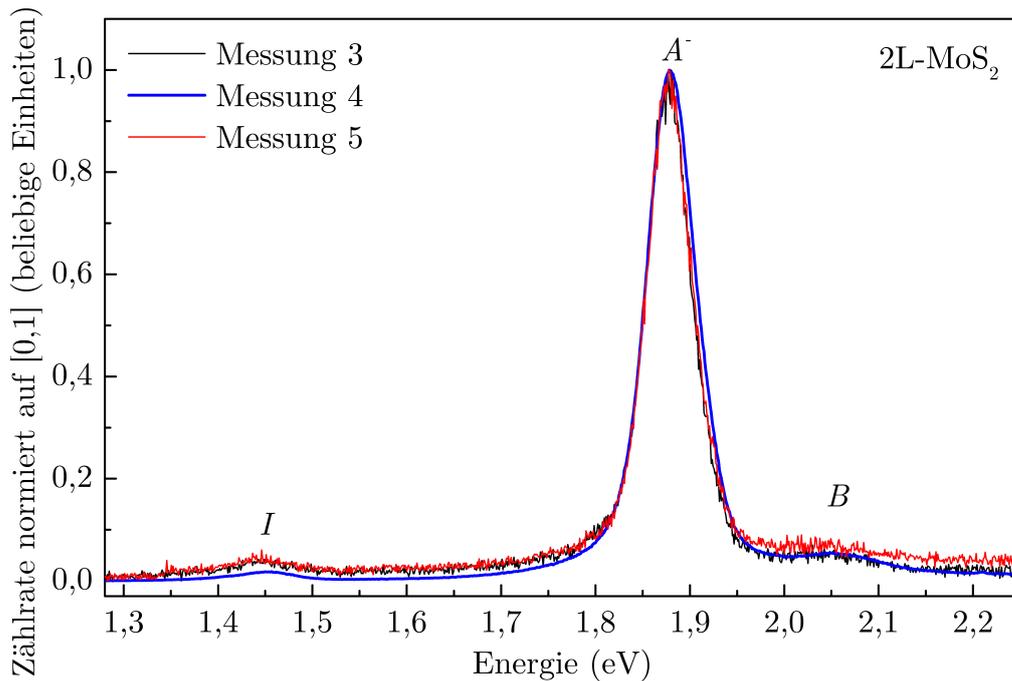


Abbildung 4.7: Vergleich von PL-Spektren bei ≈ 10 K von zweilagigem MoS_2 . Die Zählrate wurde auf einen Bereich von 0 bis 1 normiert.

4.2.3 Zusammenfassung der leistungsabhängigen PL-Messungen

- Sowohl für einlagiges als auch für zweilagiges MoS_2 wurden bei den leistungsabhängigen Messserien sehr starke irreversible Veränderungen festgestellt, welche auf die Entfernung von Anlagerungen an der Probenoberfläche zurückzuführen sind.
- Anlagerungen auf der Probenoberfläche können negative Ladungsträger von dem MoS_2 aufnehmen. Durch das Entfernen der Anlagerungen kann somit die Ladungsträgerdichte des MoS_2 beeinflusst werden.
- Hierdurch konnte der Einfluss der Ladungsträgerdichte auf die PL des indirekten Bandübergangs untersucht werden. Unabhängig von der Lagenzahl nimmt die Intensität des indirekten Bandübergangs für geringe Ladungsträgerdichten zu. Ein Einfluss auf die Übergangsenergie konnte nicht festgestellt werden.

4.3 Temperaturabhängige PL-Messungen

Von einer zweilagigen und zwei einlagigen MoS₂-Proben wurde die PL über einen Temperaturbereich von 10 - 300 K gemessen. Der Messbereich war so gewählt, dass gleichzeitig das Raman-Spektrum mit erfasst wurde. Die Laserleistung lag im Bereich von 5 bis 19 mW. Anlagerungen von der Probenoberfläche sollten somit größtenteils unmittelbar zum Anfang der Messungen entfernt worden sein. Aufgrund des *Multiscan* Aufnahmemodus kam es bei vielen PL Messungen zu einer Verschiebung des Nulllevels. Daher wurde für die Darstellung der PL-Spektren in den Wasserfalldiagrammen mithilfe der Software Peak-O-Mat der Hintergrund approximiert und korrigiert. Die zwei einlagigen MoS₂-Proben, welche im Weiteren als Probe 1 und Probe 2 bezeichnet werden, befanden sich jeweils auf separaten Si/SiO₂ Substraten. Das zweilagige MoS₂ befand sich unmittelbar benachbart zu der einlagigen Probe 1. Dadurch konnten die Messserien an diesen Proben parallel erfolgen, wodurch sich eine direkte Vergleichbarkeit der Messungen ergibt.

Abbildung 4.8 zeigt die Entwicklung der PL-Spektren der einlagigen Probe 1 in Abhängigkeit der Temperatur. Das PL-Spektrum zeigt bei 300 K PL des A^- -Trions und des B -Exzitons. Für den gesamten Temperaturbereich ist keine PL des A -Exzitons beobachtbar, was auf eine hohe negative Ladungsträgerdichte schließen lässt. Mit abnehmender Temperatur verändert sich das PL-Spektrum; die PL Linien des A^- -Trions und des B -Exzitons verschieben sich zu höheren Energien, ihre Linienbreite nimmt ab, und ihre Intensität nimmt zu. Mit abnehmender Temperatur nimmt auch die Intensität der PL des indirekten Bandübergangs zu, wodurch sie beobachtbar wird. Ab 130 K kann die PL-Linie des indirekten Bandübergangs bei $\approx 1,74$ eV in der niederenergetischen Flanke der A^- Linie klar identifiziert werden. Für 10 K erreicht die Amplitude der PL des indirekten Bandübergangs fast den Wert der Amplitude des A^- -Trions. Abbildung 4.9 zeigt das Wasserfalldiagramm der einlagigen Probe 2. Im Hinblick auf das B -Exziton als auch das A^- -Trion gleicht die Messung von Probe 2 der Messung von Probe 1. Die PL der indirekten Bandlücke hingegen ist von der Intensität schwächer ausgeprägt als bei Probe 1, was auf eine höhere Ladungsträgerdichte hindeutet. Die Energie der PL des indirekten Bandübergangs unterscheidet sich zwischen Probe 1 und 2 um 69 meV,

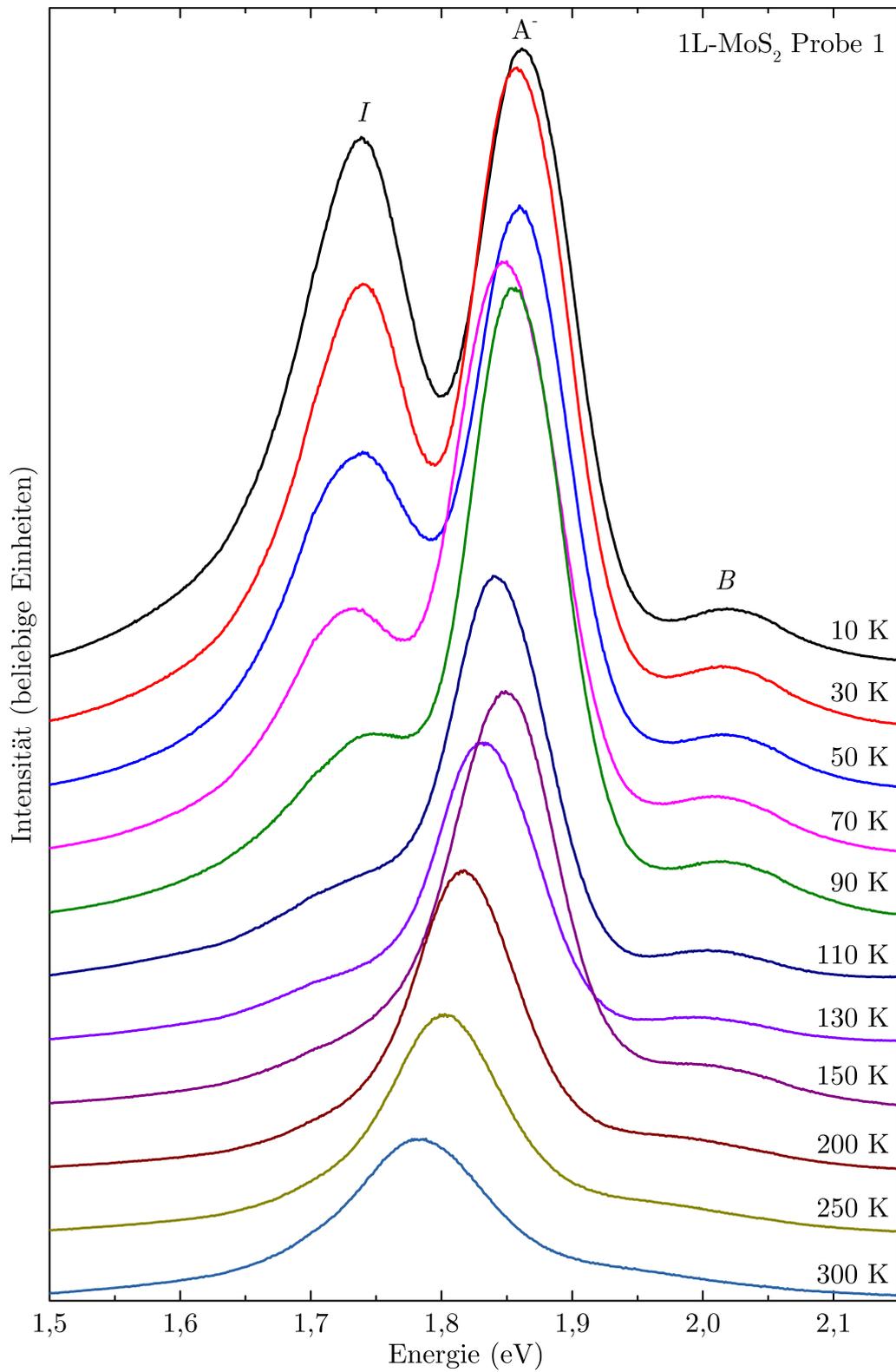


Abbildung 4.8: Wasserfalldiagramm von einlagigem MoS₂ (Probe 1). Das PL-Spektrum für 10 K wurde um den Faktor 0,75 skaliert.

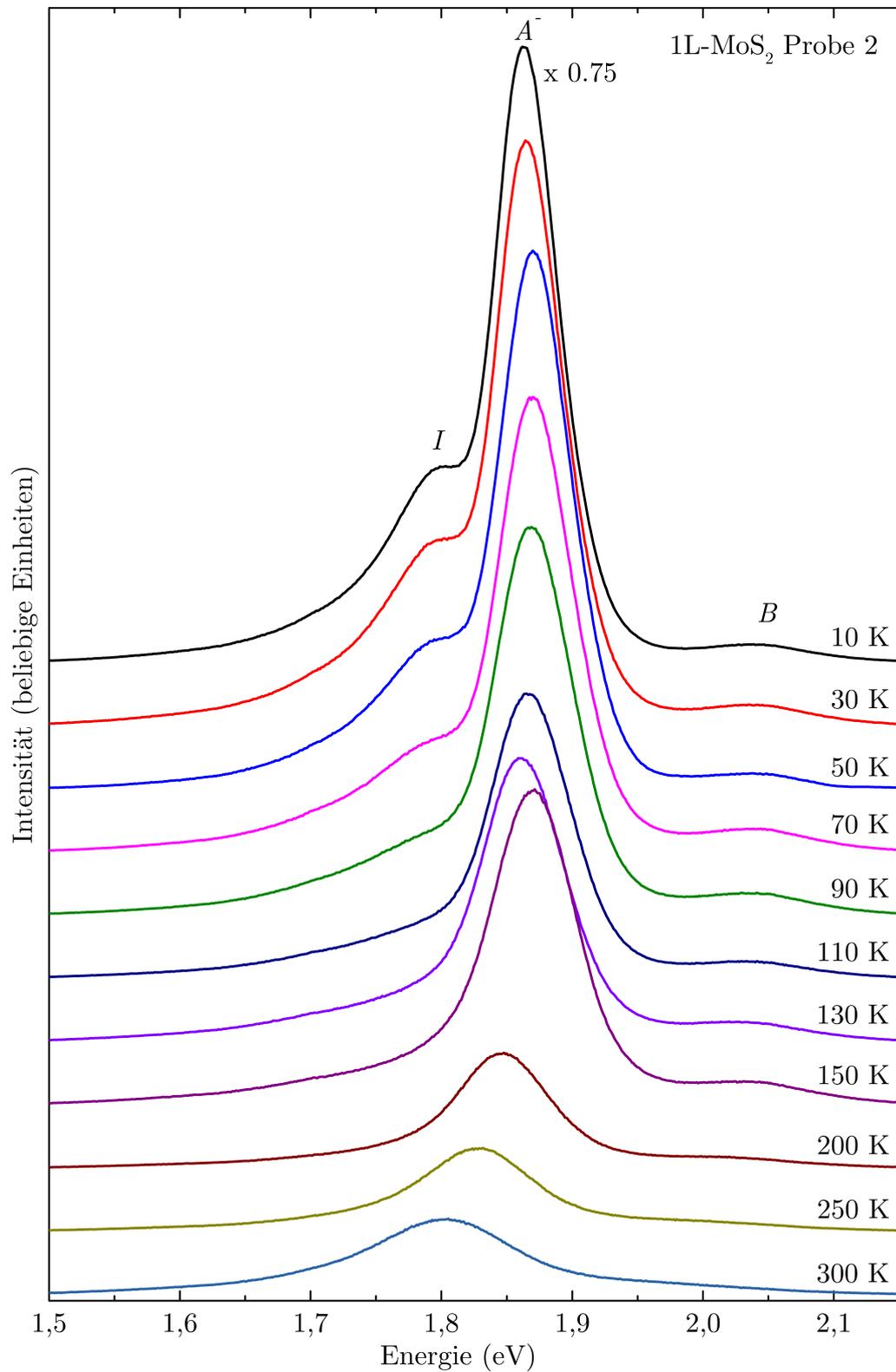


Abbildung 4.9: Wasserfalldiagramm von einlagigem MoS_2 (Probe 2). Das PL-Spektrum für 10 K wurde um den Faktor 0,75 skaliert.

wobei die PL für Probe 2 mit 1,81 eV bei höheren Energien auftritt. Da die leistungsabhängigen Messungen nahelegen, dass die optische Übergangsenergie des indirekten Bandübergangs nicht von den Ladungsträgerdichte abhängt, ist anzunehmen, dass der starke Unterschied zwischen den Proben nicht aus der unterschiedlichen Ladungsträgerdichten der Proben, sondern aus einem anderen Grunde resultiert. In Kapitel 4.3 wurde experimentell gezeigt, dass die Energie des indirekten Bandübergangs von zweilagigem MoS₂ sehr stark von dem Substrat beeinflusst wird. Dieses Verhalten ist auch für einlagiges MoS₂ zu erwarten und könnte den beobachteten Unterschied in der Energie des indirekten Bandübergangs zwischen den Proben erklären. Abgesehen von denkbaren Unterschieden zwischen den SiO₂-Oberflächen der beiden Proben, befinden sich wahrscheinlich auch unterschiedliche Konzentrationen von Verunreinigungen zwischen dem MoS₂ und dem SiO₂, was die Energie des indirekten Bandübergangs im beobachteten Umfang verändern könnte.

Abbildung 4.10 zeigt die PL-Spektren der temperaturabhängigen Messserie am zweilagigen MoS₂ dargestellt als Wasserfalldiagramm über denselben Energiebereich wie die Wasserfalldiagramme der beiden einlagigen Proben. In allen Spektren ist die PL des *A*⁻-Trions und des *B*-Exzitons klar erkennbar. Die PL-Intensität von beiden Übergängen nimmt vergleichbar zur der einlagigen Probe mit abnehmender Temperatur zu. In dem Energiebereich, bei dem für die einlagigen Proben die PL des indirekten Bandübergangs beobachtet wird, ist keine PL-Linie bei dem zweilagigen MoS₂ messbar. Jedoch zeigt die zweilagige MoS₂-Probe PL des indirekten Bandübergangs bei deutlich geringerer Photonenenergie als in Abbildung 4.10 dargestellt. Daher zeigt Abbildung 4.11, die gleiche Messserie mit einer veränderten Achsenskalierung. Ebenso wie bei der einlagigen Probe nimmt die Intensität des *B*-Exzitons als auch die PL des indirekten Bandübergangs für geringere Temperaturen zu während sich die PL-Linienbreiten verringern.

Zur weiteren Auswertung wurden die PL-Linien als auch die erste Ordnung der Raman-Streuung des Si-Substrates mit Lorentz-Funktionen angepasst. Mit 2,33 eV lag die Anregungsenergie weit unterhalb der Energie des direkten Bandübergang von Silizium, bei dem es durch Resonanzeffekte zu einer starken Erhöhung der Raman-Intensität kommt [75]. Daher kann die Raman-Streuung am Si-Substrat als nicht resonant betrachtet werden, wodurch für

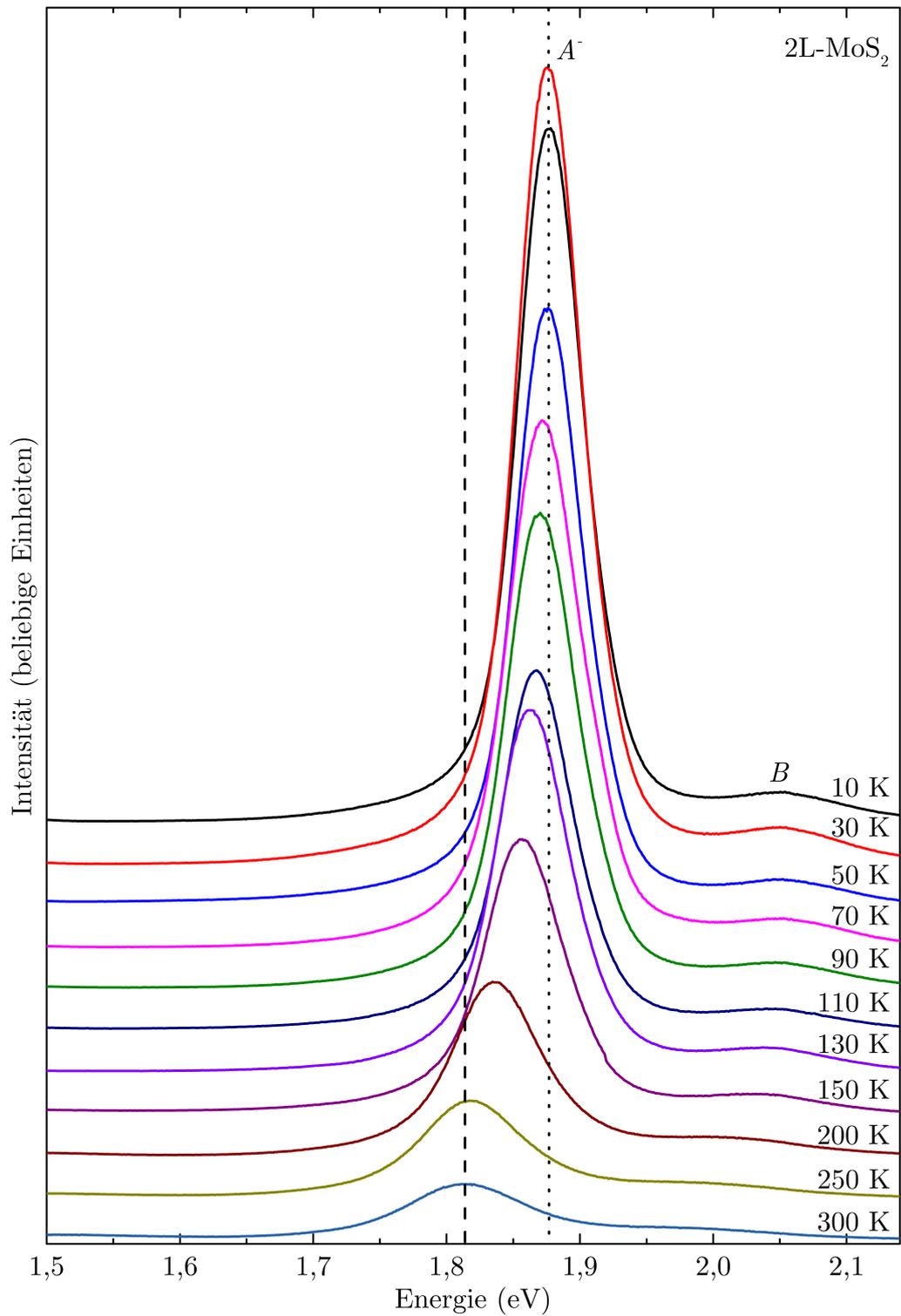


Abbildung 4.10: Wasserfalldiagramm von zweilagigem MoS_2 in einem Energiebereich von 1,5 bis 2,15 eV. Die gestrichelte (gepunktete) Linie markiert das Emissionsmaximum der PL des A^- -Trions bei 300 K (10 K).

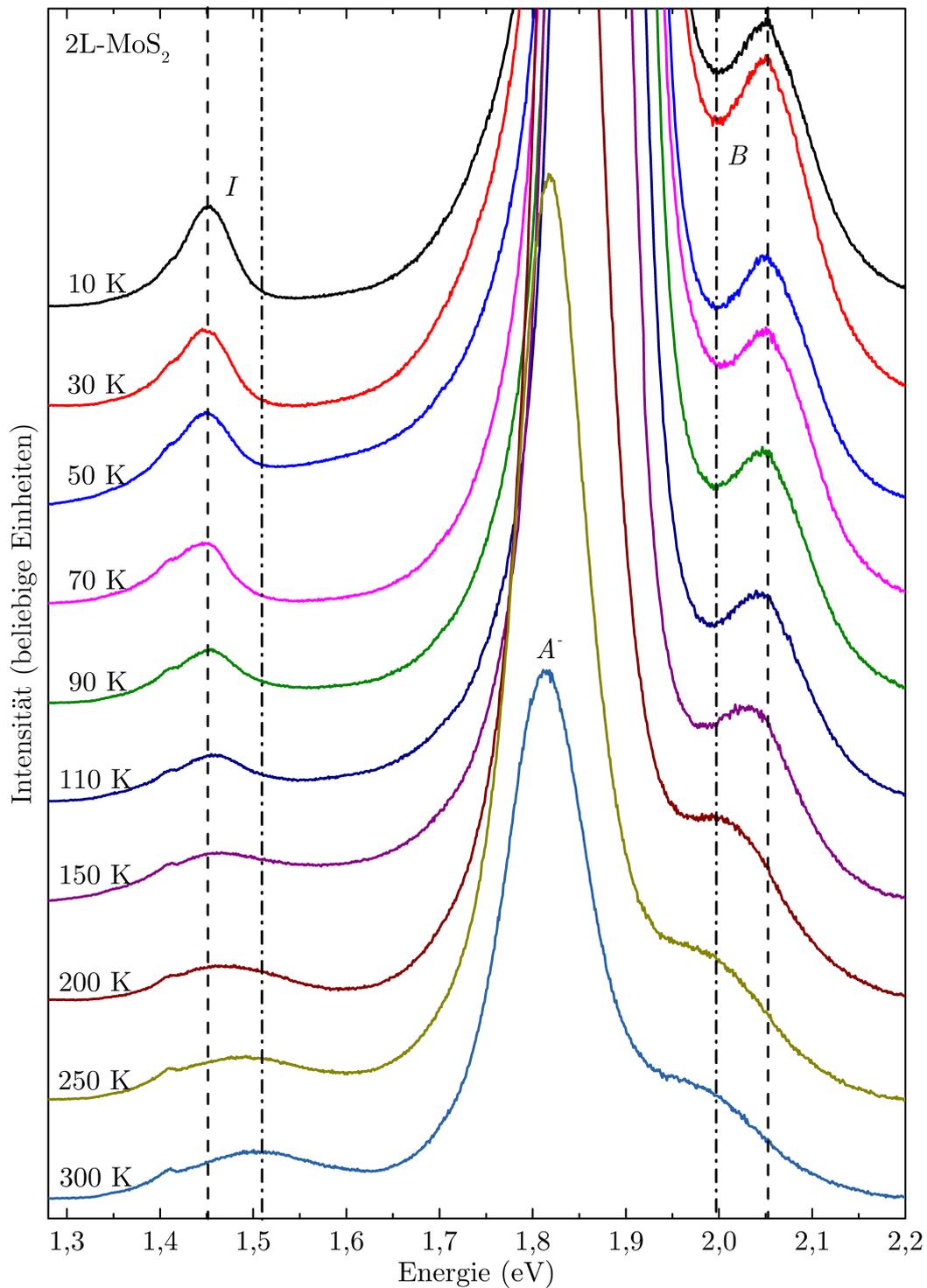


Abbildung 4.11: Wasserfalldiagramm von zweilagigem MoS₂ in einem Energiebereich von 1,27 bis 2,2 eV. Die gestrichelten (gepunkteten) Linien markieren das Emissionsmaximum der PL der indirekten Bandlücke und des *B*-Exzitons bei 300 K (10 K).

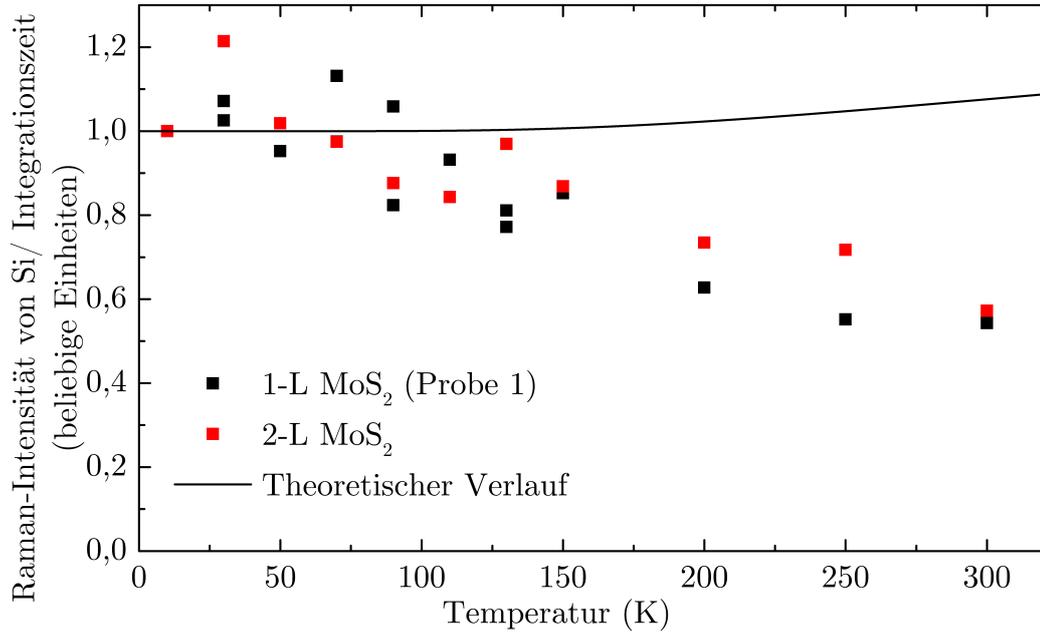


Abbildung 4.12: Experimentell bestimmte und theoretische Temperaturabhängigkeiten der Raman-Intensität des Si-Substrats. Die experimentellen Datenpunkte wurden auf 1,0 für 10 K normiert.

den Stokesanteil eine Proportionalität zu $1 + n_k$ erwartet wird, wobei n_k die mittlere Besetzung der Schwingungsmode ist, welche von der Temperatur T abhängt. n_k kann mit Hilfe der Bose-Einsteinverteilung berechnet werden. Es gilt $n_k = 1/[\exp(\hbar\Omega_k/k_B T) - 1]$, wobei Ω_k die Frequenz des Phonons, k_B die Boltzmannkonstante und \hbar das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum ist [52].

Abbildung 4.12 zeigt die gemessenen Raman-Intensitäten des Si-Substrates als Funktion der Temperatur zusammen mit der theoretischen Temperaturabhängigkeit der Raman-Intensität. Anstelle der theoretischen Zunahme der Raman-Intensität mit steigender Temperatur wurde eine leichte Abnahme für das einlagige MoS₂ (Probe 1) und dem zweilagigen MoS₂ gemessen. Für das einlagige MoS₂ (Probe 2) ist kein klarer Trend erkennbar. Zwischen den Messungen musste aufgrund der thermischen Expansion des Probenhalteres regelmäßig der optische Fokus korrigiert werden. Die beobachtete Veränderung der Raman-Intensität des Si-Substrates ist vermutlich größtenteils kein real auftretender Effekt, sondern ein mit der Korrektur des optischen Fokus verbundenes Messartefakt, von dem auch die PL-Messungen betroffen sind. Zur Korrektur wurden daher die aus den PL-Spektren bestimmten Intensitäten mit der je-

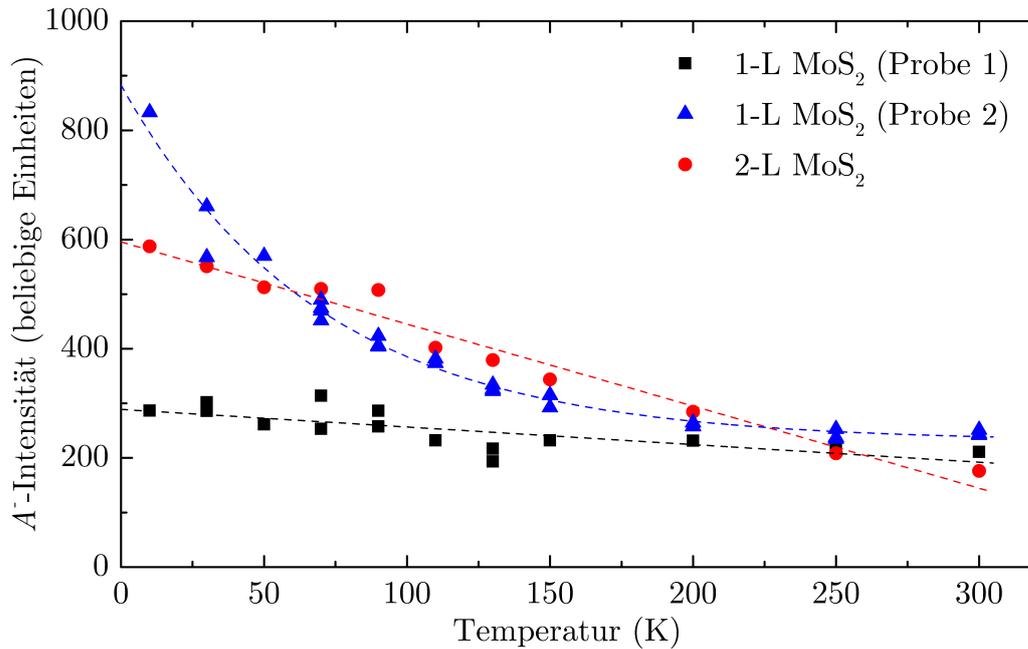


Abbildung 4.13: Temperaturabhängigkeit der Intensität des A^- -Trions, normiert auf Raman-Intensität des Si-Substrats. Zur besseren Erkennbarkeit sind Anpassungsfunktionen durch gestrichelte Linien dargestellt.

weiligen Raman-Intensität des Si-Substrates normiert. In Abbildung ist 4.13 sind die derartig bestimmten Intensitäten des A^- -Trions für alle drei Proben in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Für alle Proben erhöht sich die PL-Intensität mit abnehmender Temperatur. Für das einlagige MoS₂ (Probe 1) und das zweilagige MoS₂ scheint der Zusammenhang in erster Näherung linear zu sein. Bemerkenswert ist, dass das zweilagige MoS₂ für 10 K die doppelte PL-Intensität wie das einlagige MoS₂ (Probe 1) zeigt. Berücksichtigt man das größere Probenvolumen, so ergibt sich für beide Proben annähernd die gleiche Quantenausbeute. Die Intensität für das einlagige MoS₂ (Probe 2) nimmt hingegen deutlich stärker für kleinere Temperaturen zu als die von Probe 1. Hierfür kommen verschiedene Ursachen in Betracht. Möglich erscheint, dass bei Probe 1 zusätzlich zur Linie des A^- -Trions PL des A -Exzitons auftritt, welche sich mit der des A^- -Trions überlagert und somit für die abweichende Temperaturabhängigkeit verantwortlich ist. Dies halte ich jedoch für unwahrscheinlich, da die PL-Linie des A^- -Trions keine Schulterstruktur oder andere Formen von Asymmetrie zeigt. Vergleicht man die Halbwertsbreiten des A^- -Trions von Probe 1 und Probe 2 bei 10 K, so zeigt sich sogar, dass Probe 2

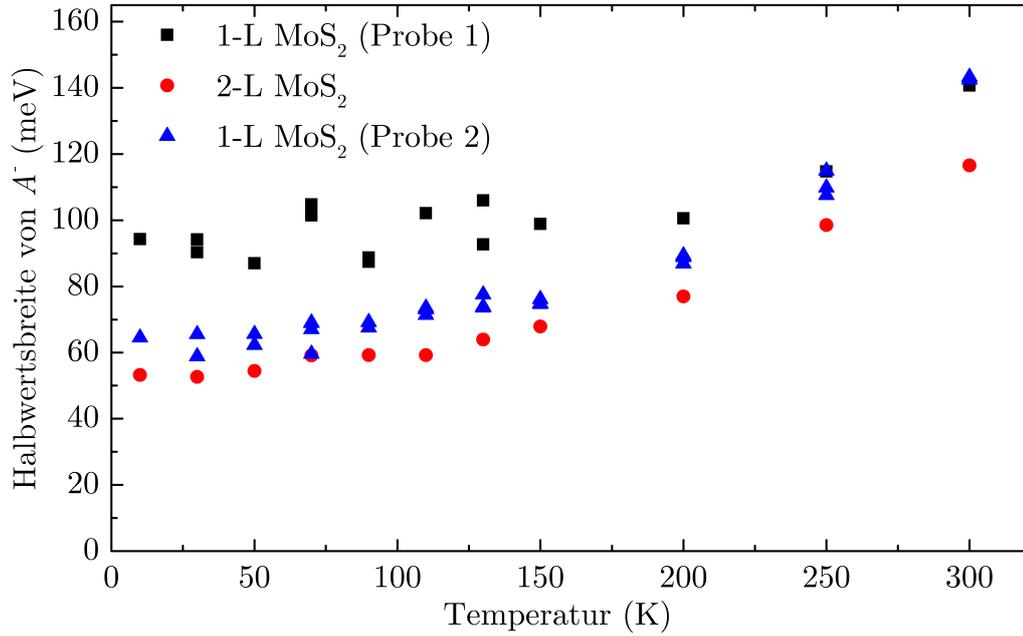


Abbildung 4.14: Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite des A^- -Triions.

mit 65 meV eine deutlich geringere Halbwertsbreite als Probe 1 mit 95 meV zeigt, siehe Abbildung 4.14. Der Unterschied in den Halbwertsbreiten könnte wiederum auf unterschiedlich hohe Defektdichten hindeuten, siehe Ref. [76].¹ Da Defekte die Halbwertsbreite erhöhen, sollte demnach Probe 1 mehr Defekte aufweisen als Probe 2. Dies könnte auch die geringere PL-Quantenausbeute, welche stark durch die Defektdichte beeinflusst wird, von Probe 1 bei tiefen Temperaturen erklären [30]. Möglicherweise ist PL-Quantenausbeute bei Probe 1 so stark durch Streuung an Defekten bestimmt, dass die Streuung an Phononen – deren Besetzungszahl von der Temperatur abhängt – nur geringen weiteren Einfluss hat. Auffällig ist weiterhin, dass sich die beiden einlagigen MoS_2 -Proben auch stark in der Energie des indirekten Bandübergangs unterscheiden. Es wäre daher naheliegend, durch weitere ähnliche Experimente eine statistisch signifikante Zahl von Messdaten zu erzeugen, um zu prüfen, ob zwischen der Temperaturabhängigkeit der PL-Intensität des A^- -Triions, der Energie des indirekten Bandübergangs und möglicherweise der Defektdichte bzw. der Halbwertsbreite der PL-Linie ein Zusammenhang existiert. Abbildung 4.15 zeigt die Intensitäten des indirekten Bandübergangs der einlagigen

¹In Ref. [76] werden zwar die Linienformen bei Absorption betrachtet, mir ist jedoch kein Grund bekannt der dagegen spricht, dass die Ergebnisse prinzipiell auch für Emission gelten.

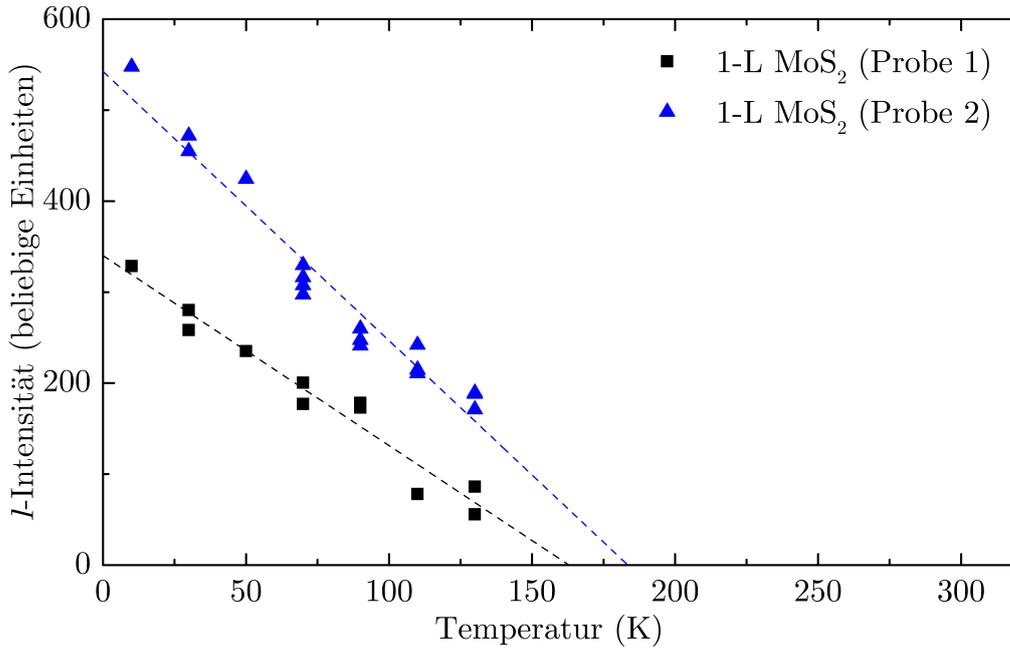


Abbildung 4.15: Temperaturabhängigkeit der Intensität des indirekten Bandübergangs der einlagigen MoS₂-Proben, normiert auf die Raman-Intensität des Si-Substrats. Die gestrichelten Linien zeigen lineare Anpassungsfunktionen.

MoS₂-Proben in Abhängigkeit der Temperatur. Im Gegensatz zur Intensität des A^- -Trions verhält sich die Intensität des indirekten Bandübergangs für beide Proben sehr ähnlich. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Intensität von I ab, in erster Näherung erscheint der Zusammenhang linear zu sein. Nutzt man zur Auswertung lineare Anpassungsfunktionen, so folgt, dass I nur für Temperaturen unter ≈ 175 K beobachtet werden kann. Die Intensität des indirekten Bandübergangs des zweilagigen MoS₂ ist aufgrund der großen Halbwertsbreite der Linie (≈ 200 meV bei 300 K) verbunden mit den durch den *Multiscan*-Modus verursachten Messartefakten nicht qualitativ auswertbar. Quantitativ kann aber aus Abbildung 4.11 abgeleitet werden, dass die Intensität des indirekten Bandübergangs ebenfalls mit abnehmender Temperatur zunimmt. In Abbildung 4.16 sind die Übergangsenergien der zweilagigen MoS₂-Probe in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Die Energie von elektronischen Übergängen in Festkörpern ist für kleinere Temperaturen annähernd $\propto T^2$; für größere Temperaturen hingegen annähernd $\propto T$. Dieses Verhalten wird durch die Varshni-Funktion beschrieben [77]. Die zwei Parameter α und β der Varshni-Funktion sind jedoch nicht sinnvoll interpretierbar, da

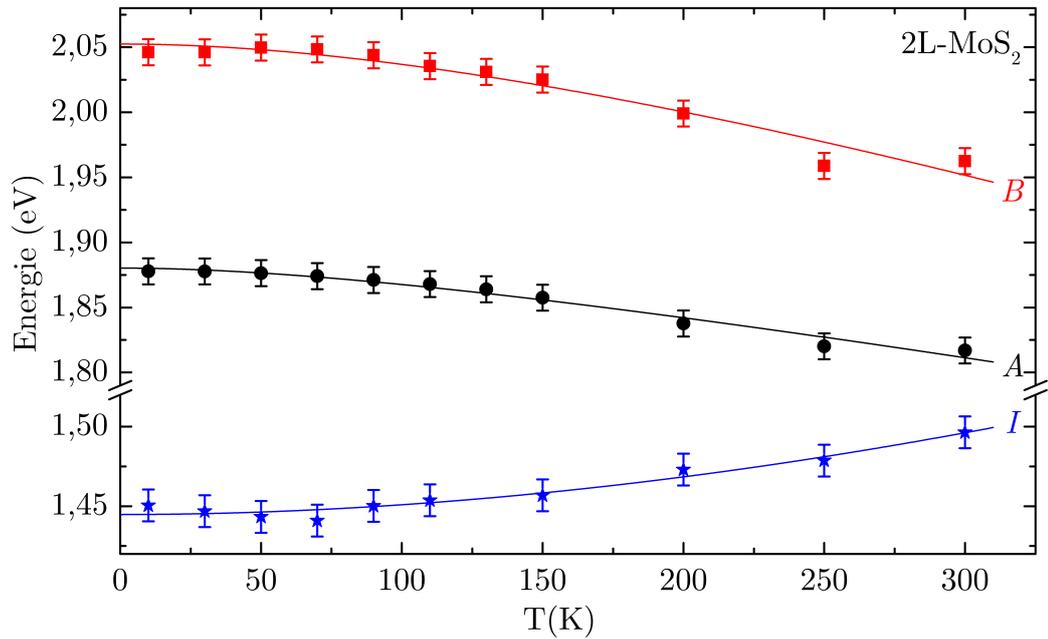


Abbildung 4.16: Temperaturabhängigkeit der Übergangsenergien der zweilagigen MoS₂-Probe. Durchgehende Linien zeigen die Anpassungen mittels der Varshni-Funktion.

die Varshni-Funktion empirisch ist.² Mit abnehmender Temperatur nehmen die direkten Übergänge am K-Punkt an Energie zu, bei 300 K zeigt das A⁻-Trion eine Übergangsenergie von 1,82 eV, die für 10 K auf 1,88 eV zunimmt. Ein vergleichbares Verhalten wurde in Absorptionsexperimenten für das Volumenmaterial beobachtet [45]. Die Energie des indirekten Bandübergangs nimmt hingegen für abnehmende Temperatur ab; bei 300 K liegt das Maximum von I bei 1,50 eV, bei 10 K hingegen bei 1,45 eV. Es ist anzunehmen, dass sich der Abstand der MoS₂-Lagen bei abnehmender Temperatur verringert. Die Abnahme der Energie des indirekten Bandübergangs könnte hiermit in direktem Zusammenhang stehen, da die Senkung des Abstandes zwischen den MoS₂-Lagen die Energie des indirekten Bandübergangs deutlich senkt [79]. In diesem Fall wäre für die Energie des indirekten Bandübergangs bei einlagigem MoS₂, eine deutlich abweichende Temperaturabhängigkeit zu erwarten. Sollte hingegen die Temperaturabhängigkeit der Energie des indirekten Bandübergangs beim

²Wenn genauere Messdaten zur Verfügung stehen können Anpassungsmodelle mit drei oder mehr Parametern verwendet werden, deren Parameter deutlich besser physikalisch interpretierbar sind, siehe Ref. [78].

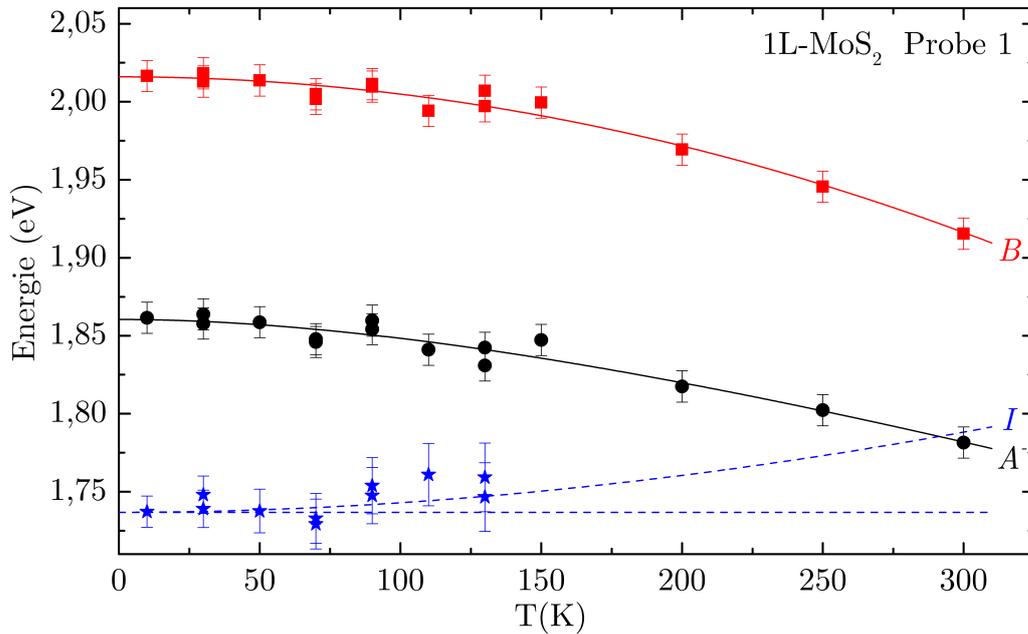


Abbildung 4.17: Temperaturabhängigkeit der Übergangsenergien von einlagigem MoS₂ (Probe 1). Die durchgezogenen Linien zeigen Anpassungen mittels der Varshni-Funktion. Die gestrichelten Linien zeigen die vom zweilagigen MoS₂ übertragene Temperaturabhängigkeit als auch einen möglichen konstanten Verlauf.

zweilagigen MoS₂ primär durch Änderung der Bindungslängen innerhalb der MoS₂-Lagen beeinflusst sein – was ebenso wahrscheinlich erscheint, siehe Ref. [80] – so sollte die Temperaturabhängigkeit der Energie des indirekten Bandübergangs bei einlagigem MoS₂ sehr ähnlich zu der von zweilagigem MoS₂ sein. Abbildung 4.18 zeigt die Übergangsenergien des einlagigen MoS₂ (Probe 1) in Abhängigkeit der Temperatur. Die direkten Übergänge verhalten sich vergleichbar wie bei der zweilagigen Probe. Der indirekte Bandübergang ist nur unterhalb von 150 K auswertbar, innerhalb dieses Temperaturbereiches ist kein klarer Trend zu erkennen. Durch die gestrichelten Linien wurde daher der prinzipielle Verlauf der Temperaturabhängigkeit von *I* der zweilagigen MoS₂-Probe und eine konstante Temperaturabhängigkeit eingezeichnet. Sofern die Temperaturabhängigkeit von *I* der zweilagigen MoS₂-Probe auf die einlagige MoS₂-Probe übertragbar wäre, so wäre die einlagige Probe bis ≈ 290 K ein indirekter Halbleiter und für höhere Temperaturen ein direkter Halbleiter. Im Falle einer konstanten Temperaturabhängigkeit, wäre die einlagige MoS₂-Probe

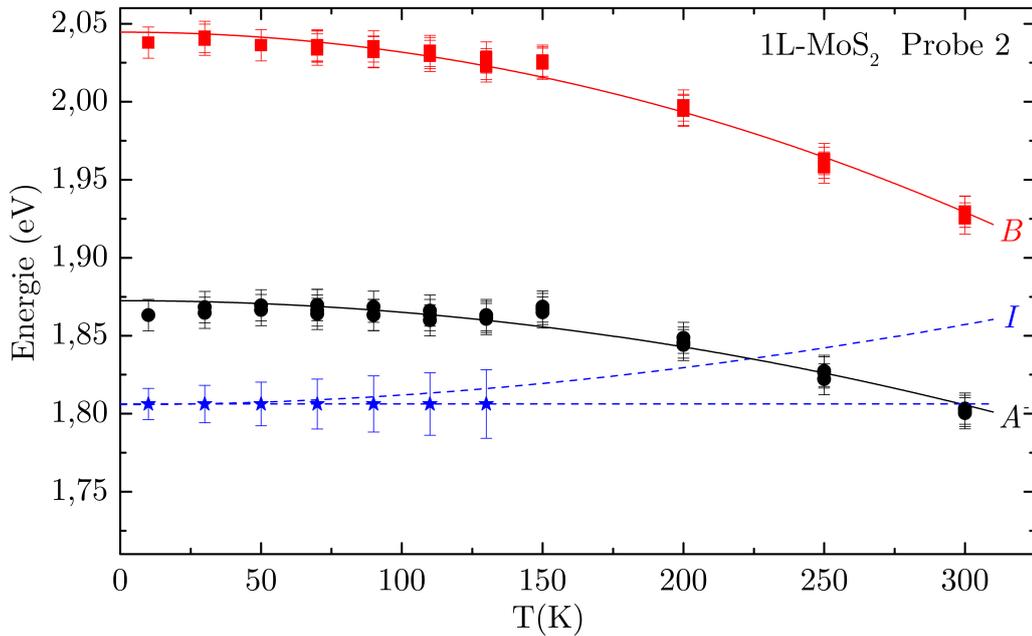


Abbildung 4.18: Temperaturabhängigkeit der Übergangsenergien von einlagigem MoS_2 (Probe 2). Die durchgezogenen Linien zeigen Anpassungen mittels der Varshni-Funktion. Die gestrichelten Linien zeigen die vom zweilagigen MoS_2 übertragene Temperaturabhängigkeit als auch einen möglichen konstanten Verlauf.

über den gesamten erfassten Temperaturbereich hingegen immer ein indirekter Halbleiter. Abbildung 4.18 zeigt die Übergangsenergien des einlagigen MoS_2 (Probe 2) in Abhängigkeit der Temperatur. Da die PL-Linie von I sich stark mit der PL-Linie von A^- überlappt, musste bei der Auswertung der Spektren von Probe 2 I als konstant angenommen werden. Ebenso wie die einlagige Probe 1, ist Probe 2 für geringe Temperaturen ein indirekter Halbleiter. Sofern die Übergangsenergie der indirekten Bandlücke keine Abhängigkeit von der Temperatur zeigt, sollte die indirekte und direkte Bandlücke bei 300 K gleich groß sein. Sollte die indirekte Bandlücke eine Temperaturabhängigkeit vergleichbar zu der zweilagigen MoS_2 -Probe zeigen, würde der Übergang zwischen indirektem und direktem Halbleiter bereits bei ≈ 225 K erfolgen. In diesem Fall wäre Probe 2 bei Raumtemperatur ein direkter Halbleiter.

4.3.1 Zusammenfassung der temperaturabhängigen PL-Messungen

- Für beide einlagigen MoS₂-Proben wurde bei tiefen Temperaturen eine neue PL-Linie mit geringerer Energie als das A⁻-Trion beobachtet. Die Übergangsenergie unterschied sich zwischen den Proben jedoch um 69 meV. Bei vergleichbaren Messungen wurden diese Linie als PL von gebundenen Exzitonen gedeutet. Da das Spektrum von zweilagigem MoS₂ keinen äquivalenten Übergang zeigt und die zusätzliche PL-Linie beim einlagigen MoS₂ in genau dem Energiebereich auftritt, der für den indirekten Bandübergang zu erwarten ist, wurde die neue PL-Linie in dieser Arbeit diesem alternativ zugeordnet.³
- Die Übergangsenergien des MoS₂ sind temperaturabhängig. Sowohl beim einlagigen als auch beim zweilagigen MoS₂ nimmt die Energie der direkten Übergänge mit zunehmender Temperatur vergleichbar ab. Der indirekte Bandübergang beim zweilagigen MoS₂ nimmt hingegen an Energie zu. Für die Temperaturabhängigkeit des indirekten Bandübergangs des einlagigen MoS₂ konnte kein eindeutiges Ergebnis gewonnen werden.
- Die Intensität und die Halbwertsbreite der PL-Linien als Funktion der Temperatur unterschieden sich für beide einlagigen MoS₂-Proben stark. Über die Messung dieser Größen ist es vermutlich möglich, Aussagen über die Defektdichte des MoS₂ zu ziehen.

4.4 Diskussion und Ausblick

In dem vorliegenden Kapitel und dem vorherigen Kapitel über die PL von freistehendem MoS₂ wurden eine Vielzahl verschiedener PL-Messungen und Raman-Messungen gezeigt. Um die Ergebnisse der Messungen in ihrer Gesamtheit konsistent erklären zu können, wurden etliche Annahmen postuliert, die teils von der im Moment etablierten Interpretationen abweichen. Zunächst ist die Abkehr vom Paradigma, dass einlagiges MoS₂ ein direkter Halbleiter

³Es wurden weiterhin auch Messungen an MoS₂-Proben mit mehr als zwei Lagen durchgeführt (nicht gezeigt). Diese Messungen zeigen ebenso keine äquivalenten Übergänge.

ist, zu nennen. Ich bezweifle, dass diese Aussage so allgemein gültig gefällt werden kann, sondern vermute, dass dies, wenn überhaupt, nur unter bestimmten Bedingungen der Fall ist, zumindest sofern man sich dabei auf die optischen Übergangsenergien bezieht. Das Argument, dass einlagiges MoS_2 ein direkter Halbleiter ist, weil eine starke Zunahme der PL-Intensität gegenüber zweilagigem MoS_2 beobachtet werde, wurde durch die in Kapitel 3 gezeigten Messungen entkräftet. Die Zunahme kann stattdessen mit dem A -Exziton und dem A^- -Trion auf zwei unterschiedliche Übergänge zurückgeführt werden, deren Intensität stark von der Ladungsträgerdichte abhängt. Weiterhin wurde für zweilagiges MoS_2 beobachtet, dass durch das Substrat die Energie der indirekten Bandlücke um 80 meV gesenkt wird. Es erscheint sehr plausibel, dass dies auch für einlagiges MoS_2 der Fall ist und somit durch das Substrat der Übergang zu der elektronischen Struktur eines direkten Halbleiter unterdrückt werden kann. In der Tat wird diese Annahme durch die in Ref. [69] gezeigten Messungen unterstützt.

Wird einlagiges MoS_2 nicht mehr zwangsläufig als direkter Halbleiter betrachtet, so ist die Assoziation der zusätzlichen PL-Linie, welche bei niedrigen Temperaturen bei einlagigem MoS_2 beobachtet wird, mit dem indirekten Bandübergang anstelle von gebundenen Exzitonen sehr naheliegend. Auch wenn die Argumente für diese Interpretation aus meiner Sicht sehr schlüssig sind, so wäre es natürlich höchst wünschenswert durch ein oder mehrere geeignete Experimente die Annahmen zu prüfen und somit entweder zu bestätigen oder zu widerlegen. Hierfür wurden bereits einige Ansätze verfolgt. Zunächst erfolgte der Versuch über zeitaufgelöste PL-Messungen, die Lebensdauern der Übergänge zu messen. Die Idee dieses Experimentes lag in der Annahme, dass die indirekten Übergänge sich durch erheblich größere Lebensdauern auszeichnen sollten. Leider lagen die ermittelten Lebensdauern deutlich unterhalb des Bereiches, welcher bei dem genutzten Aufbau als sicherer Messwert gelten konnte. Da die Lebensdauern ferner womöglich stark durch die Defektdichte beeinflusst werden, siehe Ref. [30], wurde dieser Ansatz verworfen. Stattdessen versuchte ich die PL von einlagigen freistehenden MoS_2 bei tiefen Temperaturen zu messen. Aufgrund des Einflusses des SiO_2 -Substrats vermute ich, dass es möglich ist, dass die Energie der indirekten Bandlücke bei solchen Proben größer ist als die des A -Exzitons. Sollte diese Vertauschung der Reihenfolge gemessen wer-

den, wäre die Interpretation der zusätzlichen PL-Linie als gebundene Exzitonen direkt widerlegt, da in diesem Fall die Differenz der Energien zwischen freien und gebundenen Exzitonen negativ wäre. Die Proben wurden bei den Experimenten jedoch bereits beim Evakuieren des Probenraums und dem Abkühlen so beschädigt, dass keine Messungen möglich waren. Aufgrund dieser experimentellen Probleme und Angesichts der Ergebnisse von Jin *et al.* [69] würde ich die Fortführung dieser Experimente nicht empfehlen. Stattdessen würde ich zunächst die Untersuchung von MoS₂/Graphen-Heterostrukturen mittels PL-Spektroskopie bei tiefen Temperaturen vorschlagen, welche sich experimentell einfacher realisieren lassen sollte. Durch die ARPES-Messungen von Jin *et al.* [69] ist die Abhängigkeit des Valenzbandes und somit auch der indirekten Bandlücke des MoS₂ von dem Winkel zwischen den kristallographischen Achsen wohl bekannt. Sollte sich dieses Resultat durch PL-Messungen bestätigen lassen, so wäre dies in Verbindung mit den hier gezeigten Ergebnissen der Tieftemperaturmessungen von mehrlagigen MoS₂-Proben meiner Meinung nach ein eindeutiger Beweis dafür, dass die beobachtete niederenergetische PL-Linie auf die indirekte Bandlücke und nicht auf gebundene Exzitonen zurückzuführen ist. Die dafür nötigen Proben sollten sich durch den Transfer von mittels *Chemical vapor deposition* (CVD) gewachsenem MoS₂ auf ebenso CVD gewachsenes Graphen gut in ausreichend großer Zahl herstellen lassen und bessere Haltbarkeit als freistehendes MoS₂ beim Messen zeigen.

Kapitel 5

Schwingungsmoden mehrlagiger zweidimensionaler Kristalle

Das folgende Kapitel basiert auf Auszügen aus der Veröffentlichung *Interlayer resonant Raman modes in few-layer MoS₂* in Physical Review B 91, siehe [81]. Die Betrachtung der Schwingungsmoden von mehrlagigem schwarzen Phosphor (im Folgenden der englischsprachigen Literatur entsprechend mit bP abgekürzt) basiert auf Auszügen aus der Veröffentlichung *Fundamental Insights into the Degradation and Stabilization of Thin Layer Black Phosphorus*, siehe [82].

Das Bravais-Gitter zweidimensionaler Kristalle wird von zwei Gittervektoren aufgespannt, welche eine Ebene definieren, die im Folgenden als Kristallebene bezeichnet wird. Die Raumgruppe des Kristalls kann demnach nur Translationen enthalten, die den Kristall tangential zur Kristallebene verschieben. Ist nun ein zweidimensionaler Kristall aus mehreren identischen Lagen zusammengesetzt, wie z. B. zweilagiges Graphen, so folgt für die Basis zwangsläufig, dass jede Lage durch einen separaten Satz von Basisatomen dargestellt wird. Die Anzahl der Basisatome und somit die Zahl der Schwingungsmoden bzw. der Normalmoden, welche um den Faktor drei größer ist, nimmt daher linear mit der Lagenzahl N zu. Zwar lassen sich mit den üblichen Verfahren die Schwingungsmuster und die dazugehörigen Frequenzen eines solchen mehrlagigen Systems bestimmen, jedoch ist für jede mögliche Lagenzahl eine separate Rechnung erforderlich, deren Ressourcenbedarf zudem typischerweise mindestens kubisch mit der Anzahl der Basisatome anwächst. Angesichts

der Tatsache, dass bei den betrachteten N -lagigen Systemen die Lagen meist nur schwach wechselwirken und daher nahezu die gleichen Schwingungsmuster wie das einlagige System zeigen, erscheint die Suche von dem System angepassten, geeigneteren Ansätzen, welche N -lagige Systeme allgemein behandeln, als zielführender. Unter den mehrlagigen Systemen sind diejenigen von besonderem Interesse, deren Kristallstruktur ein Inversionszentrum und/oder eine horizontale Spiegelebene aufweisen/aufweist, da diese Symmetrien einerseits gegenüber der einzelnen Lage zusätzlich auftreten bzw. verloren gehen können und andererseits der jeweilige Bezugspunkt sich verschieben kann, was im Gegensatz zum Volumenmaterial nicht durch Translationen kompensiert werden kann, weil diese nicht in der Raumgruppe enthalten sind (z. B. verläuft die horizontale Spiegelebene bei einer einlagigen Struktur immer durch die Lage, während sie bei einer zweilagigen Struktur zwischen den Lagen liegt). Da weiterhin die Schwingungsmuster der einzelnen Lagen mit unterschiedlichen Phasenlagen kombiniert werden können, ergeben sich bei einer mehrlagigen Struktur immer mehrere, von der Energie her nahezu entartete Normalmoden, welche jedoch unterschiedliches Transformationsverhalten bezüglich Inversion und/oder horizontaler Spiegelung zeigen. Hieraus können deutliche Unterschiede zwischen einlagigen und mehrlagigen zweidimensionalen Kristallen als auch dem Volumenmaterial resultieren, was sich z. B. in veränderten Raman-Auswahlregeln niederschlagen kann. Im Folgenden wird als anschauliches Beispiel zunächst die Herleitung der Schwingungsmoden von zweilagigem MoS_2 ausgehend von den Schwingungsmoden von einlagigem MoS_2 betrachtet. Darauf folgt eine allgemeine Betrachtung der Schwingungsmoden N -lagiger Systeme mit Inversionssymmetrie und/oder horizontaler Spiegelebene mit Hilfe von gruppentheoretischen Überlegungen. Die Ergebnisse dieser Betrachtung ermöglichen es, alle Schwingungsmoden eines solchen Systems in ihrer Anzahl, dem zu erwartenden Energiebereich und Symmetrien aus den Schwingungsmoden des einlagigen Systems direkt herzuleiten. Diese Informationen sind für die meisten Anwendungszwecke vollständig ausreichend. Zum Beispiel bestimmen sich die Auswahlregeln der Raman-Streuung direkt aus den Symmetrien der Schwingungsmoden, die Kenntnis der exakten Schwingungsmuster ist hierfür nicht nötig. Zur Demonstration der Methode werden für N -lagiges MoS_2 , Graphen und bP die Schwingungsmoden hergeleitet und tabellarisch aufgeführt.

5.1 Schwingungsmoden von ein- und zweilagigem MoS₂

Die Punktgruppe von MoS₂ ist von der Lagenzahl abhängig und ist D_{3h} für ungerade, D_{3d} für gerade Lagenzahlen und D_{6h} für das Volumenmaterial [83]. Die Elementarzelle von einlagigem MoS₂ umfasst drei Atome, hieraus resultieren neun Schwingungsmoden. Die irreduziblen Repräsentationen der Normalmoden am Γ -Punkt sind $\Gamma_{1L}^{\text{MoS}_2} = A'_1 \oplus E'' \oplus 2A''_2 \oplus 2E'$ [84]. Vergleicht man die Elementarzellen von ein- und zweilagigem MoS₂, so ist die Elementarzelle von einlagigem MoS₂ vollständig in der von zweilagigem MoS₂ enthalten. Zusätzlich weist die Elementarzelle von zweilagigem MoS₂ drei weitere Atome auf, welche die zweite Lage bilden. Im Gegensatz zu einlagigem MoS₂ zeigt zweilagiges MoS₂ Inversionssymmetrie. Hierdurch wird eine Zuordnung der Atome zu Zweierpaaren induziert, die sich bei der Invertierung der Kristallstruktur jeweils aufeinander abbilden. Da bei der Inversion die beiden Lagen aufeinander abgebildet werden, gilt für jedes Atom, dass der jeweilige Partner sich nicht in der gleichen Lage wie das Atom selbst befinden kann, sondern in der anderen Lage lokalisiert sein muss. Die Elementarzelle von zweilagigem MoS₂ ist ferner identisch mit der des Volumenmaterials; da sie sechs Atome umfasst, müssen sich für zweilagiges MoS₂ und das Volumenmaterial folglich 18 Normalmoden und somit doppelt so viele wie beim einlagigen MoS₂ ergeben.

Da die Lagen von zweilagigem MoS₂ nur sehr schwach gebunden sind, kann der Einfluss von Wechselwirkungen zwischen den Lagen auf die Schwingungsmuster vernachlässigt werden. Zur Bildung der Schwingungsmuster von zweilagigem MoS₂ können daher die Schwingungsmuster von einlagigem MoS₂ für die erste Lage übernommen werden. Bei der Invertierung des Schwingungsmusters der zweilagigen Struktur werden nun die Auslenkungsvektoren der Atome in der ersten Lage auf ihre Partneratome in der zweiten Lage (und andersherum) abgebildet. Da für die gesuchten Schwingungsmuster das Transformationsverhalten gegenüber der Inversion nur gerade oder ungerade sein darf, ergeben sich nur zwei Möglichkeiten, die Auslenkungsvektoren der Atome in der zweiten Lage zu wählen. Zunächst können die Auslenkungsvektoren der Atome der ersten Lagen auf ihre jeweiligen Partneratome in der zweiten Lage direkt übertragen werden, siehe A_{2u} -Mode in Abbildung 5.1(a). In diesem Fall resul-

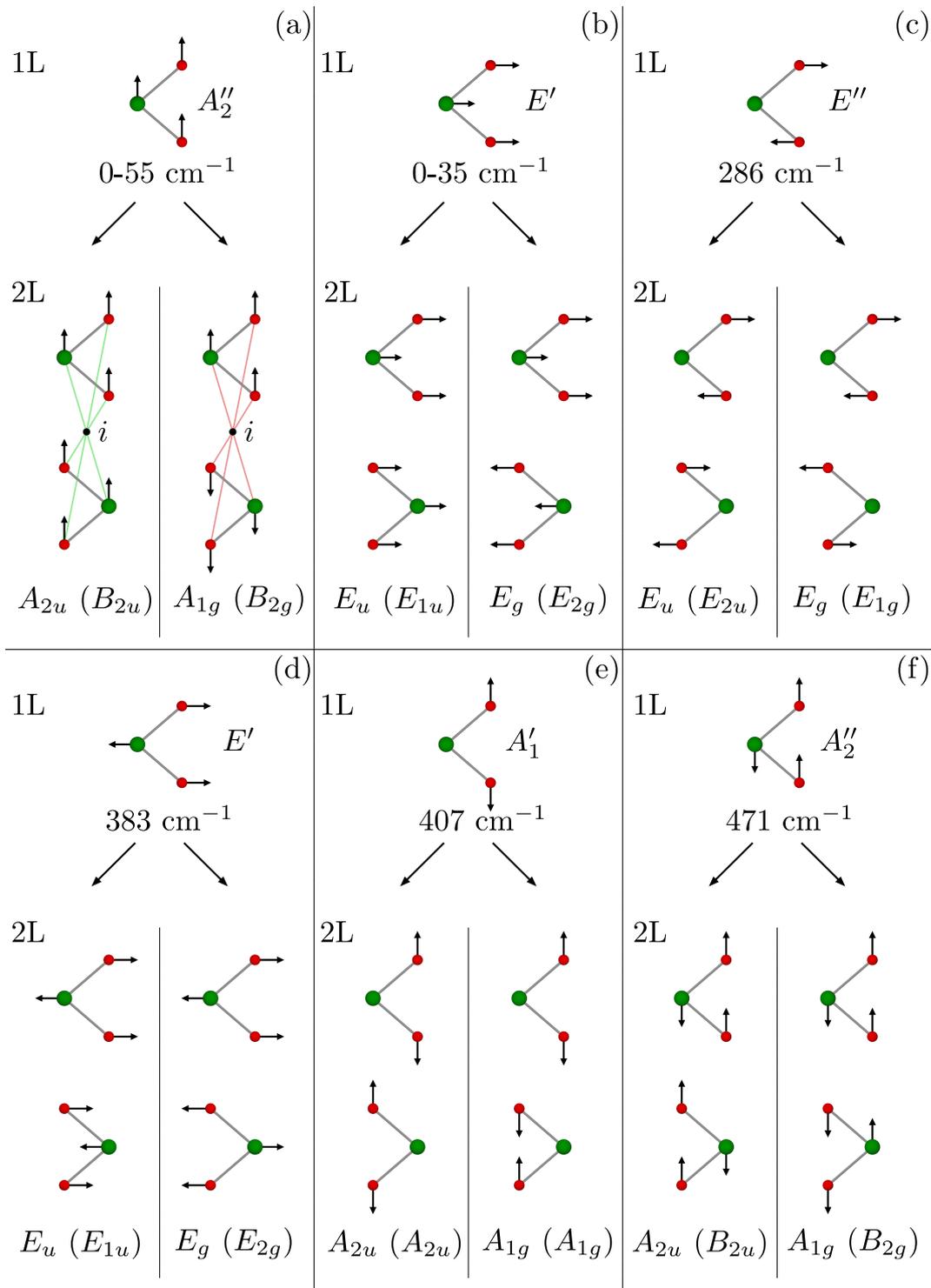


Abbildung 5.1: (a)-(f) Auslenkungsmuster und Symmetrien der Normalmoden von ein- und zweilagigem MoS₂ bzw. des Volumenmaterials. Die angegebenen Frequenzen entsprechen üblichen, experimentell ermittelten, Werten von mehrlagigem MoS₂. Die Symmetrien des Volumenmaterials sind in Klammern angegeben. In (a) werden mit den roten (grünen) Verbindungslinien die gleichphasige (gegenphasige) Übertragung der Auslenkungsvektoren illustriert.

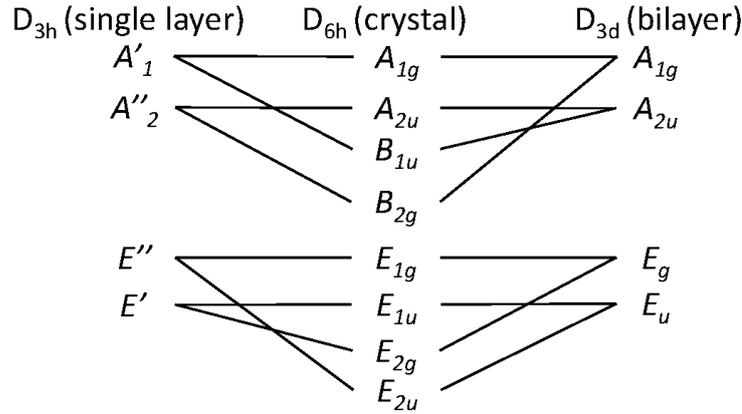


Abbildung 5.2: Korrelationsdiagramm der Repräsentationen der Normalmoden für die Punktgruppen von einlagigem und zweilagigem MoS₂ als auch dem Volumenmaterial. Abbildung entnommen aus [81].

tiert eine Normalmode, welche gegenüber Inversion ungerade ist. Andererseits ist jedoch auch die gegenphasige Übertragung der Auslenkungsvektoren möglich. Dies führt zu einer unter Inversion geraden Normalmode, siehe A_{1g} -Mode in Abbildung 5.1(a). Jede Normalmode des einlagigen Systems besitzt demnach im zweilagigen System immer ein gerades und ein ungerades Analogon, mit nahezu gleicher Frequenz. In Abbildung 5.1 sind alle Schwingungsmuster der Normalmoden von ein- und zweilagigem MoS₂ bzw. des Volumenmaterials unter Angabe der jeweiligen Symmetrierepräsentationen dargestellt. Die irreduziblen Repräsentationen vom zweilagigen MoS₂ am Γ -Punkt sind durch $\Gamma_{2L}^{\text{MoS}_2} = 3A_{1g} \oplus 3A_{2u} \oplus 3E_g \oplus 3E_u$ gegeben [84]. Die Korrelation der Repräsentationen der Punktgruppen von einlagigem und zweilagigem MoS₂ als auch des Volumenmaterial wird in Abbildung 5.2 dargestellt.

5.2 Schwingungsmoden eines N -lagigen Systems mit Inversionssymmetrie oder horizontaler Spiegelebene

Während sich die Normalmoden für ein zweilagiges System – wie im vorherigen Abschnitt gezeigt – relativ anschaulich herleiten lassen, so ist dies für größere Lagenzahlen nicht möglich. Es folgt eine verallgemeinerte Betrachtung

des Problems auf Basis von gruppentheoretischen Überlegungen, wobei der Fokus nicht auf den konkreten Schwingungsmustern der Normalmoden liegt, sondern auf den Symmetrien und der Anzahl der Normalmoden des mehrlagigen Systems, welche aus einer spezifischen Normalmode des einlagigen Systems entstehen.

Normalmoden der Gitterschwingungen zeichnen sich prinzipiell durch folgende Eigenschaften aus, auf welche im Weiteren zurückgegriffen wird: (i) Alle Atome bewegen sich periodisch mit der gleichen Frequenz. (ii) Die Schwingungsmuster der Normalmoden sind orthogonal zueinander. (iii) Die Normalmoden bilden ein vollständiges Basissystem, jedes Auslenkungsmuster der Basisaatome kann immer als Linearkombination der Normalmoden dargestellt werden. Betrachtet man das N -lagige System als Superposition der einzelnen Lagen zunächst unter vollständiger Vernachlässigung von Wechselwirkungen zwischen den Lagen¹, so folgt aus (i) und (ii), dass die Normalmoden des N -lagigen Systems sich dadurch auszeichnen müssen, dass die Schwingungsmuster der einzelnen Lagen bis auf die Amplitude gleich sind und dem einer der Normalmoden des einlagigen Kristalls entsprechen.

Die Amplituden können nun genutzt werden, um den Vektor $\mathbf{n} \in \mathfrak{R}^N$ zu definieren, dessen j te-Komponente n_j die Amplitude des Schwingungsmusters in der j ten-Lage darstellt. Jede Normalmode lässt sich demnach eindeutig durch einen Vektor \mathbf{n} darstellen. Aus (ii) und (iii) folgt nun, dass jede Normalmode des einlagigen Kristalls zu N Normalmoden des mehrlagigen Systems führt, welche durch die Vektoren $\mathbf{n}^{(i)} \in \mathfrak{R}^N, i = \{1, \dots, N\}$ beschrieben werden, die zusammen eine orthogonale Basis für \mathfrak{R}^N bilden. Anstatt die Vektoren $\mathbf{n}^{(i)}$ zu bestimmen, wozu die dynamische Matrix des jeweiligen System gelöst werden müsste, kann man das Verhalten der Vektoren $\mathbf{n}^{(i)}$ unter den Symmetrieoperationen der Punktgruppe untersuchen. Dies ermöglicht, die Symmetrien der

¹Diese Forderung ist nicht zwangsläufig nötig, was an dieser Stelle jedoch nicht offensichtlich ist. Bedenkt man, dass die Normalmoden gegenüber den Symmetrieoperationen der Punktgruppe eindeutig definierte Transformationseigenschaften haben müssen, so kommen für die Konstruktion der Schwingungsmuster des mehrlagigen Systems höchstens durch Wechselwirkung gemischte Schwingungsmuster in Betracht, welche sich aus der Überlagerung von Schwingungsmustern ergeben haben, die alle gleiches Verhalten gegenüber den reihenfolgeerhaltenden Symmetrieoperationen zeigen. Offensichtlich wird das Ergebnis der Herleitung demnach nicht durch Wechselwirkungen zwischen den Lagen beeinflusst.

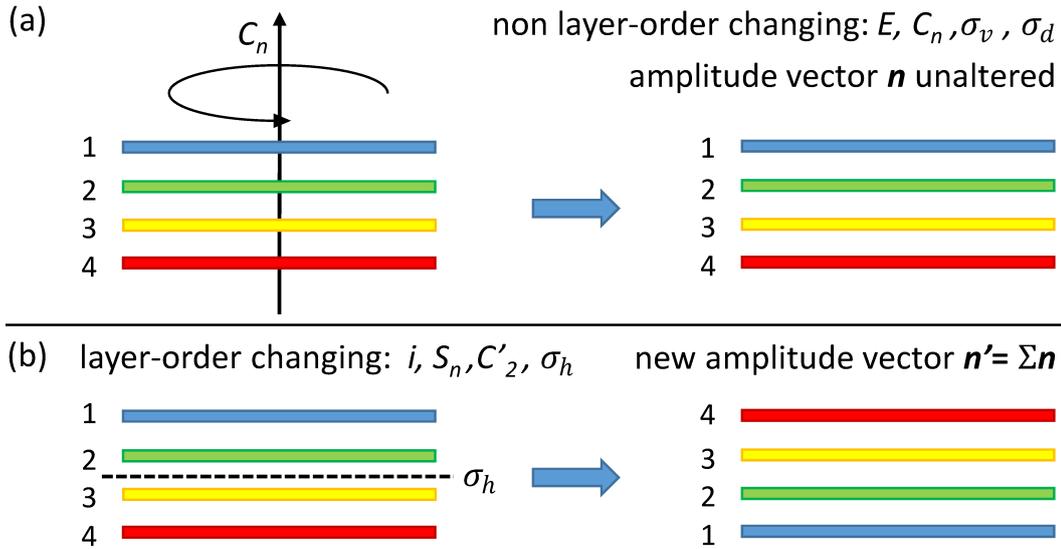


Abbildung 5.3: Effekt der Symmetrieoperationen, die die Reihenfolge der Lagen (a) erhalten oder (b) vertauschen. Abbildung entnommen aus [81].

Normalmoden zu bestimmen, ohne ihre Schwingungsmuster explizit zu ermitteln, wie im Folgenden gezeigt wird.

Zunächst werden hierzu die für zweidimensionale Kristalle möglichen Punktgruppen und die Eigenschaften der in ihnen enthaltenen Symmetrieoperationen betrachtet. Nicht alle 32 kristallografischen Punktgruppen können im Fall von zweidimensionalen Kristallen auftreten, da sie Symmetrieoperationen enthalten gegenüber denen die Kristallebene nicht invariant ist. Dies betrifft die die polyhedralen Punktgruppen, *i.e.* $\{T, T_d, T_h, O, O_h\}$ in Schönfliesnotation, welche Rotationen enthalten, deren Rotationsachsen nicht parallel oder senkrecht zur Kristallebene verlaufen. Hierdurch reduziert sich die Zahl der möglichen Punktgruppen für zweidimensionale Kristalle auf 27. Die Symmetrieoperationen dieser verbleibenden Punktgruppen lassen sich in zwei Mengen unterteilen, je nachdem, ob sie die Reihenfolge der Lagen vertauschen, *i.e.* $\{i, S_n, C'_2, \sigma_h\}$ oder unverändert lassen, *i.e.* $\{E, C_n, \sigma_v, \sigma_d\}$, siehe Abbildung 5.3. Gemäß ihres Effektes werden die Symmetrieoperationen im Folgenden als „reihenfolgeerhaltend“ bzw. „reihenfolgevertauschend“ bezeichnet. Insgesamt existieren 9 kristallografische Punktgruppen, die nur Symmetrieoperationen enthalten, welche die Reihenfolge der Lagen nicht verändern, *i.e.* $\{C_1, C_n, C_{nv}\}$ mit $n = \{2, 3, 4, 6\}$. Analog zu den Symmetrieoperationen werden diese Punktgruppen im Folgenden als reihenfolgeerhaltend bezeichnet. Von

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_6	C_{2v}	C_{3v}	C_{4v}	C_{6v}
C_i	C_i	C_{2h}	S_6	C_{4h}	C_{6h}	D_{2h}	D_{3d}	D_{4h}	D_{6h}
C_{1h}	C_{1h}	C_{2h}	C_{3h}	C_{4h}	C_{6h}	D_{2h}	D_{3h}	D_{4h}	D_{6h}

Tabelle 5.1: Multiplikationstabelle (direktes Produkt) der neun Punktgruppen, die keine reihenfolgevertauschenden Symmetrieoperationen enthalten mit C_i und C_{1h} . Alle 12 reihenfolgevertauschenden Punktgruppen können als solches Produkt erzeugt werden. Tabelle entnommen aus [81].

den verbleibenden 18 Punktgruppen enthalten 12 die Symmetrieoperationen i und/oder σ_h , i.e. $\{C_i, C_{1h}, C_{nh}, S_6, D_{nh}, D_{3d}\}$ mit $n = \{2, 3, 4, 6\}$ und stellen folglich die möglichen Punktgruppen aller in diesem Absatz behandelten zweidimensionalen Kristalle dar. Diese Punktgruppen werden im Folgenden analog zu den Symmetrieoperationen als reihenfolgevertauschend bezeichnet.²

Alle reihenfolgevertauschenden Punktgruppen lassen sich durch das direkte Produkt zwischen einer reihenfolgeerhaltenden Punktgruppe und C_i oder C_{1h} erzeugen, wie der Multiplikationstabelle 5.1 entnommen werden kann. Jede der reihenfolgevertauschenden Punktgruppen enthält demnach eine reihenfolgeerhaltende Untergruppe. Weiterhin folgt hieraus, dass alle reihenfolgevertauschenden Symmetrieoperationen außer i und σ_h sich immer durch das Produkt einer reihenfolgeerhaltenden Symmetrieoperation mit i oder σ_h darstellen lassen (z. B. $C'_2 = \sigma_v \sigma_h$). Diese Erkenntnis kann dazu genutzt werden, die Anzahl der Symmetrieoperationen, deren Effekt auf die Vektoren $\mathbf{n}^{(i)}$ es zu untersuchen gilt, stark zu reduzieren: Alle Symmetrieoperationen, die reihenfolgeerhaltend sind, wirken sich gleichermaßen auf mehrlagige Systeme wie auf das entsprechende einlagige System aus. Da die reihenfolgevertauschenden Symmetrieoperationen sich immer als Produkt einer reihenfolgeerhaltenden Symmetrieoperation mit i oder σ_h darstellen lassen, ist es demnach ausreichend, die Wirkung von i oder σ_h auf die Vektoren $\mathbf{n}^{(i)}$ zu untersuchen. Im Folgenden beschränkt sich die Diskussion auf i ; alle Ergebnisse können aber direkt auf σ_h übertragen werden. Zunächst wird der Operator Σ , welcher die Reihenfolge der

²Diese Definition schließt bewusst die Punktgruppen D_2 , D_3 , D_4 , D_6 , S_4 und D_{2d} aus, die zwar reihenfolgevertauschende Symmetrieoperationen, aber weder die Spiegelung an der horizontalen Ebene noch ein Inversionszentrum enthalten.

Komponenten des Vektors \mathbf{v} , auf den er angewendet wird, invertiert definiert:

$$\Sigma \mathbf{v} = \Sigma (v_1, \dots, v_{j-1}, v_j) = (v_j, v_{j-1}, \dots, v_1) \quad (5.1)$$

Der Effekt von Σ auf die Vektoren $\mathbf{n}^{(i)}$ kann jedoch nicht ohne weiteres äquivalent zur Anwendung der Symmetrieoperation i auf die durch die Vektoren $\mathbf{n}^{(i)}$ beschriebenen Schwingungsmuster angesehen werden. Um aus den Vektoren $\mathbf{n}^{(i)}$ ein Schwingungsmuster zu konstruieren bzw. den zu einem Schwingungsmuster gehörigen Vektor zu bestimmen, ist die Definition einer Basis (bestehend aus Schwingungsmustern) nötig. Die Wahl der Basis ist nicht eindeutig und je nach Wahl unterscheiden sich die Schwingungsmuster, welche durch Vektoren, auf welche Σ angewendet wurde, erzeugt wurden, auch wenn die ursprünglichen Vektoren zunächst dasselbe Schwingungsmuster beschreiben, siehe Abbildung 5.4.

Grundsätzlich bildet i das Schwingungsmuster einer Lage entweder auf der gleichen Lage ab (die Mittellage bei ungeraden Lagenzahlen) oder es bilden sich Lagenpaare, deren Schwingungsmuster jeweils gegenseitig aufeinander abgebildet werden (z. B. die beiden Innenlagen und die beiden Außenlagen bei einem vierlagigen System). Dem Konzept der Basiswahl aus Abbildung 5.4(b) folgend, ist es daher für eine gerade Anzahl von Lagen immer möglich, eine Basis zu wählen, bei der der Effekt von Σ auf den entsprechenden Vektor der Invertierung des durch den Vektor beschriebenen Schwingungsmusters gleichkommt. Unter der Voraussetzung einer solchen Basiswahl sind alle Vektoren $\mathbf{n}^{(i)}$ Eigenvektoren des Operators Σ mit den Eigenwert κ , welcher die Werte ± 1 annehmen kann. Offensichtlich beschreiben alle Vektoren mit $\kappa = +1$ ($\kappa = -1$) gerade (ungerade) Schwingungsmuster. Für ungerade Lagenzahlen muss die mittlere Lage berücksichtigt werden; sollte diese eine Auslenkung ungleich null aufweisen, so kann ein durch einen Eigenvektor von Σ beschriebenes Schwingungsmuster des mehrlagigen Systems nur das gleiche Inversionsverhalten zeigen wie das Schwingungsmuster des einlagigen Systems. Ist das einlagige Schwingmuster gerade (ungerade), so ist es daher zielführend für die äußeren Lagenpaare die Basisvektoren gemäß dem Schema aus Abbildung 5.4(b) [5.4(a)] zu wählen, sodass sie das gleiche Verhalten wie die mittlere Lagen zeigen. Unter der Voraussetzung einer solchen Basiswahl beschreiben Vektoren mit $\kappa = +1$ ($\kappa = -1$) Schwingungsmuster mit dem gleichen (vertauschten) Verhalten bezüglich der Inversion wie das zugrundeliegende ein-

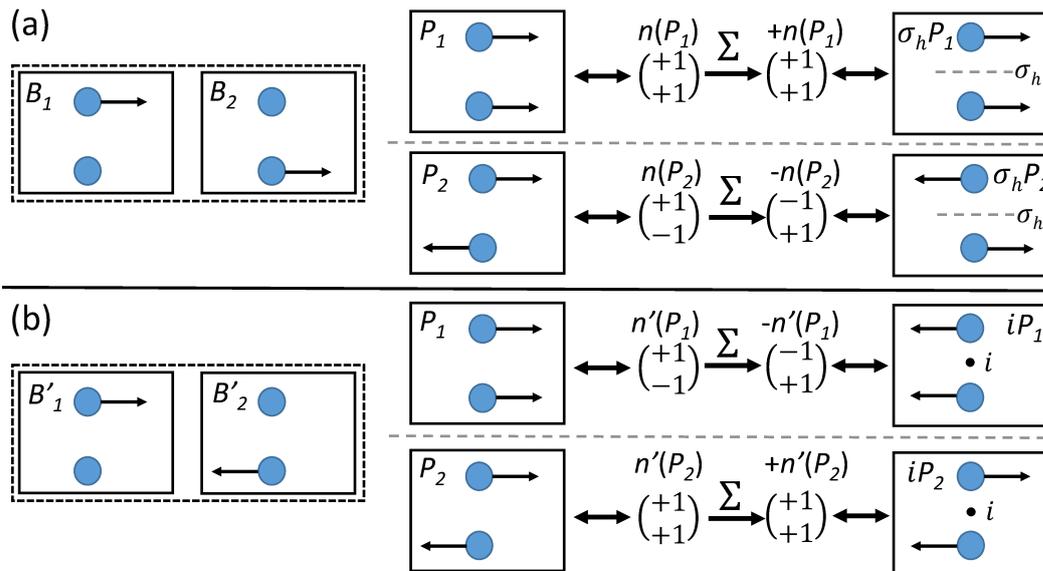


Abbildung 5.4: Illustration des Effektes der Basiswahl auf die Schwingungsmuster. In (a) und (b) werden zur Umrechnung zwischen Vektor und dem Schwingungsmuster verschiedene Basissätze, bestehend aus dem Schwingungsmustern B_1 und B_2 für (a) und B'_1 und B'_2 für (b), verwendet. Hieraus folgt, dass die identischen Schwingungsmuster P_1 und P_2 in Abhängigkeit von der Basis durch die Vektoren \mathbf{n} und \mathbf{n}' repräsentiert werden. Wird nun der Operator Σ auf die Vektoren angewendet, so unterscheiden sich die resultierenden Vektoren, als auch die mit der jeweiligen Basis konstruierten Schwingungsmuster. Dies hat zur Folge, dass die Anwendung von Σ bei (a) die Spiegelung des Schwingungsmusters an der horizontalen Ebene und bei (b) die Inversion des Schwingungsmusters bewirkt. Abbildung entnommen aus [81].

lagige Schwingungsmuster. Die Anzahl der Vektoren $\mathbf{n}^{(i)}$, die den Eigenwert $\kappa = +1$ ($\kappa = -1$) aufweisen, ist ausschließlich von der Lagenzahl abhängig, wie im Folgenden gezeigt:

Es sei die Menge \mathbf{G} durch $c = \lceil \frac{N}{2} \rceil$ N -dimensionale Vektoren $\mathbf{g}^{(i)} \in \mathfrak{R}^N$ mit $i = \{x \in \mathbb{N} | 0 < x \leq c\}$ und dem Wert der j -ten Komponente $g_j^{(i)}$ von $\mathbf{g}^{(i)}$ als $g_j^{(i)} = \delta_{i,j} + \delta_{i,N+1-j}$ definiert. Alle Elemente von \mathbf{G} sind orthogonal und Eigenvektoren von Σ zu dem Eigenwert $\kappa = +1$ und bilden die Basis eines c -dimensionalen Unterraumes von \mathfrak{R}^N . Weiterhin sei die Menge \mathbf{U} durch $f = \lfloor \frac{N}{2} \rfloor$ N -dimensionale Vektoren $\mathbf{u}^{(k)} \in \mathfrak{R}^N$ mit $k = \{x \in \mathbb{N} | 0 < x \leq f\}$ und den Wert der j -ten Komponente $u_j^{(k)}$ von $\mathbf{u}^{(k)}$ als $u_j^{(k)} = \delta_{k,j} - \delta_{k,N+1-j}$ definiert. Wie die Elemente von \mathbf{G} sind auch die Elemente von \mathbf{U} orthogonal und Eigenvektoren von Σ allerdings zu den Eigenwert $\kappa = -1$ und bilden die Basis eines f -dimensionalen Unterraums V_u des \mathfrak{R}^N . Da alle Elemente von \mathbf{G} und \mathbf{U} zueinander orthogonal sind, folgt, dass auch die Unterräume V_g und V_u zueinander orthogonal sind. Da die Summe ihrer Dimensionen c und f genau N entspricht, gilt $V_g \times V_u = \mathfrak{R}^N$. Hieraus folgt, dass die Normalmoden des Systems zwangsläufig immer in einem der Unterräume enthalten sein müssen. Alle Normalmoden mit $\kappa = +1$ (-1) sind offensichtlich in V_g (V_u) enthalten. Da alle Normalmoden weiterhin eine Basis des \mathfrak{R}^N bilden, müssen die Normalmoden mit $\kappa = +1$ (-1) den jeweiligen Unterraum aufspannen. Die Anzahl der Normalmoden mit $\kappa = +1$ (-1) ist daher unveränderlich und entspricht $\lceil \frac{N}{2} \rceil$ ($\lfloor \frac{N}{2} \rfloor$).

Es existieren demnach immer $\lceil \frac{N}{2} \rceil$ Schwingungsmoden, deren Vektor den Eigenwert $\kappa = +1$ und $\lfloor \frac{N}{2} \rfloor$ Schwingungsmoden, deren Vektor den Eigenwert $\kappa = -1$ hat. Die Symmetrien der Normalmoden können nun einfach bestimmt werden. Die Normalmoden des N -lagigen Systems zeigen unter allen reihenfolgeerhaltenden Symmetrieoperationen das gleiche Verhalten wie die zugrundeliegende Normalmode des einlagigen Systems. Zunächst wird daher die reduzierte Repräsentation des Schwingungsmusters des einlagigen Systems in der reihenfolgeerhaltenden Untergruppe des N -lagigen Systems bestimmt. Da die Punktgruppe des N -lagigen Systems sich durch das direkte Produkt der reihenfolgeerhaltenden Untergruppe mit C_i berechnen lässt, hat diese zwei Repräsentationen, welche das gleiche Verhalten wie das einlagige System unter den reihenfolgeerhaltenden und entgegengesetztes Verhalten unter den reihen-

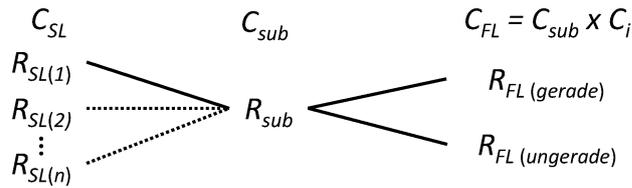


Abbildung 5.5: Korrelation der Repräsentation der Normalmoden zwischen der Punktgruppe des einlagigen Systems (C_{SL}), der Punktgruppe des mehrlagigen Systems (C_{FL}) und der reihenfolgeerhaltenden Untergruppe des mehrlagigen Systems (C_{sub}). Mehrere Normalmoden des einlagigen Systems können der selben Repräsentation in C_{sub} entsprechen, wie durch die gepunkteten Linien angedeutet. Im Gegensatz dazu entsprechen immer genau zwei Repräsentationen von C_{FL} , von der eine gerade und die andere ungerade ist, genau einer Repräsentation in C_{sub} . Abbildung entnommen aus [81].

folgevertauschenden Symmetrieoperationen zeigen, siehe Abbildung 5.5. Dies sind die zwei möglichen Repräsentationen der Symmetrie der Normalmoden des N -lagigen Systems, welche aus der zugrundeliegenden Normalmode des einlagigen Systems folgen. Basierend auf der Lagenzahl, dem Wissen wie viele Vektoren dementsprechend den Eigenwert $\kappa = +1$ bzw. $\kappa = -1$ haben und – bei ungeraden Lagenzahlen – der Symmetrie des zugrundeliegenden einlagigen Schwingungsmusters, sind nun die Anzahl und Symmetrien der Normalmoden des N -lagigen Systems leicht zu bestimmen. Hierbei ist besonders hervorzuheben, dass die vorgestellte Herleitung nicht nur die irreduzible Repräsentation der Normalmoden des mehrlagigen Systems liefern kann, sondern auch ersichtlich bleibt, welche Normalmoden aus einer spezifischen Normalmode des einlagigen Systems resultieren und demnach bezüglich ihrer Energie nahezu entartet sind.

5.3 Herleitung der Schwingungsmoden anhand von Beispielen

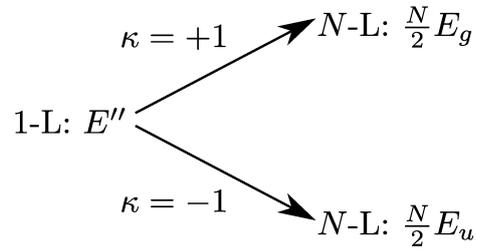
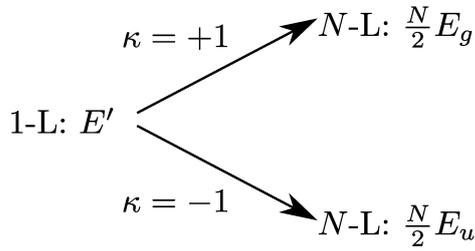
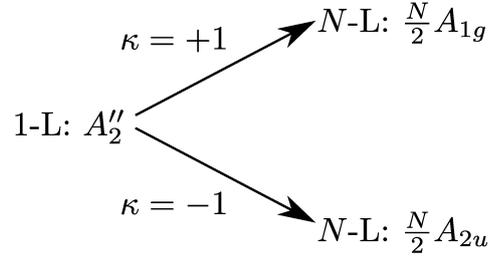
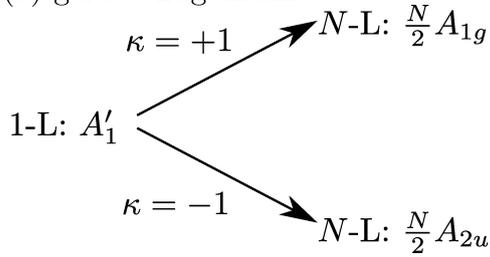
Im Folgenden wird die Herleitung der Anzahl und der Symmetrien der Normalmoden für N -lagiges MoS_2 , Graphen und bP mit Hilfe der im vorherigen Abschnitt vorgestellten Methode demonstriert.

5.3.1 Schwingungsmoden von N -lagigem MoS_2

Möchte man die Schwingungsmoden von mehrlagigem MoS_2 herleiten, so muss aufgrund der unterschiedlichen Punktgruppen zwischen geraden (D_{3d}) und ungeraden (D_{3h}) Lagenzahlen unterschieden werden. Die reihenfolgeerhaltende Untergruppe der Punktgruppe ist für D_{3d} als auch für D_{3h} jeweils C_{3v} . Die Bestimmung der reduzierten Repräsentationen der Normalmoden des einlagigen Systems in der reihenfolgeerhaltenden Untergruppe der Punktgruppe des mehrlagigen Systems kann daher unabhängig von der Lagenzahl erfolgen; diese sind E für E' und E'' und A_1 für A'_1 und A''_2 . Im Falle von geraden Lagenzahlen wird nun mit Hilfe von Tabelle 5.1 bestimmt, welche Punktgruppe durch das direkte Produkt mit der reihenfolgeerhaltenden Untergruppe C_{3v} die Punktgruppe von mehrlagigem MoS_2 mit einer geraden Lagenzahl (D_{3d}) ergibt; diese Punktgruppe ist C_i . Gemäß den Rechenregeln für das direkte Produkt zwischen C_{3v} und C_i resultieren aus der E (A_1) Repräsentation von C_{3v} die Repräsentationen E_g und E_u (A_{1g} und A_{2u}) von D_{3d} . Diese sind die möglichen Symmetrien der Normalmoden. Da bei geraden Lagenzahlen jeweils $\frac{N}{2}$ Normalmoden durch einen Vektor mit $\kappa = +1$ bzw. $\kappa = -1$ beschrieben werden, folgen aus jeder E' und E'' (A'_1 und A''_2) Normalmode des einlagigen Systems $\frac{N}{2} \cdot E_g$ und $\frac{N}{2} \cdot E_u$ ($\frac{N}{2} \cdot A_{1g}$ und $\frac{N}{2} \cdot A_{2u}$) Normalmoden im N -lagigen System, siehe Abbildung 5.6(a).

Analog wird für mehrlagiges MoS_2 mit ungerader Lagenzahl vorgegangen. Die Punktgruppe des N -lagigen Systems D_{3h} bildet sich nach Tabelle 5.1 durch das direkte Produkt von C_{3v} mit C_{1h} . Aus der E (A_1) Repräsentation von C_{3v} resultieren nun die Repräsentationen E_g und E_u (A_{1g} und A_{2u}) von D_{3h} als die möglichen Repräsentation der Normalmoden. Bei der Anzahl der Normalmoden ist zu beachten, dass für $\kappa = +1$ das Verhalten der Normalmode des einlagigen Systems gegenüber der horizontalen Spiegelebene erhalten bleibt, wohingegen es für ($\kappa = -1$) vertauscht ist. So folgt aus einer E' Normalmode des einlagigen Systems $\frac{N+1}{2} \cdot E'$ und $\frac{N-1}{2} \cdot E''$ Normalmoden beim mehrlagigen System, während aus einer E'' Mode $\frac{N+1}{2} \cdot E''$ und $\frac{N-1}{2} \cdot E'$ Normalmoden folgen, siehe Abbildung 5.6(b). In Tabelle 5.2 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Für alle Materialien mit identischer Struktur, wie z. B. den TMDCs, ist ein abgesehen von den Frequenzen analoges Ergebnis zu erwarten.

(a) gerade Lagenzahl:



(b) ungerade Lagenzahl:

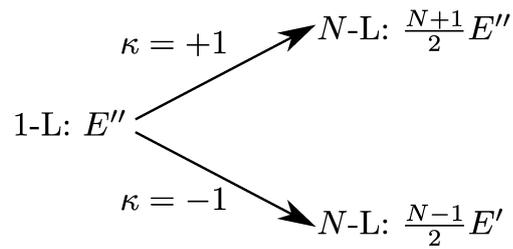
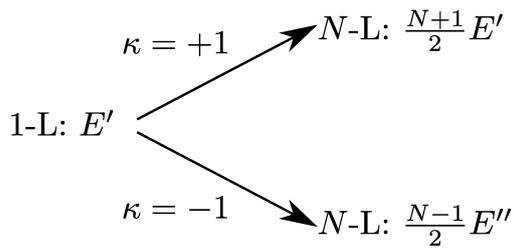
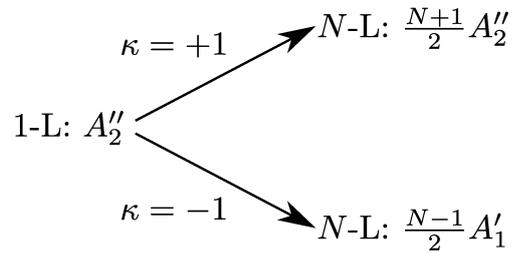
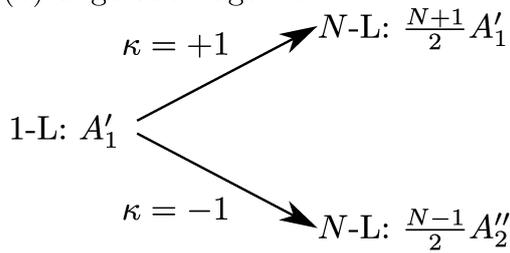


Abbildung 5.6: Aufspaltung der Repräsentation der Normalmoden von mehrlagigem MoS_2 ($N\text{-L}$) in Abhängigkeit der Repräsentation der zugrundeliegenden Normalmode des einlagigen Systems (1-L). (a) Für gerade Lagenzahlen. (b) Für ungerade Lagenzahlen.

MoS ₂	D_{3h}		D_{3d}	D_{3h}	D_{6h}
ω_0 (cm ⁻¹)	$N=1$	κ	N even	N odd	bulk
0-55	A_2''	+1	$\frac{N}{2} \cdot \mathbf{A}_{1g}$	$\frac{N+1}{2} \cdot A_2''$	B_{2g}
	-	-1	$\frac{N}{2} \cdot A_{2u}$	$\frac{N-1}{2} \cdot \mathbf{A}'_1$	A_{2u}
0-35	\mathbf{E}'	+1	$\frac{N}{2} \cdot \mathbf{E}_g$	$\frac{N+1}{2} \cdot \mathbf{E}'$	\mathbf{E}_{2g}
	-	-1	$\frac{N}{2} \cdot E_u$	$\frac{N-1}{2} \cdot E''$	E_{2u}
285-287	E''	+1	$\frac{N}{2} \cdot \mathbf{E}_g(\star)$	$\frac{N+1}{2} \cdot E''$	E_{1g}
	-	-1	$\frac{N}{2} \cdot E_u$	$\frac{N-1}{2} \cdot \mathbf{E}'(\star)$	E_{1u}
382-385	\mathbf{E}'	+1	$\frac{N}{2} \cdot \mathbf{E}_g$	$\frac{N+1}{2} \cdot \mathbf{E}'$	\mathbf{E}_{2g}
	-	-1	$\frac{N}{2} \cdot E_u$	$\frac{N-1}{2} \cdot E''$	E_{2u}
402-409	\mathbf{A}'_1	+1	$\frac{N}{2} \cdot \mathbf{A}_{1g}$	$\frac{N+1}{2} \cdot \mathbf{A}'_1$	\mathbf{A}_{1g}
	-	-1	$\frac{N}{2} \cdot A_{2u}$	$\frac{N-1}{2} \cdot A_2''$	B_{1u}
470-471	A_2''	+1	$\frac{N}{2} \cdot \mathbf{A}_{1g}(\star)$	$\frac{N+1}{2} \cdot A_2''$	B_{2g}
	-	-1	$\frac{N}{2} \cdot A_{2u}$	$\frac{N-1}{2} \cdot \mathbf{A}'_1(\star)$	A_{2u}

Tabelle 5.2: Anzahl, Symmetrie und typische Wellenzahl (ω_0) der Γ -Punkt Phononen von zweidimensionalen MoS₂ Kristallen in Abhängigkeit der Lagenzahl N als auch des Volumenmaterials. Durch fette Buchstaben gekennzeichnete Normalmoden sind in Rückstreuengeometrien, bei denen der Polarisationsvektor der einfallenden Strahlung parallel zur Kristallebene verläuft, Raman-aktiv. Normalmoden, die nur für höhere Anregungsenergie im Raman-Spektrum beobachtet werden können, siehe Kapitel 6, sind durch Sternchen (\star) gekennzeichnet. Tabelle entnommen aus [81].

Graphen	D_{6h}		D_{3d}	D_{3h}	D_{6h}
ω_0 (cm ⁻¹)	$N=1$	κ	N even	N odd ($N > 1$)	bulk
0-127	A_{2u}	+1	$\frac{N}{2} \cdot \mathbf{A}_{1g}$	$\frac{N+1}{2} \cdot A_2''$	B_{2g}
	-	-1	$\frac{N}{2} \cdot A_{2u}$	$\frac{N-1}{2} \cdot \mathbf{A}'_1$	A_{2u}
0-42	E_{1u}	+1	$\frac{N}{2} \cdot \mathbf{E}_g$	$\frac{N+1}{2} \cdot \mathbf{E}'$	\mathbf{E}_{2g}
	-	-1	$\frac{N}{2} \cdot E_u$	$\frac{N-1}{2} \cdot E''$	E_{1u}
868	B_{2g}	+1	$\frac{N}{2} \cdot \mathbf{A}_{1g}$	$\frac{N+1}{2} \cdot A_2''$	B_{2g}
	-	-1	$\frac{N}{2} \cdot A_{2u}$	$\frac{N-1}{2} \cdot \mathbf{A}'_1$	A_{2u}
1582	\mathbf{E}_{2g}	+1	$\frac{N}{2} \cdot \mathbf{E}_g$	$\frac{N+1}{2} \cdot \mathbf{E}'$	\mathbf{E}_{2g}
	-	-1	$\frac{N}{2} \cdot E_u$	$\frac{N-1}{2} \cdot E''$	E_{1u}

Tabelle 5.3: Anzahl, Symmetrie und typische Wellenzahl (ω_0) der Γ -Punkt Phononen von Graphen in Abhängigkeit der Lagenzahl N als auch des Volumenmaterials. Durch fette Buchstaben gekennzeichnete Normalmoden sind in Rückstreugeometrien, bei denen der Polarisationsvektor der einfallenden Strahlung parallel zur Kristallebene verläuft, Raman-aktiv. Tabelle entnommen aus [81].

5.3.2 Schwingungsmoden von N -lagigem Graphen

Die Punktgruppe von einlagigem Graphen ist D_{6h} und somit identisch zu der von Graphit. Für zweidimensionales Graphen mit mehr als einer Lage ist die Punktgruppe D_{3d} , sofern die Lagenzahl gerade ist und D_{3h} im Falle von ungeraden Lagenzahlen [85]. Dieses Verhalten ist vergleichbar zu MoS₂. Die reihenfolgeerhaltende Untergruppe ist unabhängig von der Lagenzahl abermals C_{3v} . Da die Elementarzelle von einlagigem Graphen zwei Atome enthält, ergeben sich sechs Normalschwingungen mit A_{2u} , B_{2g} , E_{1u} und E_{2g} Symmetrie. Die reduzierte Repräsentation in C_{3v} der A_{2u} und der B_{2g} Normalschwingungen ist A_1 , wohingegen die der E_{1u} und der E_{2g} Normalschwingungen E ist. Die möglichen Symmetrien der Normalmoden von mehrlagigem Graphen entsprechen somit jenen von mehrlagigem MoS₂ und sind in Tabelle 5.3 aufgeführt.

5.3.3 Schwingungsmoden von N -lagigem bP

Folgende Betrachtung wurde in der Veröffentlichung *Fundamental Insights into the Degradation and Stabilization of Thin Layer Black Phosphorus* in dem Journal of the American Chemical Society veröffentlicht, siehe [82]. Das Element Phosphor kann in einer als schwarzen Phosphor (bP) bezeichneten Modifikation auftreten, welches in nicht kovalent gebundenen Lagen strukturiert ist. Zweidimensionale Kristalle aus bP stellen, ebenso wie zweidimensionale TMDCs, ein Materialsystem dar, welches Gegenstand aktueller Forschung ist [86]. Die Punktgruppe von AA und AB gestapelten bP ist unabhängig von der Lagenzahl D_{2h} [87]. Da D_{2h} drei Achsen aufweist, welche sich bezüglich der zu ihnen relativen Symmetrieeoperationen der Punktgruppe nicht unterscheiden, kann demnach auch die Elementarzelle von bP auf sechs unterschiedliche, gleichberechtigte Arten im Raum orientiert werden. Im folgenden Absatz wird von einer zu der in Referenz [87] identischen Orientierung ausgegangen, bei der die z -Achse mit der Normalen der Kristallebenen übereinstimmt. Sollte eine davon abweichende Orientierung betrachtet werden, so verändern sich analog zur Vertauschung der Achsen auch die Repräsentationen der Normalmoden. Da die Symmetrien der Normalmoden ausschlaggebend für die Raman-Tensoren sind, muss die Streugeometrie unbedingt im durch die Orientierung der Elementarzelle vorgegebenen Koordinatensystem betrachtet werden. Die folgende Herleitung der Normalmoden von mehrlagigem bP beruhen auf DFT-Rechnungen der Normalmoden von einlagigem bP, zweilagigem bP (AB) und dem Volumenmaterial (AB), welche von Dr. Roland Gillen, TU Berlin, durchgeführt wurden. Die Elementarzelle von einlagigem bP umfasst, ebenso wie die des Volumenmaterials, 4 Atome, woraus sich 12 Normalmoden ergeben. Die irreduziblen Repräsentationen der Normalmoden am Γ -Punkt sind $\Gamma_{1L}^{\text{bP}} = 2A_g \oplus 2B_{1u} \oplus B_{1g} \oplus A_u \oplus 2B_{2g} \oplus 2B_{3u} \oplus B_{3g} \oplus B_{2u}$. Die reihenfolgeerhaltende Untergruppe von D_{2h} , der Punktgruppe einlagigen bPs, ist C_{2v} . Die reduzierte Repräsentation in C_{2v} der Repräsentation von D_{2h} sind wie folgend: A_1 für A_g und B_{1u} , A_2 für B_{1g} und A_u , B_1 für B_{2g} und B_{3u} und B_2 für B_{3g} und B_{2u} . Die Punktgruppe von mehrlagigen bPs ist abermals D_{2h} , die sich durch das direkte Produkt von C_{2v} mit C_i oder C_{1h} bilden lässt. Infolgedessen ergeben sich aus jeder Normalmode von einlagigem bP $\lceil \frac{N}{2} \rceil$ Normalmoden gleicher Symmetrie und $\lfloor \frac{N}{2} \rfloor$ Normalmoden der Symmetrie, welche der gleichen

reduzierten Repräsentation in C_{2v} zugeordnet wird, die jeweils gegenteiliges Verhalten unter Inversion bzw. horizontaler Spiegelung zeigen. Wenn z. B. die zugrundeliegende Normalmode B_{1u} ist, treten im N -lagigen System $\lceil \frac{N}{2} \rceil$ B_{1u} -Normalmoden und $\lfloor \frac{N}{2} \rfloor$ A_{1g} -Normalmoden auf. In Tabelle 5.4 sind alle Normalmoden von N -lagigem bP aufgelistet. Es zeigt sich, dass für mehrlagiges bP, abgesehen von den niederfrequenten Normalmoden, drei weitere, bei einlagigem bP und dem Volumenmaterial nicht auftretende, Raman-Linien bei $171,8 \text{ cm}^{-1}$, $426,6 \text{ cm}^{-1}$ und $475,5 \text{ cm}^{-1}$ zu erwarten sind, wobei die beiden letzteren auch in Rückstreugeometrie beobachtbar sein sollten.

5.4 Zusammenfassung und Diskussion

Jede Normalmode (auch die akustischen) des einlagigen Systems führt zu N Normalmoden des N -lagigen Systems, die unter Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen den Lagen zunächst bezüglich ihrer Energie entartet sind. Unter Berücksichtigung der Wechselwirkung ist eine leichte Aufhebung der Entartung zu erwarten, die sich jedoch nur auf die Energien nicht jedoch auf die Symmetrien und Anzahl der Normalmoden auswirkt. Sofern die Kristallstruktur des N -lagigen Systems ein Inversionszentrum (oder eine horizontale Spiegelebene) aufweist, folgen aus jeder Normalmode des einlagigen Systems grundsätzlich immer mindestens eine gerade und eine ungerade Normalmode des N -lagigen Systems (für $N > 1$). Die Anzahl der jeweils geraden bzw. ungeraden Normalmoden wird nur durch die Lagenzahl und – sofern das einlagige System ein Inversionszentrum (oder eine horizontale Spiegelebene) aufweist – dem Verhalten der zugrundeliegenden Normalmode unter Inversion (bzw. horizontaler Spiegelung) bestimmt. Die Herleitung der Normalmoden von N -lagigen Systemen aus denen des einlagigen Systems mittels Gruppentheorie wurde im vorliegenden Kapitel im Detail beschrieben und an Beispielen demonstriert. Die beschriebene Methode erfasst hierbei alle möglichen Normalmoden von mehrlagigen Systemen; insbesondere sei darauf hingewiesen, dass auch die sogenannten *low-frequency modes*, die aus den akustischen Normalmoden folgen, auch berücksichtigt werden [84, 88, 89]. Vergleicht man die Raman-Spektren von einlagigen und mehrlagigen zweidimensionalen Kristallen als auch des Volumenmaterials, so kann dies zunächst zur Beobachtung

$N = 1$	ω_0 (1-L)	$N > 1$	ω_0 (N-L)	$N \rightarrow \infty$	ω_0 (bulk)
B_{3u}	0,0	$\left[\frac{N}{2}\right] B_{3u}$	0,0	B_{3u}	0,0
-	-	$\left[\frac{N}{2}\right] B_{2g}(\star)$	16,2	-	-
B_{2u}	0,0	$\left[\frac{N}{2}\right] B_{2u}$	0,0	B_{2u}	0,0
-	-	$\left[\frac{N}{2}\right] B_{3g}(\star)$	41,7	-	-
B_{1u}	0,0	$\left[\frac{N}{2}\right] B_{1u}$	0,0	B_{1u}	0,0
-	-	$\left[\frac{N}{2}\right] \mathbf{A}_g(\star)$	71,5	-	-
B_{3u}	154,2	$\left[\frac{N}{2}\right] B_{3u}$	151,0	B_{3u}	149,8
-	-	$\left[\frac{N}{2}\right] B_{2g}(\star)$	171,8	-	-
B_{3g}	198,7	$\left[\frac{N}{2}\right] B_{3g}$	197,9	B_{3g}	196,5
-	-	$\left[\frac{N}{2}\right] B_{2u}$	196,7	-	-
B_{2g}	238,2	$\left[\frac{N}{2}\right] B_{2g}$	236,7	B_{2g}	235,0
-	-	$\left[\frac{N}{2}\right] B_{3u}$	231,6	-	-
\mathbf{A}_g	352,8	$\left[\frac{N}{2}\right] \mathbf{A}_g$	352,9	\mathbf{A}_g	355,0
-	-	$\left[\frac{N}{2}\right] B_{1u}$	352,6	-	-
A_u	429,3	$\left[\frac{N}{2}\right] A_u$	419,7	A_u	426,1
-	-	$\left[\frac{N}{2}\right] \mathbf{B}_{1g}(\star)$	426,6	-	-
B_{2g}	430,1	$\left[\frac{N}{2}\right] B_{2g}$	430,4	B_{2g}	423,2
-	-	$\left[\frac{N}{2}\right] B_{3u}$	427,7	-	-
\mathbf{B}_{1g}	434,5	$\left[\frac{N}{2}\right] \mathbf{B}_{1g}$	433,5	\mathbf{B}_{1g}	434,9
-	-	$\left[\frac{N}{2}\right] A_u$	435,1	-	-
\mathbf{A}_g	462,4	$\left[\frac{N}{2}\right] \mathbf{A}_g$	459,9	\mathbf{A}_g	459,8
-	-	$\left[\frac{N}{2}\right] B_{1u}$	460,5	-	-
B_{1u}	475,3	$\left[\frac{N}{2}\right] B_{1u}$	474,9	B_{1u}	472,6
-	-	$\left[\frac{N}{2}\right] \mathbf{A}_g(\star)$	475,5	-	-

Tabelle 5.4: Anzahl und Symmetrie der Γ -Punkt Phononen von AA und AB gestapelten schwarzen Phosphor in Abhängigkeit der Lagenzahl N als auch des Volumenmaterials. Die typischen Wellenzahlen (ω_0) basieren auf DFT-Rechnungen von Dr. Roland Gillen, TU Berlin. Durch fette Buchstaben gekennzeichnete Normalmoden sind in Rückstreugeometrien, bei denen der Polarisationsvektor der einfallenden Strahlung parallel zur Kristallebene verläuft, Raman-aktiv. Sternchen (\star) kennzeichnen Raman-aktive Schwingungsmoden, welche nur in mehrlagigem bP auftreten.

einer *pseudo*-Raman-Aktivierung von ungeraden und somit Raman-inaktiven Normalmoden im mehrlagigen System führen, sofern man nur Symmetrien der Normalmoden des einlagigen Systems oder des Volumenmaterials berücksichtigt. Betrachtet man die Normalmoden des mehrlagigen Systems, wird jedoch sofort ersichtlich, dass in solchen Fällen die Raman-Streuung i. d. R. nicht von den ungeraden Raman-inaktiven Normalmoden stammt, sondern von den regulär Raman-aktiven geraden Normalmoden gleicher Energie. Zum Verständnis der Raman-Streuung von mehrlagigen zweidimensionalen Kristallen ist demnach unbedingt die Berücksichtigung aller auftretenden Normalmoden – in einer Form, wie sie z. B. in diesem Kapitel hergeleitet werden – nötig.

Kapitel 6

Resonante Raman-Spektroskopie von Molybdändisulfid

Das folgende Kapitel über resonante Raman-Spektroskopie von MoS_2 basiert auf Auszügen aus der Veröffentlichung *Interlayer resonant Raman modes in few-layer MoS_2* in Physical Review B 91, siehe [81], als auch Teilen der Veröffentlichung *Splitting of monolayer out-of-plane A'_1 Raman mode in few-layer WS_2* in Physical Review B 91, siehe [90]. Außerdem werden experimentelle Daten gezeigt, die zuvor in *Resonant Raman profiles and μ -photoluminescence of atomically thin layers of molybdenum disulfide* in Physica Status Solidi (B), siehe [91], veröffentlicht wurden.

Das Kapitel ist wie folgend strukturiert: Zunächst werden die Auswahlregeln¹ der Raman-Streuung von einlagigem und mehrlagigem MoS_2 und dem Volumenmaterial betrachtet. Im Anschluss werden Raman-Messungen und Raman-Resonanzprofile (RRPs) von MoS_2 -Proben unterschiedlicher Lagenzahlen, freistehend und auf Si/SiO₂-Substrat, gezeigt. In den Messungen aller mehrlagigen MoS_2 -Proben werden die bei 286 cm^{-1} und 471 cm^{-1} erwarteten Raman-Linien nicht beobachtet, wenn die Anregungsenergie kleiner $2,4\text{ eV}$ ist. Bei größeren Anregungsenergien hingegen, können diese beiden Raman-Linien sogar die Raman-Linien bei 383 cm^{-1} und 407 cm^{-1} an Intensität übertreffen. Diese Beobachtungen können erklärt werden, wenn die Betrachtung der Auswahlregel der Raman-Streuung um die Berücksichtigung des Einflusses

¹Im Kontext dieser Arbeit wird unter den Auswahlregeln der Raman-Streuung die Beobachtbarkeit dieser in Abhängigkeit der Streugeometrie verstanden, siehe Abschnitt 2.3.

ses der räumlichen Ausdehnung der elektronischen Wellenfunktionen, welche beim Raman-Prozess angeregt werden ergänzt wird [81]. Berechnungen der Wellenfunktionen bzw. der Exzitonen von MoS₂ zeigen, dass die Ausdehnung dieser Zustände nahe des K-Punktes auch bei mehrlagigem MoS₂ sich jeweils auf eine Lage beschränkt [41]. Infolgedessen verhält sich N -lagiges MoS₂ bei kleinen Anregungsenergien nicht wie ein mehrlagiges System, sondern wie die Superposition von N unabhängigen einlagigen Systemen, was das Fehlen der Raman-Linien bei 286 cm⁻¹ und 471 cm⁻¹ erklärt. Zum Abschluss des Kapitels erfolgt eine Diskussion der Ergebnisse.

6.1 Auswahlregel der Raman-Streuung von MoS₂

Für zweidimensionale Kristalle sind, abgesehen von Suspensionen [55], aufgrund der typischerweise sehr geringen lateralen Ausmessungen und der Notwendigkeit eines Substrates i. d. R. nur Raman-Messungen in Rückstreugeometrien zu realisieren, bei denen der Polarisationsvektor der einfallenden und detektierten Strahlung parallel zur Kristallebene verläuft. Dies entspricht der experimentellen Situation aller in dieser Arbeit behandelten Messungen. Daher fokussiert sich die folgende Betrachtung auf eben solche Streugeometrien. Zur Auswertung, welche Normalmoden unter einer bestimmten Streugeometrie beobachtbar sind, wurde die Formel $I_n \propto |\mathbf{e}_s \mathcal{R}_n \mathbf{e}_i|^2$ angewendet, siehe Abschnitt 2.3. Zur besseren Übersicht wird im Folgenden nicht auf den Einfluss der Lagenzahl auf die Raman-Verschiebung eingegangen [8]; Angaben der Raman-Verschiebung beziehen sich stattdessen auf übliche experimentell ermittelte Werte und haben benennenden Charakter.

6.1.1 Ungerade Lagenzahlen

Die Punktgruppe von MoS₂ mit ungerader Lagenzahl ist D_{3h} . In D_{3h} sind generell nur Normalmoden mit A'_1 -, A'_2 -, E'' - und E' -Symmetrie Raman-aktiv, die dazugehörigen Raman-Tensoren \mathcal{R} in Matrizendarstellung sind [51]:

$$\mathcal{R}(A'_1) = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}, \mathcal{R}(A'_2) = \begin{bmatrix} 0 & c & 0 \\ -c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

$$\mathcal{R}(E'') = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix}; \begin{bmatrix} 0 & 0 & -d \\ 0 & 0 & 0 \\ -e & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

$$\mathcal{R}(E') = \begin{bmatrix} 0 & f & 0 \\ f & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}; \begin{bmatrix} f & 0 & 0 \\ 0 & -f & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

In MoS₂ mit ungerader Lagenzahl treten keine Normalmoden mit A'_2 -Symmetrie auf. Weiterhin sind die Normalmoden mit E'' -Symmetrie nicht in Streugeometrien zu beobachten, bei denen die Polarisationsvektoren der einfallenden und detektierten Strahlung parallel zur Kristallebene verlaufen. Die Normalmoden mit A'_1 -Symmetrie erfordern zur Beobachtung Streugeometrien, bei denen der Polarisationsvektor der einfallenden Strahlung zumindest einen Anteil hat, der parallel zum Polarisationsvektor der detektierten Strahlung verläuft. Geeignete Streugeometrien sind demnach z. B. (\mathbf{x}, \mathbf{x}) und (\mathbf{y}, \mathbf{y}) . Nicht beobachtbar sind die Normalmoden mit A'_1 -Symmetrie z. B. in (\mathbf{x}, \mathbf{y}) . Die Normalmoden mit E' -Symmetrie erfordern hingegen, dass der Polarisationsvektor der einfallenden Strahlung gerade nicht parallel zum Polarisationsvektor der detektierten Strahlung verläuft. Eine geeignete Streugeometrie zur Beobachtung der Normalmoden mit E' -Symmetrie ist z. B. (\mathbf{x}, \mathbf{y}) , wohingegen sie in (\mathbf{x}, \mathbf{x}) oder (\mathbf{y}, \mathbf{y}) nicht beobachtbar sind. Dies kann genutzt werden, um über polarisationsabhängige Messungen die Symmetrien der Normalmoden zu bestimmen. Sofern die Detektion nicht polarisationssensitiv erfolgt, sind die Normalmoden mit A'_1 - und E' -Symmetrie immer beobachtbar, wobei die Ausrichtung des Polarisationsvektors der Anregung relativ zu den Kristallachsen keinen Einfluss auf die Raman-Intensität hat. Die Orientierung der Probe bei der Messung sollte daher im Experiment von geringer Bedeutung sein, sofern die Detektion nicht stark polarisationssensitiv ist.

Nutzt man die Ergebnisse aus Tabelle 5.2 und vernachlässigt die niederenergetischen, sogenannten *low frequency-modes*, die aus den akustischen Phononen folgen, so sind für einlagiges MoS₂ in Rückstreugeometrien zwei messbare Raman-Linien zu erwarten; eine A'_1 -Mode bei 383 cm⁻¹ und eine E' -Mode bei 407 cm⁻¹. Für mehrlagiges MoS₂ sind diese zwei Raman-Linien ebenso zu erwarten. Jedoch können sie in diesem Fall jeweils nicht mehr auf eine einzelne

Normalmode zurückgeführt werden, sondern stammen von mehreren, nahezu entarteten Normalmoden. Zusätzlich sind bei mehrlagigem MoS₂ zwei weitere Raman-Linien bei 286 cm⁻¹ durch E' -Normalmoden und bei 471 cm⁻¹ durch A'_1 -Normalmoden zu erwarten.

6.1.2 Gerade Lagenzahlen

In D_{3d} sind Normalmoden mit A_{1g} -, A_{2g} - und E_g -Symmetrie Raman-aktiv, die dazugehörigen Raman-Tensoren \mathcal{R} in Matrixendarstellung sind [51]:

$$\mathcal{R}(A_{1g}) = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}, \mathcal{R}(A_{2g}) = \begin{bmatrix} 0 & c & 0 \\ -c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

$$\mathcal{R}(E_g) = \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & e \\ 0 & f & 0 \end{bmatrix}; \begin{bmatrix} d & 0 & -e \\ 0 & -d & 0 \\ -f & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

In MoS₂ mit gerader Lagenzahl treten keine Normalmoden mit A_{2g} -Symmetrie auf. Es verbleiben als mögliche Raman-aktive Symmetrien A_{1g} und E_g . Der Raman-Tensor von Normalmoden mit A_{1g} -Symmetrie ist identisch zu dem der A'_1 -Symmetrie in D_{3h} ; folglich ergeben sich die gleichen Resultate bezüglich der Streugeometrien, siehe vorheriger Abschnitt. Sofern nur Streugeometrien betrachtet werden, bei denen die Polarisationsvektoren der einfallenden und detektierten Strahlung parallel zur Kristallebene verlaufen, so verhalten sich auch die E_g -Normalmoden identisch zu den E' -Normalmoden von MoS₂ mit ungerader Lagenzahl. Nutzt man die Ergebnisse aus Tabelle 5.2, so ergibt sich für mehrlagiges MoS₂ mit geraden Lagenzahlen ein zu mehrlagigem MoS₂ mit ungeraden Lagenzahlen praktisch identisches Ergebnis. Insgesamt werden vier Raman-Linien erwartet; zwei verursacht durch Normalmoden mit E_g -Symmetrie bei 286 cm⁻¹ und 383 cm⁻¹ und zwei verursacht durch Normalmoden mit A_{1g} -Symmetrie bei 407 cm⁻¹ und 471 cm⁻¹.

6.1.3 Volumenmaterial

Die Punktgruppe von MoS₂ Volumenmaterial ist D_{6h} . In D_{6h} sind nur Normalmoden mit A_{1g} -, A_{2g} -, E_{1g} - und E_{2g} -Symmetrie Raman-aktiv, die dazugehörigen Raman-Tensoren \mathcal{R} in Matrizendarstellung sind [51]:

$$\mathcal{R}(A_{1g}) = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}, \mathcal{R}(A_{2g}) = \begin{bmatrix} 0 & c & 0 \\ -c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

$$\mathcal{R}(E_{1g}) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix}; \begin{bmatrix} 0 & 0 & -d \\ 0 & 0 & 0 \\ -e & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

$$\mathcal{R}(E_{2g}) = \begin{bmatrix} 0 & f & 0 \\ f & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}; \begin{bmatrix} f & 0 & 0 \\ 0 & -f & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Die Punktgruppe D_{3h} (MoS₂ mit ungerader Lagenzahl) ist eine Untergruppe von D_{6h} . Betrachtet man die reduzierten Repräsentationen von D_{6h} in D_{3h} , so sind die jeweils zugeordneten Raman-Tensoren identisch. Man könnte daher vermuten, dass die Auswahlregeln der Raman-Streuung des Volumenmaterials identisch zu denen von mehrlagigem MoS₂ sind. Dies ist allerdings nicht der Fall, da die Schwingungsmuster in D_{6h} anderen Repräsentationen zugeordnet werden. Als Beispiel sei das Schwingungsmuster des zweilagigen Systems bzw. des Volumenmaterials in 5.1(f) betrachtet. In der Punktgruppe des zweilagigen Systems wird diesem Schwingungsmuster die Repräsentation A_{1g} zugeordnet und ist demnach Raman-aktiv. Im Gegensatz dazu enthält die Punktgruppe des Volumenmaterials zusätzlich eine sechszählige Drehachse. Dem gleichen Schwingungsmuster ist daher B_{2g} zuzuordnen, wodurch es beim Volumenmaterial Raman-inaktiv ist. In Rückstreugeometrien, bei denen der Polarisationsvektor der einfallenden und detektierten Strahlung parallel zur Kristallebene verläuft, verbleiben demnach gemäß den Raman-Tensoren nur zwei Raman-Linien beobachtbar; analog zum einlagigen System sind eine A'_1 -Mode bei 383 cm⁻¹ und eine E' -Mode bei 407 cm⁻¹ beobachtbar.

6.1.4 Einfluss der räumlichen Ausdehnung elektronischer Zustände auf die Auswahlregeln

Zum Verständnis der Messungen ist es nötig die Auswirkung der räumlichen Ausdehnung der am Raman-Prozess beteiligten elektronischen Zustände auf die Raman-Auswahlregeln zu beachten, wie im Folgenden erläutert wird.

Üblicherweise liegen den Auswahlregeln bzw. den möglichen Raman-Tensoren die Repräsentationen der Normalmoden in der Punktgruppe der gesamten Kristallstruktur zugrunde. Sofern die elektronischen Zustände, die beim Raman-Prozess durchlaufen werden, keine starke räumliche Lokalisierung aufweisen, ist diese Herangehensweise auch vollkommen problemlos. Sofern allerdings die elektronischen Zustände derartig lokalisiert sind, sodass das in ihnen enthaltene Teilstück des Kristalls eine andere Symmetrie aufweist als der gesamte Kristall, so vertrete ich die Auffassung, dass stattdessen die Punktgruppe des quasi ausgeschnittenen Teilstückes die für die Bestimmung der Raman-Auswahlregeln relevante Größe ist. Die möglichen Auswirkungen der Lokalisierung von elektronischen Zuständen auf einzelne Lagen in einem mehrlagigen zweidimensionalen Kristall ist in Abbildung 6.1 illustriert. Sofern bei der Raman-Streuung auf einzelne Lagen lokalisierte elektronische Zustände angeregt werden, verhält sich der Kristall bezüglich des Raman-Prozesses nicht wie ein N -einlagiges System, sondern wie die Superposition von N quasi unabhängigen Einzellagen. Dies führt zu zwei Effekten: (i) Zunächst ist es möglich das prinzipiell Raman-aktive Normalmoden quasi deaktiviert werden, sofern die Schwingungsmuster der einzelnen Lagen für sich isoliert betrachtet in der Punktgruppe des einlagigen Systems Raman-inaktiv sind, siehe Abbildung 6.1(a). (ii) Prinzipiell Raman-inaktive Normalmoden tragen zur Ramanstreuung bei, sofern das zugrundeliegende Schwingungsmuster des einlagigen Systems Raman-aktiv ist, siehe Abbildung 6.1(b).

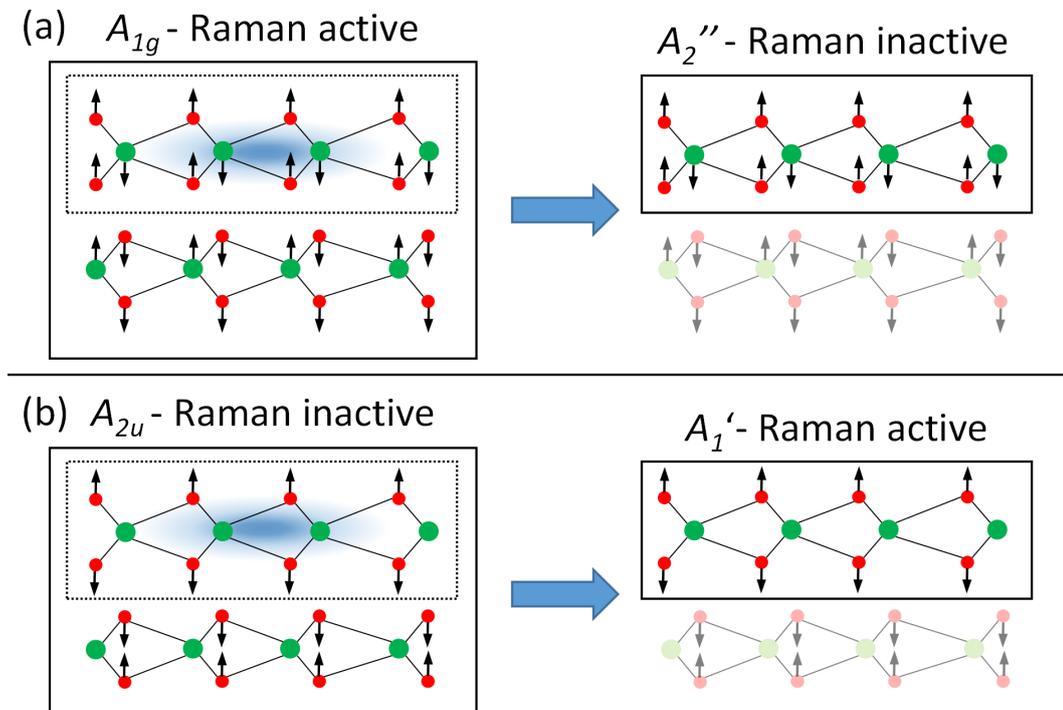


Abbildung 6.1: Auswirkung der räumlichen Ausdehnung auf die Auswahlregeln der Raman-Streuung am Beispiel von zweilagigem MoS₂. (a) Deaktivierung einer prinzipiell Raman-aktiven Normalmode durch Anregung eines lokalisierten Zustandes. Die linke Seite zeigt eine Raman-aktive A_{1g} -Normalmode. Durch das blaue Ellipsoid wird die räumliche Ausdehnung des bei dem Raman-Prozess angeregten elektronischen Zustandes auf eine Lage angedeutet. Das auf der rechten Seite dargestellte *ausgeschnittene* Schwingungsmuster entspricht einer $A_{2''}$ -Normalmode des einlagigen Systems, welche Raman-inaktiv ist. (b) Aktivierung einer prinzipiell Raman-inaktiven Normalmode. In diesem Fall wird aus einer Raman-inaktiven A_{2u} -Normalmode durch Anregung eines lokalisierten Zustandes ein Raman-aktives Schwingungsmuster mit $A_{1'}$ -Symmetrie ausgeschnitten. Abbildung entnommen aus [81].

6.2 Raman-Messungen bei verschiedenen Anregungsenergien

Die im folgenden Abschnitt diskutierten Raman-Messungen wurden an natürlichem MoS₂ auf Si/SiO₂-Substraten als auch an freistehenden MoS₂-Proben, siehe Kapitel 3, durchgeführt. Die Messungen erfolgten an einem Dilor XY und einem Horiba T64000 Spektrometer, siehe 2.4. Zur Anregung wurden ein Farbstofflaser, Kr- und Ar-Ionenlaser als auch ein HeCd-Laser, der speziell für die Durchführungen der Messungen an das Horiba T64000 Spektrometer adaptiert wurde, verwendet. Für die Messung der Raman-Resonanzprofile wurde die Raman-Intensität des MoS₂ auf die Raman-Intensität des Si/SiO₂-Substrates normiert, welche bei den Messungen mit erfasst wurde. Um Verfälschungen der Raman-Resonanzprofile durch Interferenzeffekte mit der SiO₂-Schicht ausschließen zu können, wurden Si/SiO₂-Substrate sowohl mit 50 nm als auch 90 nm SiO₂-Schichtdicke verwendet. Im Falle der freistehenden MoS₂-Proben, wurden die Proben nach der Messung leicht verschoben, um ein Spektrum des Substrates aufzunehmen, welches zur Normierung verwendet wurde. Anschließend erfolgte eine weitere Messung des freistehenden MoS₂, um die Stabilität des Messsystems zu verifizieren.

Abbildung 6.3 zeigt die Raman-Spektren von ein- und zweilagigem MoS₂ gemessen mit einer Anregungsenergie von 2,41 eV. Wie erwartet, siehe Abschnitt 6.1.1, zeigt das einlagige MoS₂ zwei Raman-Linien, eine A_1' -Mode bei 383 cm⁻¹ und eine E' -Mode bei 407 cm⁻¹. Das Spektrum des zweilagigen MoS₂ zeigt zusätzlich zwei niederenergetische, Raman-aktive Moden, die aus den akustischen Phononen des einlagigen Systems hervorgehen. Von den erwarteten vier Raman-Moden, die aus den optischen Phononen des einlagigen Systems hervorgehen, siehe Abschnitt 6.1.2, sind jedoch nur die E_g -Mode bei 383 cm⁻¹ und die A_{1g} -Mode bei 407 cm⁻¹ sichtbar. Die E_g -Mode bei 286 cm⁻¹ und die A_{1g} -Mode bei 471 cm⁻¹ fehlen hingegen. In Abbildung 6.3 sind die Raman-Spektren von ein-, zwei- und dreilagigem MoS₂, gemessen mit 2,7 eV und 3,8 eV, dargestellt. Im Gegensatz zu der Messung mit 2,41 eV, sind in den Raman-Spektren der mehrlagigen MoS₂-Probe alle zu erwartenden Raman-Moden beobachtbar. Weiterhin ist ersichtlich, dass eine große Abhängigkeit der Raman-Intensität von der Anregungsenergie besteht, die sich jedoch für die einzelnen Raman-

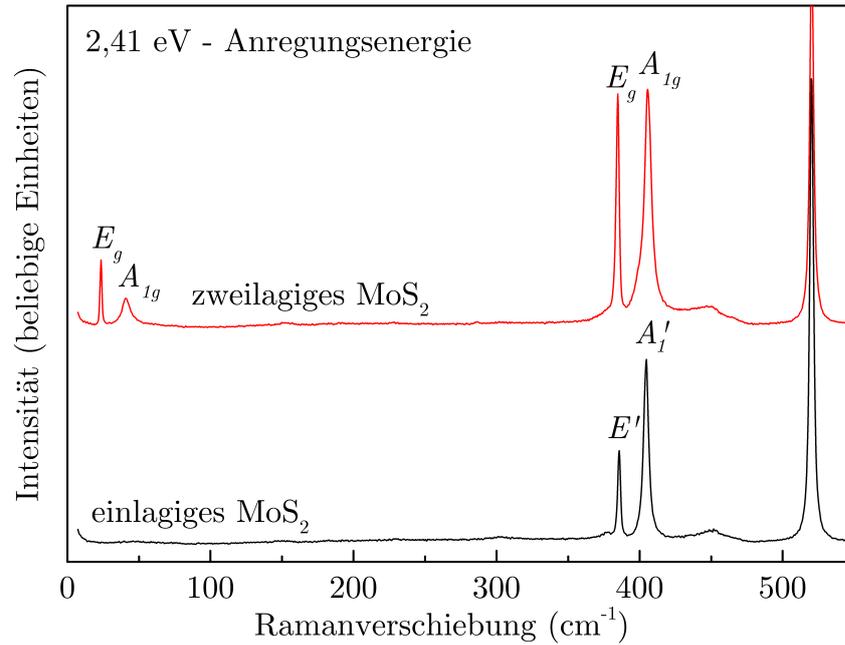


Abbildung 6.2: Raman-Spektren von ein- und zweilagigem MoS₂ auf Si/SiO₂, gemessen mit einer Anregungsenergie von 2,41 eV.

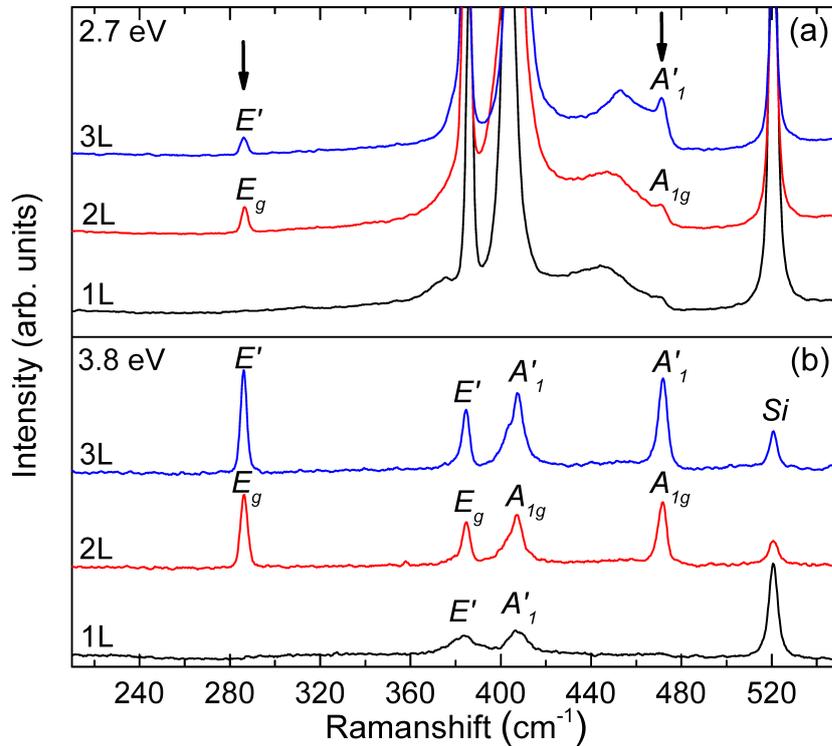


Abbildung 6.3: Raman-Spektren von ein-, zwei- und dreilagigem MoS₂ auf Si/SiO₂, gemessen mit einer Anregungsenergie von (a) 2,7 eV und (b) 3,8 eV. Abbildung entnommen aus [81].

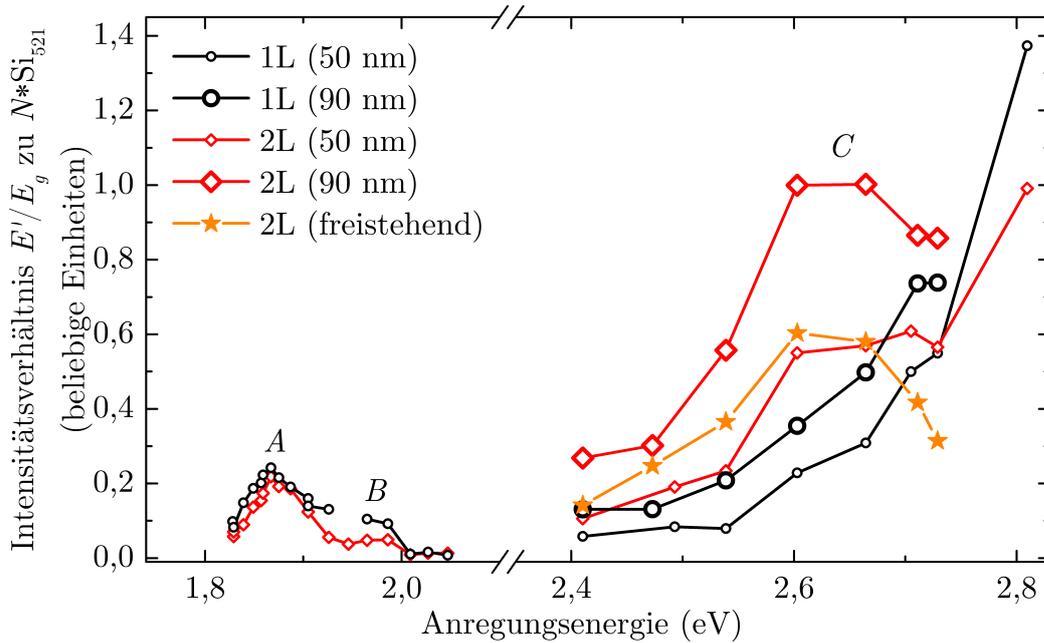


Abbildung 6.4: Raman-Resonanzprofile der E'/E_g -Mode mit 383 cm^{-1} von ein- und zweilagigem MoS_2 auf Si/SiO_2 mit 50 nm und 90 nm SiO_2 -Schichtdicke und freistehend. Die Raman-Intensität des MoS_2 wurde auf die Raman-Intensität des Siliziums und die Lagenzahl normiert. Die Messdaten für das einlagige MoS_2 auf Si/SiO_2 mit 50 nm Si_2 -Schichtdicke wurden zuvor in [81] veröffentlicht.

Moden unterscheidet. Während bei $2,7\text{ eV}$ die Raman-Moden bei 286 cm^{-1} und 471 cm^{-1} noch deutlich geringere Intensität aufweisen als die Raman-Moden bei 383 cm^{-1} und 407 cm^{-1} , so übertreffen sie sie an Intensität bei $3,8\text{ eV}$.

6.2.1 Raman-Resonanzprofile von MoS_2

In Abbildung 6.4 sind die RRP der Raman-Moden mit E' - bzw. E_g -Symmetrie bei 383 cm^{-1} von ein- und zweilagigem MoS_2 dargestellt. Da sich das Streuvolumen mit der Lagenzahl N erhöht, wurden die RRP zur besseren Vergleichbarkeit auch auf die Lagenzahl normiert. Die Messungen im Bereich des A- und B-Exzitons erfolgte an Proben, die auf Si/SiO_2 mit 50 nm SiO_2 -Schichtdicke präpariert worden sind. Für Anregungsenergien größer $2,4\text{ eV}$ erfolgten die Messungen zusätzlich an freistehenden MoS_2 und MoS_2 -Proben auf Si/SiO_2 mit 90 nm SiO_2 -Schichtdicke. Offensichtlich wird durch Interferenz mit der SiO_2 -Schicht das Verhältnis zwischen dem Raman-Signal des Substrates

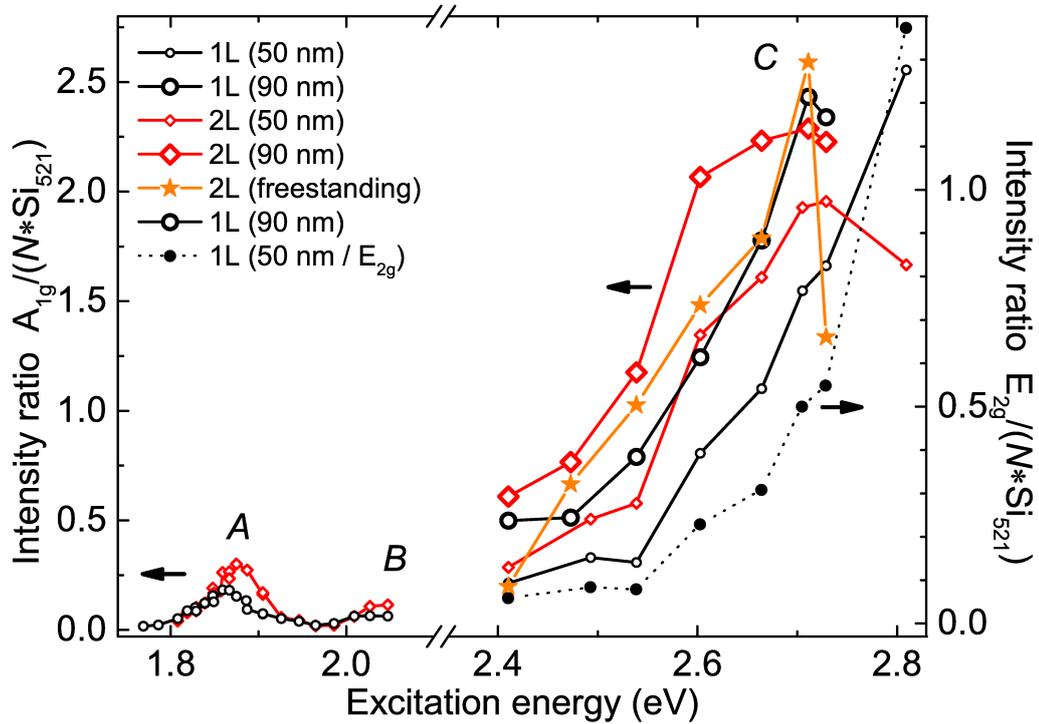


Abbildung 6.5: Raman-Resonanzprofile der A'_1/A_{1g} -Mode mit 407 cm^{-1} von ein- und zweilagigem MoS₂ auf Si/SiO₂ mit 50 nm und 90 nm SiO₂-Schichtdicke und freistehend. Die Raman-Intensität des MoS₂ wurde auf die Raman-Intensität des Siliziums und die Lagenzahl normiert. Zusätzlich ist das Raman-Resonanzprofil der E' -Mode mit 383 cm^{-1} von einlagigem MoS₂ dargestellt (in der Abbildung als E'_{2g} bezeichnet). Abbildung entnommen aus [81]. Die Messdaten im Bereich der A- und B-Exzitonen wurden zuvor in [91] veröffentlicht.

und des MoS₂ beeinflusst; für 90 nm Schichtdicke erhöht sich die relative Intensität des MoS₂ verglichen zu 50 nm Schichtdicke. Jedoch ist im Rahmen der Messgenauigkeit keine Abhängigkeit von der Anregungsenergie erkennbar, ebenso zeigt das an freistehendem MoS₂ gemessene RRP keinen abweichenden Verlauf. Die RRP sind damit, zumindest im Bereich der genutzten Anregungsenergien, unabhängig von der Schichtdicke qualitativ gut auswertbar.

Abbildung 6.5 zeigt die RRP der gleichen Proben für die A'_1/A_{1g} -Mode mit 407 cm^{-1} und das RRP der E' -Mode für einlagiges MoS₂. Vergleicht man für die verschiedenen Proben die jeweiligen RRP der A'_1/A_{1g} - und E'/E_g -Moden, so zeigt sich immer ein sehr ähnlicher Verlauf beider RRP. In allen RRP können drei Resonanzen identifiziert werden. Die erste Resonanz kann

dem A -Exziton und vermutlich auch dem A^- -Trion zugeordnet werden, welche sich vermutlich überlagern. Das A^- -Trion ist nicht als separater Übergang in den RRP's erkennbar. Eine weitere Auswertung bezüglich der Übergangsenergie mittels Anpassungsfunktion ist daher nicht möglich. Die weiteren Resonanzen können dem B - und C -Exziton zugeordnet werden. Der Messbereich umfasst hauptsächlich die niederenergetische Flanke des C -Exzitons. Die optische Übergangsenergie des C -Exzitons nimmt mit zunehmender Lagenzahl an Energie ab [44]. Dies ist auch an den RRP's nachvollziehbar. Bei den RRP's der einlagigen MoS_2 -Proben kann die Übergangsenergie des C -Exzitons nicht bestimmt werden, da sie offenbar nicht im Messbereich von maximal 2,81 eV enthalten ist. Bei den RRP's der zweilagigen MoS_2 -Proben kann die Übergangsenergie hingegen auf 2,7 eV abgeschätzt werden.

Die Raman-Moden bei 286 cm^{-1} und 471 cm^{-1} von mehrlagigem MoS_2 werden nur für Anregungsenergie größer 2,4 eV beobachtet. Die folgende Auswertung konzentriert sich auf die E'/E_g -Mode bei 286 cm^{-1} , da die A'_1/A_{1g} -Mode bei 471 cm^{-1} durch Raman-Streuung zweiter Ordnung überlagert wird, siehe 6.3(a). Hierdurch ist eine quantitative Auswertung bezüglich der Intensität nicht durchführbar, qualitativ wird ein zur Raman-Mode bei 286 cm^{-1} vergleichbares Verhalten beobachtet. In Abbildung 6.6 ist das Verhältnis der E'/E_g -Moden bei 286 cm^{-1} und 383 cm^{-1} in Abhängigkeit der Anregungsenergie für zwei- bis vierlagiges MoS_2 aufgetragen. Unabhängig von der Schichtdicke nimmt die relative Intensität der Raman-Moden bei 286 cm^{-1} mit zunehmender Energie zunächst zu. Anschließend erreichen sie ein erstes Maximum und nehmen mit weiter zunehmender Anregungsenergie zunächst wieder ab. Dieser Trend muss sich für weiter zunehmende Energien umkehren, da bei 3,8 eV sehr hohe Werte gemessen werden. Die Position des ersten Maximums ist von der Lagenzahl abhängig und verschiebt sich mit zunehmender Lagenzahl zu niedrigen Energien. Dieser Trend zusammen mit dem Energiebereich, in denen die Maxima auftreten, deutet darauf hin, dass die Resonanz der Raman-Mode bei 286 cm^{-1} mit dem C -Exziton deutlich stärker ausfällt als die der Raman-Moden, gleicher Symmetrie, bei 383 cm^{-1} .

Abbildung 6.7 zeigt die RRP's der niederfrequenten A_{1g} - und E_g -Moden von zweilagigem MoS_2 auf Si/SiO_2 und freistehend. Beide Moden zeigen ähnliche RRP's. Unabhängig vom Substrat ist eine starke Resonanz mit dem C -

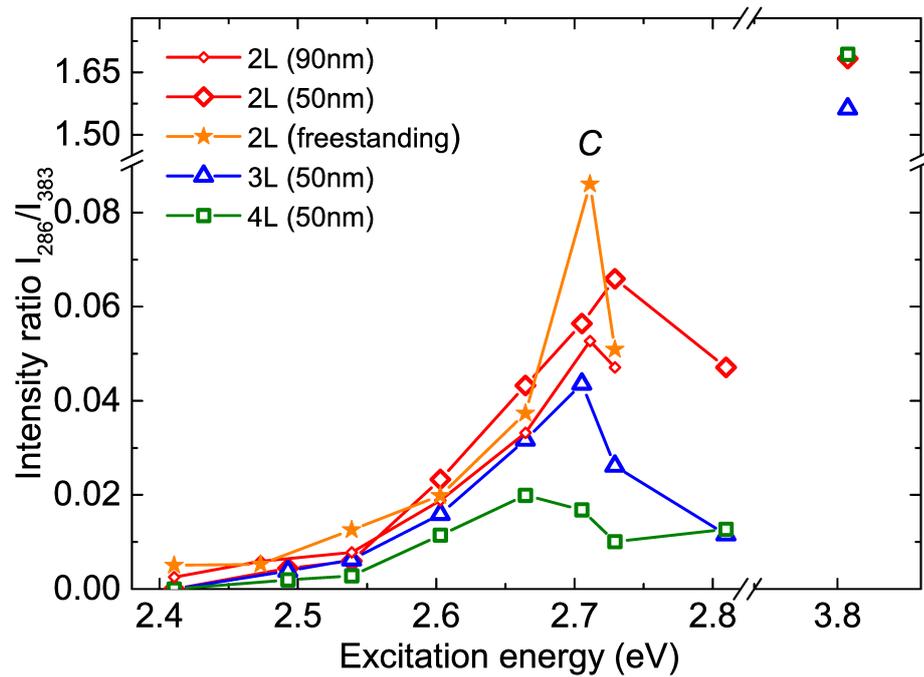


Abbildung 6.6: Verhältnis der Intensitäten der E'/E_g -Moden bei 286 cm^{-1} und 383 cm^{-1} in Abhängigkeit der Anregungsenergie für zwei- bis vierlagiges MoS_2 auf Si/SiO_2 -Substraten und freistehend. Abbildung entnommen aus [81].

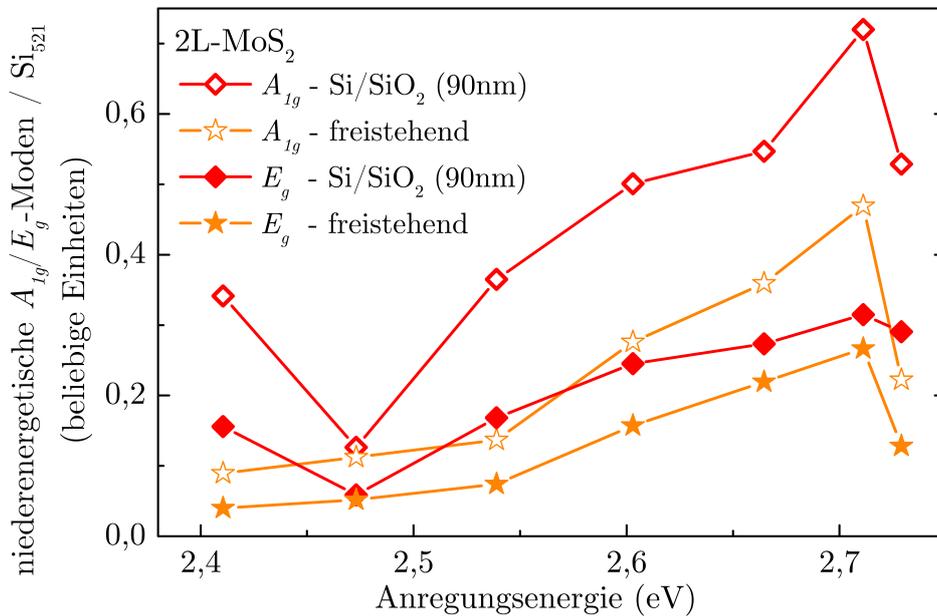


Abbildung 6.7: Raman-Resonanzprofile der niederenergetischen E_g/A_{1g} -Moden von zweilagigem MoS_2 auf Si/SiO_2 mit 90 nm SiO_2 -Schichtdicke und freistehend. Die Raman-Intensität des MoS_2 wurde auf die Raman-Intensität des Siliziums normiert.

Exziton zu beobachten. Die RRP's der auf Substrat aufliegenden Probe zeigen zusätzlich einen Anstieg der Raman-Intensität für 2,41 eV, der Grund hierfür ist unklar. Weiterhin weisen die niederenergetischen Raman-Moden relative höhere Intensität auf als die Raman-Moden bei 286 cm^{-1} und 471 cm^{-1} .

Zusammenfassung der Beobachtungen

- Die Raman-Moden von mehrlagigem MoS_2 können bezüglich ihrer RRP's in zwei Gruppen aufgeteilt werden. Einerseits die Raman-Moden, die gemäß den Auswahlregeln auch für einlagiges MoS_2 beobachtbar sind bei 383 cm^{-1} und 407 cm^{-1} und andererseits die Raman-Moden bei 286 cm^{-1} und 471 cm^{-1} , welche nur für mehrlagiges MoS_2 Raman-aktiv sind.
- Die Raman-Moden bei 383 cm^{-1} und 407 cm^{-1} werden bei allen verwendeten Anregungsenergien beobachtet. Im Bereich der optischen Übergänge der *A*-, *B*- und *C*-Exzitonen konnte in ihren RRP's jeweils eine Erhöhung der Raman-Intensität beobachtet werden.
- Die Raman-Moden bei 286 cm^{-1} und 471 cm^{-1} , werden nur bei Anregungsenergien größer 2,4 eV beobachtet. Diese Energie entspricht dem Beginn der resonanten Anregung des *C*-Exzitons. Unterhalb von 2,4 eV ähneln die Raman-Spektren von mehrlagigem MoS_2 denen von einlagigem MoS_2 . Die Resonanz der Raman-Moden bei 286 cm^{-1} mit dem *C*-Exziton fällt hingegen deutlich stärker aus als die der Raman-Moden gleicher Symmetrie bei 383 cm^{-1} . Bei 3,8 eV übertreffen die Raman-Moden bei 286 cm^{-1} und 471 cm^{-1} die Raman-Moden bei 383 cm^{-1} und 407 cm^{-1} sogar deutlich an Intensität.

6.3 Diskussion und Ausblick

Das deutlich unterschiedliche Ausfallen der RRP's für die Schwingungsmoden, welche gemäß den Auswahlregeln bei einlagigem MoS₂ beobachtbar sind und den nur für mehrlagiges MoS₂ beobachtbaren Moden, lässt sich durch die Deaktivierung von prinzipiell Raman-aktiven Moden durch lokalisierte Anregung erklären. Unterhalb von 2,4 eV sind die beim Raman-Prozess angeregten elektronischen Zustände hauptsächlich die *A*- und *B*-Exzitonen. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass sie auch bei mehrlagigen Strukturen primär auf eine einzelnen Lage lokalisiert sind [41]. Daraus folgt, dass sich das MoS₂ in diesem Energiebereich wie eine Superposition von *N* Einzellagen verhält. Für einlagiges MoS₂ werden in Rückstreuung nur zwei Raman-Moden bei 383 cm⁻¹ und 407 cm⁻¹ erwartet, eben nur diese werden auch bei mehrlagigem MoS₂ mit Anregungsenergien unterhalb 2,4 eV beobachtet, siehe Abb. 6.2. Mit Anregungsenergien oberhalb 2,4 eV kann mit dem *C*-Exziton ein elektronischer Zustand angeregt werden, der nicht auf eine einzelne Lage lokalisiert ist, folglich gelten die Auswahlregeln des Gesamtsystems und es werden vier Raman-Moden bei 286 cm⁻¹, 383 cm⁻¹, 407 cm⁻¹ und 471 cm⁻¹ erwartet und ebenso im Experiment beobachtet, siehe Abb. 6.3.

Um die Raman-Spektren von mehrlagigem MoS₂ und die RRP's zu verstehen, war es notwendig einerseits die Schwingungsmoden des mehrlagigen Systems korrekt zu betrachten, siehe Kapitel 5, als auch den Einfluss der räumlichen Ausdehnung der elektronischen Wellenfunktionen auf den Raman-Prozess zu berücksichtigen. In beiden Fällen handelt es sich hierbei um Betrachtungen, die nicht auf spezifisch für MoS₂ gültig sind, sondern allgemein für zweidimensionale Kristallstrukturen gelten. Mittlerweile konnte auch die zweite Vorhersage, welche aus der Berücksichtigung der räumlichen Ausdehnung der elektronischen Wellenfunktionen folgt, dass Raman-inaktive Normalmoden zur Raman-Streuung beitragen können, sofern durch die Wellenfunktionen des angeregten Zustandes ein regulär Raman-aktives Schwingungsmuster quasi ausgeschnitten wird, experimentell durch Raman-Messungen an WS₂ bewiesen werden [90]. WS₂ zeichnet sich im Gegensatz zu MoS₂ durch eine stärkere Wechselwirkung der einzelnen Lagen aufeinander aus, hierdurch wird bei mehrlagigen WS₂ die Entartung der Schwingungsmoden aufgehoben. Wird nun mehrlagiges

WS_2 in Resonanz mit dem A -Exziton gemessen, so können alle Schwingungsmoden, sowohl die Raman-aktiven als auch die Raman-inaktiven, im Raman-Spektrum beobachtet werden, sofern das zugrundeliegende Schwingungsmuster des einlagigen Systems Raman-aktiv ist.

Die räumliche Ausdehnung der elektronischen Wellenfunktionen sollte demnach bei der Auswertung von Raman-Messungen grundsätzlich als mögliche Ursache in Betracht gezogen werden, wenn unerwartete Effekte, wie z. B. die Beobachtung von Raman-Streuung ausgehend von theoretisch inaktiven Normalmoden, auftreten. Andererseits eröffnet sich durch den Einfluss der räumlichen Ausdehnung auf die Raman-Auswahlregeln auch ein neues Anwendungsfeld der Raman-Spektroskopie; die gezielte Anregung bestimmter elektronischer Zustände kann ermöglichen, Informationen über ihre räumliche Ausdehnung zu gewinnen. Solche Messungen könnten, trotz der eher qualitativen Natur der Ergebnisse, zum besseren Verständnis zweidimensionaler Kristalle und anderer Nanostrukturen beitragen und zur Validierung theoretischer Vorhersagen genutzt werden.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Zu Beginn meiner Arbeit waren zweidimensionale Kristalle aus MoS₂ noch relativ unerforscht. Es war bekannt, dass sie sich durch mechanische Aufspaltung herstellen lassen [17] und gab für Anwendungszwecke erste, sehr vielversprechende Berichte über Transistoren aus einlagigem MoS₂ [21], als auch Berichte darüber, dass sie starke Photolumineszenz zeigen [6, 7]. Meine Motivation für diese Arbeit war die optischen als auch elektronischen Eigenschaften dieses neuartigen Materials mittels Spektroskopie zu untersuchen und zu einem besseren Verständnis beizutragen.

Im Gegensatz zu dreidimensionalen Kristallen, deren Oberfläche nur einen geringen Anteil des physikalischen Systems ausmacht, bestehen zweidimensionale Kristalle nahezu aus einer einzigen, leicht zugänglichen Oberfläche. Daher war die erste Fragestellung, die mich beschäftigte, welchen Einfluss die Umgebung auf das MoS₂ ausübt. Hierzu nutzte ich MoS₂-Proben, die den Vergleich zwischen auf Substrat aufliegendem MoS₂ und freistehendem MoS₂ ermöglichen. Aus dieser Studie, die in Kapitel 3 vorgestellt wurde, konnte ich folgende neue Erkenntnisse gewinnen: (i) Die Übergangsenergien der direkten optischen Übergänge werden durch die Umgebung kaum beeinflusst. (ii) Durch Si/SiO₂-Substrat wird die Ladungsträgerdichte des MoS₂ beeinflusst; das freistehende MoS₂ zeigt eine deutlich geringere Ladungsträgerdichte. Daher ist der stärksten PL-Linie von MoS₂ auf Si/SiO₂-Substrat der optische Übergang des A⁻-Trions anstelle des A-Exzitons zuzuordnen. (iii) Die elektronische Bandstruktur des MoS₂ wird durch das Substrat beeinflusst, bei zweilagigem MoS₂ verringert sich die optische Übergangsenergie des indirekten Bandübergangs um 80 meV.

Insgesamt zeigte die Studie, dass ein deutlicher Einfluss der Umgebung auf das MoS₂ ausgeübt wird, welcher nicht vernachlässigt werden sollte, aber für Anwendungszwecke gut kontrollierbar oder gar nutzbar erscheint.

Viele Aspekte des PL-Spektrums von MoS₂ sind auch zum aktuellen Stand der Forschung nicht gut verstanden, wie z. B. die Beobachtung starker PL ausgehend vom indirekten Bandübergang. In einer weiteren Studie, die in Kapitel 4 vorgestellt wurde, untersuchte ich den Einfluss der Temperatur auf die PL des MoS₂. Bei Tieftemperaturmessungen an einlagigem MoS₂ tritt relativ zum A-Exziton eine niederenergetische PL-Linie auf, welche gebundenen Exzitonen zugeordnet wurde [70]. Meine eigenen Messungen zeigten, dass mehrlagiges MoS₂ keine vergleichbare PL-Linie zeigt. Bei weiteren Messungen gelang es mir durch Entfernung von Anlagerungen an den Probenoberflächen mittels des, zur Anregung genutzten, Lasers, Einfluss auf die Ladungsträgerdichte zu nehmen. Hierdurch konnte ich zeigen, dass die Intensität der PL des indirekten Bandübergangs von mehrlagigem MoS₂ bei geringer werdender Ladungsträgerdichte zunimmt. Analoges Verhalten zeigte auch die den gebundenen Exzitonen zugeschriebene PL-Linie von einlagigem MoS₂. Daher postuliere ich, dass es sich stattdessen um PL der indirekten Bandlücke von einlagigem MoS₂ handelt. Sollte sich dies bestätigen lassen, hätte dies weitreichende Konsequenzen für das physikalische Verständnis von MoS₂. Die allgemein akzeptierte Grundannahme, dass einlagiges MoS₂, im Gegensatz zu mehrlagigem MoS₂, ein direkter Halbleiter ist, wäre widerlegt, zumindest wenn sich die Klassifikation auf die optischen Übergangsenergien bezieht.

Darüberhinaus untersuchte ich MoS₂ mittels Raman-Spektroskopie. Hierbei entdeckte ich in den Raman-Spektren von mehrlagigem MoS₂ zwei in der Literatur bislang unbeschriebene Raman-Linien erster Ordnung. Da einlagiges MoS₂ diese Linien nicht zeigt, sind sie von hohem praktischen Nutzen, um leicht und zerstörungsfrei zwischen mehrlagigem und einlagigem MoS₂ zu unterscheiden. Zum Verständnis der Herkunft der neu beobachteten Raman-Linien sind die Frequenzen und Symmetrien der Normalmoden von mehrlagigem MoS₂ erforderlich. Zum damaligen Zeitpunkt war es bei der Interpretation von Raman-Spektren meist gebräuchlich die Normalmoden des einlagigen Systems oder gar des Volumenmaterials zu nutzen. Beide Ansätze sind jedoch unzureichend, da bei mehrlagigen zweidimensionalen Kristallen Raman-aktive

Normalschwingungen auftreten können, die weder beim Volumenmaterial noch beim einlagigen System existieren. Bei mehrlagigen zweidimensionalen Kristallen unterscheidet sich die Elementarzelle für jede Lagenzahl. Die konventionelle Herleitung der Normalmoden müsste daher separat für jede Lagenzahl erfolgen, was, neben dem praktischen Aufwand, den Nachteil aufweist, dass auf diese Art nie ausgeschlossen werden kann, dass außerhalb des betrachteten, zwangsläufig begrenzten Lagenzahlbereichs neue Schwingungsmoden auftreten können. In Anbetracht dieser Problematik entwickelte ich eine neuartige, auf Gruppentheorie basierende Methode, die es ermöglicht, die Schwingungsmoden von mehrlagigem MoS₂ aus den Schwingungsmoden von einlagigem MoS₂ direkt herzuleiten. Dadurch konnte ich zeigen, dass die neu beobachteten Raman-Linien durch regulär Raman-aktive Schwingungsmoden verursacht werden, die nur bei mehrlagigem MoS₂ auftreten. Meine Methode ist nicht nur für MoS₂ anwendbar, sondern auf alle mehrlagigen zweidimensionale Kristalle, die entweder horizontale Spiegelsymmetrie und/oder ein Inversionszentrum aufweisen, was meist bei zweidimensionalen Kristallen wie z. B. schwarzem Phosphor und Graphen der Fall ist.

In Kapitel 6 untersuchte ich den Einfluss der Anregungsenergie auf das Raman-Spektrum von MoS₂. Hierbei beobachtete ich, dass die Raman-Linien von mehrlagigem MoS₂ sich gemäß ihres Resonanzverhaltens in zwei Gruppen aufteilen lassen, die sich identisch durch die Unterteilung der Raman-Linien bezüglich des Kriteriums, ob die analoge Raman-Linie bei einlagigem MoS₂ Raman-aktiv ist oder nicht, ergeben. Während die Raman-Linien, deren Analoga auch bei einlagigem MoS₂ Raman-aktiv sind, in Resonanz mit dem *A*-, *B*- und *C*-Exzitonen an Intensität zunahmten, waren die Raman-Linien, deren Analoga Raman-inaktiv sind, nur für höhere Anregungsenergien ab dem optischen Übergang des *C*-Exzitons zu beobachten. Dieses Verhalten wurde von mir erklärt, indem ich die räumliche Ausdehnung der beim Raman-Prozess angeregten elektronischen Zustände berücksichtigte. Ebenso wie die Herleitung der Schwingungsmoden ist diese Betrachtung auf andere Materialsysteme übertragbar und kann genutzt werden, um experimentell die räumliche Ausdehnung von elektronischen Zuständen qualitativ zu untersuchen, als auch die Beobachtung der Raman-Streuung von prinzipiell Raman-inaktiven Moden bzw. dem Fehlen von prinzipiell Raman-aktiven Moden zu erklären.

Literaturverzeichnis

- [1] MERMIN, N. David; WAGNER, Herbert: Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic Heisenberg models. In: *Physical Review Letters* 17 (1966), Nr. 22, S. 1133–1136. DOI 10.1103/PhysRevLett.17.1133
- [2] HOHENBERG, Pierre C.: Existence of Long-Range Order in One and Two Dimensionns. In: *Physical Review Letters* 158 (1967), Nr. 2, S. 383–386. DOI 10.1103/PhysRev.158.383
- [3] NOVOSELOV, Kostya S. ; GEIM, Andre K. ; MOROZOV, S. V. ; JIANG, D. ; ZHANG, Y. ; DUBONOS, S. V. ; GRIGORIEVA, Irina. V. ; FIRSOV, A. A.: Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. In: *Science* 306 (2004), Nr. 5696, S. 666–669. DOI 10.1126/science.1102896
- [4] NOVOSELOV, Kostya S. ; GEIM, Andre K. ; MOROZOV, S. V. ; JIANG, D. ; KATSNELSON, Michail I. ; GRIGORIEVA, Irina. V. ; DUBONOS, S. V. ; FIRSOV, A. A.: Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. In: *Nature* 438 (2005), Nr. 7065, S. 197–200. DOI 10.1038/nature04233
- [5] GEIM, Andre K. ; GRIGORIEVA, Irina V.: Van der Waals heterostructures. In: *Nature* 499 (2013), Nr. 7459, S. 419–425. DOI 10.1038/nature12385
- [6] SPLENDIANI, Andrea ; SUN, Liang ; ZHANG, Yuanbo ; LI, Tianshu ; KIM, Jonghwan ; CHIM, Chi-Yung ; GALLI, Giulia ; WANG, Feng: Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂. In: *Nano Letters* 10 (2010), Nr. 4, S. 1271–1275. DOI 10.1021/nl903868w
- [7] MAK, Kin F. ; LEE, Changgu ; HONE, James ; SHAN, Jie ; HEINZ, Tony F.: Atomically Thin MoS₂ : A New Direct-Gap Semiconductor. In:

- Physical Review Letters* 105 (2010), Nr. 13, S. 136805. DOI 10.1103/PhysRevLett.105.136805
- [8] LEE, Changgu ; YAN, Hugen ; BRUS, Louis E. ; HEINZ, Tony F. ; HONE, James ; RYU, Sunmin: Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS₂. In: *ACS Nano* 4 (2010), Nr. 5, S. 2695–2700. DOI 10.1021/nn1003937
- [9] CHAKRABORTY, Biswanath ; BERA, Achintya ; MUTHU, D. V. S. ; BHOWMICK, Somnath ; WAGHMARE, U. V. ; SOOD, A. K.: Symmetry-dependent phonon renormalization in monolayer MoS₂ transistor. In: *Physical Review B* 85 (2012), Nr. 16, S. 161403. DOI 10.1103/PhysRevB.85.161403
- [10] CONLEY, Hiram J. ; WANG, Bin ; ZIEGLER, Jed I. ; HAGLUND, Richard F. ; PANTELIDES, Sokrates T. ; BOLOTIN, Kirill I.: Bandgap Engineering of Strained Monolayer and Bilayer MoS₂. In: *Nano Letters* 13 (2013), Nr. 8, S. 3626–30. DOI 10.1021/nl4014748
- [11] TELG, Hagen ; MAULTZSCH, Janina ; REICH, Stephanie ; THOMSEN, Christian: Resonant-Raman intensities and transition energies of the E₁₁ transition in carbon nanotubes. In: *Physical Review B* 74 (2006), Nr. 11, S. 1–5. DOI 10.1103/PhysRevB.74.115415
- [12] VIRŠEK, Marko ; JESIH, Adolf ; MILOŠEVIĆ, Ivanka ; DAMNJANOVIĆ, Milan ; REMŠKAR, Maja: Raman scattering of the MoS₂ and WS₂ single nanotubes. In: *Surface Science* 601 (2007), Nr. 13, S. 2868–2872. DOI 10.1016/j.susc.2006.12.050
- [13] WIESEL, Inna ; ARBEL, Hamutal ; ALBU-YARON, Ana ; POPOVITZ-BIRO, Ronit ; GORDON, Jeffrey M. ; FEUERMANN, Daniel ; TENNE, Reshef: Synthesis of WS₂ and MoS₂ fullerene-like nanoparticles from solid precursors. In: *Nano Research* 2 (2009), Nr. 5, S. 416–424. DOI 10.1007/s12274-009-9034-7
- [14] FRONDEL, Judith W. ; WICKMAN, Frans. E.: Molybdenite polytypes in theory and occurrence. II. Some naturally-occurring polytypes of molybdenite. In: *The American Mineralogist* 55 (1970), Nr. 1967, S. 1857–1875

- [15] WICKMAN, Frans E. ; SMITH, Deane K.: Molybdenite Polytypes in Theory and Occurrence. I. Theoretical Considerations of Polytypism in Molybdenite. In: *The American Mineralogist* 55 (1970), Nr. 1967, S. 1843–1856
- [16] DICKINSON, Roscoe G. ; PAULING, Linus: The crystal structure of molybdenite. In: *Journal of the American Chemical Society* 45 (1923), Nr. 6, S. 1466–1471. DOI 10.1021/ja01659a020
- [17] NOVOSELOV, Kostya S. ; JIANG, D. ; SCHEDIN, F. ; BOOTH, T. J. ; KHOTKEVICH, V. V. ; MOROZOV, S. V. ; GEIM, Andre K.: Two-dimensional atomic crystals. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 102 (2005), Nr. 30, S. 10451–10453. DOI 10.1073/pnas.0502848102
- [18] KAM, K. K. ; PARKINSON, B. A.: Detailed photocurrent spectroscopy of the semiconducting group VIB transition metal dichalcogenides. In: *The Journal of Physical Chemistry* 86 (1982), Nr. 4, S. 463–467. DOI 10.1021/j100393a010
- [19] LI, Tianshu ; GALLI, Giulia: Electronic Properties of MoS₂ Nanoparticles. In: *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007), Nr. 44, S. 16192–16196. DOI 10.1021/jp075424v
- [20] LEBÈGUE, S. ; ERIKSSON, O.: Electronic structure of two-dimensional crystals from ab initio theory. In: *Physical Review B* 79 (2009), Nr. 11, S. 115409. DOI 10.1103/PhysRevB.79.115409
- [21] RADISAVLJEVIC, Branimir ; RADENOVIC, Aleksandra ; BRIVIO, Jacopo ; GIACOMETTI, Valentina ; KIS, Andras: Single-layer MoS₂ transistors. In: *Nature Nanotechnology* 6 (2011), Nr. 3, S. 147–150. DOI 10.1038/nnano.2010.279
- [22] PARZINGER, Eric ; MILLER, Bastian ; BLASCHKE, Benno ; GARRIDO, Jose A. ; AGER, Joel W. ; HOLLEITNER, Alexander ; WURSTBAUER, Ursula: Photocatalytic Stability of Single- and Few-Layer MoS₂. In: *ACS Nano* 9 (2015), Nr. 11, S. 11302–11309. DOI 10.1021/acsnano.5b04979

- [23] BERTOLAZZI, Simone ; BRIVIO, Jacopo ; KIS, Andras: Stretching and breaking of ultrathin MoS₂. In: *ACS Nano* 5 (2011), Nr. 12, S. 9703–9709. DOI 10.1021/nm203879f
- [24] CHEN, Yanfeng ; XI, Jinyang ; DUMCENCO, Dumitru O. ; LIU, Zheng ; SUENAGA, Kazu ; WANG, Dong ; SHUAI, Zhigang ; HUANG, Ying-Sheng ; XIE, Liming: Tunable band gap photoluminescence from atomically thin transition-metal dichalcogenide alloys. In: *ACS Nano* 7 (2013), Nr. 5, S. 4610–4616. DOI 10.1021/nm401420h
- [25] MAK, Kin F. ; HE, Keliang ; LEE, Changgu ; LEE, Gwan H. ; HONE, James ; HEINZ, Tony F. ; SHAN, Jie: Tightly bound trions in monolayer MoS₂. In: *Nature Materials* 12 (2013), Nr. 3, S. 207–211. DOI 10.1038/nmat3505
- [26] NOH, Ji-Young ; KIM, Hanchul ; KIM, Yong-Sung: Stability and electronic structures of native defects in single-layer MoS₂. In: *Physical Review B* 89 (2014), Nr. 20, S. 205417. DOI 10.1103/PhysRevB.89.205417
- [27] NODDACK, J. ; NODDACK, W.: Die Herstellung von einem Gramm Rhenium. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 183 (1928), Nr. 1, S. 353–375
- [28] TIONG, K. K. ; LIAO, P. C. ; HO, C. H. ; HUANG, Y. S.: Growth and characterization of rhenium-doped MoS₂ single crystals. In: *Journal of Crystal Growth* 205 (1999), Nr. 4, S. 543–547. DOI 10.1016/S0022-0248(99)00296-1
- [29] YADGAROV, Lena ; ROSENTSVEIG, Rita ; LEITUS, Gregory ; ALBU-YARON, Ana ; MOSHKOVICH, Alexey ; PERFILYEV, Vladislav ; VASIC, Relja ; FRENKEL, Anatoly I. ; ENYASHIN, Andrey N. ; SEIFERT, Gotthard ; RAPOPORT, Lev ; TENNE, Reshef: Controlled doping of MS₂ (M=W, Mo) nanotubes and fullerene-like nanoparticles. In: *Angewandte Chemie - International Edition* 51 (2012), Nr. 5, S. 1148–1151. DOI 10.1002/anie.201105324
- [30] AMANI, Matin ; LIEN, Der-Hsien ; KIRIYA, Daisuke ; XIAO, Jun ; AZCATL, Angelica ; NOH, Jiyong ; MADHVAPATHY, Surabhi R. ; ADDOU,

- Rafik ; KC, Santosh ; DUBEY, Madan ; CHO, Kyeongjae ; WALLACE, Robert. M. ; LEE, Si-Chen ; HE, Jr-Hau H. ; AGER III, Joel. W. ; ZHANG, Xiang ; YABLONOVITCH, Eli ; JAVEY, Ali: Near-unity photoluminescence quantum yield in MoS₂. In: *Science* 350 (2015), Nr. 6264, S. 1065–1068. DOI 10.1126/science.aad2114
- [31] HAN, S. W. ; KWON, Hyuksang ; KIM, Seong K. ; RYU, Sunmin ; YUN, Won S. ; KIM, D. H. ; HWANG, J. H. ; KANG, J.-S. ; BAIK, J. ; SHIN, H. J. ; HONG, S. C.: Band-gap transition induced by interlayer van der Waals interaction in MoS₂. In: *Physical Review B* 84 (2011), Nr. 4, S. 045409. DOI 10.1103/PhysRevB.84.045409
- [32] JIN, Wencan ; YEH, Po-Chun ; ZAKI, Nader ; ZHANG, Datong ; SADOWSKI, Jerzy T. ; AL-MAHBOOB, Abdullah ; VAN DER ZANDE, Arend M. ; CHENET, Daniel A. ; DADAP, Jerry I. ; HERMAN, Irving P. ; SUTTER, Peter ; HONE, James ; OSGOOD JR., Richard M.: Direct Measurement of the Thickness-Dependent Electronic Band Structure of MoS₂ Using Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy. In: *Physical Review Letters* 111 (2013), Nr. 10, S. 106801. DOI 10.1103/PhysRevLett.111.106801
- [33] SCHEUSCHNER, Nils ; OCHEDOWSKI, Oliver ; KAULITZ, Anne-Marie ; GILLEN, Roland ; SCHLEBERGER, Marika ; MAULTZSCH, Janina: Photoluminescence of freestanding single- and few-layer MoS₂. In: *Physical Review B* 89 (2014), Nr. 12, S. 125406. DOI 10.1103/PhysRevB.89.125406
- [34] ZHAO, Weijie ; RIBEIRO, R. M. ; TOH, Minglin ; CARVALHO, Alexandra ; KLOC, Christian ; CASTRO NETO, A. H. ; EDA, Goki: Origin of Indirect Optical Transitions in Few-Layer MoS₂, WS₂, and WSe₂. In: *Nano Letters* 13 (2013), Nr. 11, S. 5627–5634. DOI 10.1021/nl403270k
- [35] MADELUNG, Otfried: *Festkörpertheorie I Elementare Anregungen*. Springer-Verlag, 1972. – ISBN 3-540-05731-5
- [36] MADELUNG, Otfried: *Festkörpertheorie II Wechselwirkungen*. Springer-Verlag, 1972. – ISBN 3-540-05866-4

- [37] YU, Peter ; CARDONA, Manuel: *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*. Springer-Verlag, 2010. – ISBN 978-3-642-00709-5
- [38] HILL, Heather M. ; RIGOSI, Albert F. ; ROQUELET, Cyrielle ; CHERNIKOV, Alexey ; BERKELBACH, Timothy C. ; REICHMAN, David R. ; HYBERTSEN, Mark S. ; BRUS, Louis E. ; HEINZ, Tony F.: Observation of Excitonic Rydberg States in Monolayer MoS₂ and WS₂ by Photoluminescence Excitation Spectroscopy. In: *Nano Letters* 15 (2015), Nr. 5, S. 2992–2997. DOI 10.1021/nl504868p
- [39] CHERNIKOV, Alexey ; BERKELBACH, Timothy C. ; HILL, Heather M. ; RIGOSI, Albert ; LI, Yilei ; ASLAN, Ozgur B. ; REICHMAN, David R. ; HYBERTSEN, Mark S. ; HEINZ, Tony F.: Exciton Binding Energy and Nonhydrogenic Rydberg Series in Monolayer WS₂. In: *Physical Review Letters* 113 (2014), Nr. 7, S. 076802. DOI 10.1103/PhysRevLett.113.076802
- [40] ZHU, Bairen ; CHEN, Xi ; CUI, Xiaodong: Exciton Binding Energy of Monolayer WS₂. In: *Scientific Reports* 5 (2015), S. 9218. DOI 10.1038/srep09218
- [41] GILLEN, Roland ; MAULTZSCH, Janina: Light-Matter Interactions in Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides: Dominant Excitonic Transitions in Mono- and Few-Layer MoX₂ and Band Nesting. In: *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 23 (2017), Nr. 1, S. 1–12. DOI 10.1109/JSTQE.2016.2604359
- [42] STEINHOFF, Alexander ; RÖSNER, Malte ; JAHNKE, Frank ; WEHLING, Tim O. ; GIES, Christopher: Influence of Excited Carriers on the Optical and Electronic Properties of MoS₂. In: *Nano Letters* (2014). DOI 10.1021/nl500595u
- [43] CHERNIKOV, Alexey ; VAN DER ZANDE, Arend M. ; HILL, Heather M. ; RIGOSI, Albert F. ; VELAUTHAPILLAI, Ajanth ; HONE, James ; HEINZ, Tony F.: Electrical Tuning of Exciton Binding Energies in Monolayer WS₂. In: *Physical Review Letters* 115 (2015), Nr. 12, S. 126802. DOI 10.1103/PhysRevLett.115.126802

- [44] DHAKAL, Krishna P. ; DUONG, Dinh L. ; LEE, Jubok ; NAM, Honggi ; KIM, Minsu ; KAN, Min ; LEE, Young H. ; KIM, Jeongyong: Confocal absorption spectral imaging of MoS₂: optical transitions depending on the atomic thickness of intrinsic and chemically doped MoS₂. In: *Nanoscale* 6 (2014), Nr. 21, S. 13028–35. DOI 10.1039/c4nr03703k
- [45] FORTIN, Emery ; RAGA, Francesco: Excitons in molybdenum disulphide. In: *Physical Review B* 11 (1975), Nr. 2, S. 905. DOI 10.1103/PhysRevB.11.905
- [46] ZHANG, Changjian ; WANG, Haining ; CHAN, Weimin ; MANOLATOU, Christina ; RANA, Farhan: Absorption of light by excitons and trions in monolayers of metal dichalcogenide MoS₂: Experiments and theory. In: *Physical Review B* 89 (2014), Nr. 20, S. 205436. DOI 10.1103/PhysRevB.89.205436
- [47] CASTELLANOS-GOMEZ, Andres ; VAN DER ZANT, Herre S. J. ; STEELE, Gary A.: Folded MoS₂ layers with reduced interlayer coupling. In: *Nano Research* 7 (2014), Nr. 4, S. 572–578. DOI 10.1007/s12274-014-0425-z
- [48] MILLER, Bastian ; PARZINGER, Eric ; VERNICKEL, Anna ; HOLLEITNER, Alexander W. ; WURSTBAUER, Ursula: Photogating of mono- and few-layer MoS₂. In: *Applied Physics Letters* 106 (2015), Nr. 12, S. 122103. DOI 10.1063/1.4916517
- [49] KLEIN, Julian ; WIERZBOWSKI, Jakob ; REGLER, Armin ; BECKER, Jonathan ; HEIMBACH, Florian ; MÜLLER, Kai ; KANIBER, Michael ; FINLEY, Jonathan J.: Stark Effect Spectroscopy of Mono- and Few-Layer MoS₂. In: *Nano Letters* 16 (2016), Nr. 3, S. 1554–1559. DOI 10.1021/acs.nanolett.5b03954
- [50] POULET, H. ; MATHIEU, J.P.: *Vibration spectra and symmetry of crystals*. Gordon and Breach, 1976. – ISBN 9780677301808
- [51] CARDONA, Manuel: Resonance phenomena. In: CARDONA, Manuel (Hrsg.) ; GÜNTHERODT, Gernot (Hrsg.): *Light Scattering in Solids II, Topics in Applied Physics* Bd. 50. Springer-Verlag, 1982. – ISBN 3-540-11380-0, S. 19–178

- [52] KUZMANY, Hans: *Festkörperspektroskopie: Eine Einführung*. Springer-Verlag, 1990. – ISBN 978-3-642-74693-2
- [53] THOMSEN, Christan ; REICH, Stephanie: Raman Scattering in Carbon Nanotubes. In: CARDONA, Manuel (Hrsg.) ; MERLIN, Roberto (Hrsg.): *Light Scattering in Solids IX, Topics in Applied Physics* Bd. 108. Springer-Verlag, 2007. – ISBN 978-3-540-34435-3, S. 115–232
- [54] WIETING, T. J. ; VERBLE, J. L.: Infrared and Raman Studies of Long-Wavelength Optical Phonons in Hexagonal MoS₂. In: *Physical Review B* 3 (1971), Nr. 12, S. 4286–4292. DOI 10.1103/PhysRevB.3.4286
- [55] BACKES, Claudia ; SMITH, Ronan J. ; MCEVOY, Niall ; BERNER, Nina C. ; MCCLOSKEY, David ; NERL, Hannah C. ; O'NEILL, Arlene ; KING, Paul J. ; HIGGINS, Tom ; HANLON, Damien ; SCHEUSCHNER, Nils ; MAULTZSCH, Janina ; HOUBEN, Lothar ; DUESBERG, Georg S. ; DONEGAN, John F. ; NICOLOSI, Valeria ; COLEMAN, Jonathan N.: Edge and confinement effects allow in situ measurement of size and thickness of liquid-exfoliated nanosheets. In: *Nature Communications* 5 (2014), S. 4576. DOI 10.1038/ncomms5576
- [56] CASTELLANOS-GOMEZ, Andres ; AGRAÏT, Nicolás ; RUBIO-BOLLINGER, Gabino: Optical identification of atomically thin dichalcogenide crystals. In: *Applied Physics Letters* 96 (2010), Nr. 21, S. 213116. DOI 10.1063/1.3442495
- [57] JIN, Wencan ; YEH, Po-Chun ; ZAKI, Nader ; ZHANG, Datong ; LIOU, Jonathan T. ; SADOWSKI, Jerzy T. ; BARINOV, Alexey ; YABLONSKIKH, Mikhail ; DADAP, Jerry I. ; SUTTER, Peter ; HERMAN, Irving P. ; OSGOOD JR., Richard M.: Substrate interactions with suspended and supported monolayer MoS₂: Angle-resolved photoemission spectroscopy. In: *Physical Review B* 91 (2015), Nr. 12, S. 1–6. DOI 10.1103/PhysRevB.91.121409
- [58] MOLINA-SÁNCHEZ, Alejandro ; WIRTZ, Ludger: Phonons in single-layer and few-layer MoS₂ and WS₂. In: *Physical Review B* 84 (2011), Nr. 15, S. 155413. DOI 10.1103/PhysRevB.84.155413

- [59] LI, By Song-lin ; MIYAZAKI, Hisao ; SONG, Haisheng ; KURAMOCHI, Hiromi ; NAKAHARAI, Shu ; LI, Song-Lin ; MIYAZAKI, Hisao ; SONG, Haisheng ; KURAMOCHI, Hiromi ; NAKAHARAI, Shu ; TSUKAGOSHI, Kazuhito: Quantitative Raman Spectrum and Reliable Thickness Identification for Atomic Layers on Insulating Substrates. In: *ACS Nano* 6 (2012), Nr. 8, S. 7381–8. DOI 10.1021/nm3025173
- [60] HE, Keliang ; POOLE, Charles ; MAK, Kin F. ; SHAN, Jie: Experimental demonstration of continuous electronic structure tuning via strain in atomically thin MoS₂. In: *Nano Letters* 13 (2013), Nr. 6, S. 2931–6. DOI 10.1021/nl4013166
- [61] KOZAWA, Daichi ; KUMAR, Rajeev ; CARVALHO, Alexandra ; KUMAR AMARA, Kiran ; ZHAO, Weijie ; WANG, Shunfeng ; TOH, Minglin ; RIBEIRO, Ricardo M. ; CASTRO NETO, Antonio H. ; MATSUDA, Kazunari ; EDA, Goki: Photocarrier relaxation pathway in two-dimensional semiconducting transition metal dichalcogenides. In: *Nature Communications* 5 (2014), S. 4543. DOI 10.1038/ncomms5543
- [62] NEWAZ, A.K.M. ; PRASAI, Dhiraj ; ZIEGLER, Jed I. ; CAUDEL, Dave ; ROBINSON, Steve ; HAGLUND JR., Richard F. ; BOLOTIN, Kirill I.: Electrical control of optical properties of monolayer MoS₂. In: *Solid State Communications* 155 (2013), S. 49–52. DOI 10.1016/j.ssc.2012.11.010
- [63] BERGHÄUSER, Gunnar ; MALIC, Ermin: Analytical approach to excitonic properties of MoS₂. In: *Physical Review B* 89 (2014), Nr. 12, S. 125309. DOI 10.1103/PhysRevB.89.125309
- [64] GOODFELLOW, Kenneth M. ; BEAMS, Ryan ; CHAKRABORTY, Chitraleema ; NOVOTNY, Lukas ; VAMIVAKAS, A. N.: Integrated nanophotonics based on nanowire plasmons and atomically thin material. In: *Optica* 1 (2014), Nr. 3, S. 149. DOI 10.1364/OPTICA.1.000149
- [65] HUANG, Shengxi ; LING, Xi ; LIANG, Liangbo ; KONG, Jing ; TERRONES, Humberto ; MEUNIER, Vincent ; DRESSSELHAUS, Mildred S.: Probing the interlayer coupling of twisted bilayer MoS₂ using photoluminescence spectroscopy. In: *Nano Letters* 14 (2014), Nr. 10, S. 5500–5508. DOI 10.1021/nl5014597

- [66] LIN, Yuxuan ; LING, Xi ; YU, Lili ; HUANG, Shengxi ; HSU, Allen L. ; LEE, Yi H. ; KONG, Jing ; DRESSELHAUS, Mildred S. ; PALACIOS, Tomás: Dielectric screening of excitons and trions in single-layer MoS₂. In: *Nano Letters* 14 (2014), Nr. 10, S. 5569–5576. DOI 10.1021/nl501988y
- [67] PEIMYOO, Namphung ; YANG, Weihuang ; SHANG, Jingzhi ; SHEN, Xiaonan ; WANG, Yanlong ; YU, Ting: Chemically driven tunable light emission of charged and neutral excitons in monolayer WS₂. In: *ACS Nano* 8 (2014), Nr. 11, S. 11320–11329. DOI 10.1021/nm504196n
- [68] BUSCEMA, Michele ; STEELE, Gary A. ; ZANT, Herre S. J. d. ; CASTELLANOS-GOMEZ, Andres ; VAN DER ZANT, Herre S. J. ; CASTELLANOS-GOMEZ, Andres: The effect of the substrate on the Raman and photoluminescence emission of single-layer MoS₂. In: *Nano Research* 7 (2014), Nr. 4, S. 561–571. DOI 10.1007/s12274-014-0424-0
- [69] JIN, Wencan ; YEH, Po-Chun ; ZAKI, Nader ; CHENET, Daniel ; AREFE, Ghidewon ; HAO, Yufeng ; SALA, Alessandro ; MENTES, Tevfik O. ; DADAP, Jerry I. ; LOCATELLI, Andrea ; HONE, James ; OSGOOD JR., Richard M.: Tuning the electronic structure of monolayer graphene/MoS₂ van der Waals heterostructures via interlayer twist. In: *Physical Review B* 92 (2015), Nr. 20, S. 201409. DOI 10.1103/PhysRevB.92.201409
- [70] KORN, Tobias ; HEYDRICH, S. ; HIRMER, M. ; SCHMUTZLER, Johannes ; SCHÜLLER, Christian: Low-temperature photocarrier dynamics in monolayer MoS₂. In: *Applied Physics Letters* 99 (2011), Nr. 10, S. 102109. DOI 10.1063/1.3636402
- [71] WU, Fengcheng ; QU, Fanyao ; MACDONALD, Allen H.: Exciton band structure of monolayer MoS₂. In: *Physical Review B* 91 (2015), Nr. 7, S. 1–8. DOI 10.1103/PhysRevB.91.075310
- [72] TONGAY, Sefaattin ; ZHOU, Jian ; ATACA, Can ; LIU, Jonathan ; KANG, Jeong S. ; MATTHEWS, Tyler S. ; YOU, Long ; LI, Jingbo ; GROSSMAN, Jeffrey C. ; WU, Junqiao: Broad-range modulation of light emission in two-dimensional semiconductors by molecular physisorption gating. In: *Nano Letters* 13 (2013), Nr. 6, S. 2831–2836. DOI 10.1021/nl4011172

- [73] SERCOMBE, D. ; SCHWARZ, S. ; POZO-ZAMUDIO, O. D. ; LIU, F. ; ROBINSON, B. J. ; CHEKHOVICH, E. A. ; TARTAKOVSKII, I. I. ; KOLOSOV, O. ; TARTAKOVSKII, A. I.: Optical investigation of the natural electron doping in thin MoS₂ films deposited on dielectric substrates. In: *Scientific Reports* 3 (2013), S. 1–6. DOI 10.1038/srep03489
- [74] ROSS, Jason S. ; WU, Sanfeng ; YU, Hongyi ; GHIMIRE, Nirmal J. ; JONES, Aaron M. ; AIVAZIAN, Grant ; YAN, Jiaqiang ; MANDRUS, David G. ; XIAO, Di ; YAO, Wang ; XU, Xiaodong: Electrical control of neutral and charged excitons in a monolayer semiconductor. In: *Nature Communications* 4 (2013), S. 1474. DOI 10.1038/ncomms2498
- [75] RENUCCI, J. B. ; TYTE, R. N. ; CARDONA, M.: Resonant Raman scattering in silicon. In: *Physical Review B* 11 (1975), Nr. 10, S. 3885–3895. DOI 10.1103/PhysRevB.11.3885
- [76] TOYOZAWA, Yutaka: Theory of line-shapes of the exciton absorption bands. In: *Progress of Theoretical Physics* 20 (1958), Nr. 1, S. 53–81. DOI 10.1143/PTP.20.53
- [77] VARSHNI, Y.P.: Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. In: *Physica* 34 (1967), Nr. 1, S. 149–154. DOI 10.1016/0031-8914(67)90062-6
- [78] PÄSSLER, R.: Basic Model Relations for Temperature Dependencies of Fundamental Energy Gaps in Semiconductors. In: *Physica Status Solidi (b)* 200 (1997), Nr. 1, S. 155–172.
- [79] TONGAY, Sefaattin ; ZHOU, Jian ; ATACA, Can ; LO, Kelvin ; MATTHEWS, Tyler S. ; LI, Jingbo ; GROSSMAN, Jeffrey C. ; WU, Junqiao: Thermally Driven Crossover from Indirect toward Direct Bandgap in 2D Semiconductors: MoSe₂ versus MoS₂. In: *Nano Letters* 12 (2012), Nr. 11, S. 5576–5580. DOI 10.1021/nl302584w
- [80] EBNONNASIR, Abbas ; NARAYANAN, Badri ; KODAMBAKA, Suneel ; CIOBANU, Cristian V.: Tunable MoS₂ bandgap in MoS₂-graphene heterostructures. In: *Applied Physics Letters* 105 (2014), Nr. 3. DOI 10.1063/1.4891430

- [81] SCHEUSCHNER, Nils ; GILLEN, Roland ; STAIGER, Matthias ; MAULTZSCH, Janina: Interlayer resonant Raman modes in few-layer MoS₂. In: *Physical Review B* 91 (2015), Nr. 23, S. 1–10. DOI 10.1103/PhysRevB.91.235409
- [82] ABELLÁN, Gonzalo ; WILD, Stefan ; LLORET, Vicente ; SCHEUSCHNER, Nils ; GILLEN, Roland ; MUNDLOCH, Udo ; MAULTZSCH, Janina ; VARELA, Maria ; HAUKE, Frank ; HIRSCH, Andreas: Fundamental Insights into the Degradation and Stabilization of Thin Layer Black Phosphorus. In: *Journal of the American Chemical Society*, Just Accepted (2017) DOI 10.1021/jacs.7b04971
- [83] RIBEIRO-SOARES, Jenaina ; ALMEIDA, R. M. ; BARROS, Eduardo B. ; ARAUJO, Paulo T. ; DRESSELHAUS, Mildred S. ; CANÇADO, Luiz G. ; JORIO, Ado: Group theory analysis of phonons in two-dimensional transition metal dichalcogenides. In: *Physical Review B* 90 (2014), Nr. 11, S. 32. DOI 10.1103/PhysRevB.90.115438
- [84] ZHAO, Yanyuan ; LUO, Xin ; LI, Hai ; ZHANG, Jun ; ARAUJO, Paulo T. ; GAN, Chee K. ; WU, Jumiati ; ZHANG, Hua ; QUEK, Su Y. ; DRESSELHAUS, Mildred S. ; XIONG, Qihua: Interlayer breathing and shear modes in few-trilayer MoS₂ and WSe₂. In: *Nano Letters* 13 (2013), Nr. 3, S. 1007–15. DOI 10.1021/nl304169w
- [85] MALARD, Leandro M. ; GUIMARÃES, Marcos H. D. ; MAFRA, Daniela L. ; MAZZONI, Mario S. C. ; JORIO, Ado: Group-theory analysis of electrons and phonons in *N*-layer graphene systems. In: *Physical Review B* 79 (2009), Nr. 12, S. 125426. DOI 10.1103/PhysRevB.79.125426
- [86] CASTELLANOS-GOMEZ, Andres ; VICARELLI, Leonardo ; PRADA, Elsa ; ISLAND, Joshua O. ; NARASIMHA-ACHARYA, K. L. ; BLANTER, Sofya I. ; GROENENDIJK, Dirk J. ; BUSCEMA, Michele ; STEELE, Gary A. ; ALVAREZ, J. V. ; ZANDBERGEN, Henny W. ; PALACIOS, J. J. ; VAN DER ZANT, Herre S. J.: Isolation and characterization of few-layer black phosphorus. In: *2D Materials* 1 (2014), Nr. 2, S. 025001. DOI 10.1088/2053-1583/1/2/025001

- [87] RIBEIRO-SOARES, Jenaina ; ALMEIDA, R. M. ; CANÇADO, Luiz G. ; DRESSELHAUS, Mildred S. ; JORIO, Ado: Group theory for structural analysis and lattice vibrations in phosphorene systems. In: *Physical Review B* 91 (2015), Nr. 20, 1–11. DOI 10.1103/PhysRevB.91.205421
- [88] HERZIGER, Felix ; MAY, Patrick ; MAULTZSCH, Janina: Layer-number determination in graphene by out-of-plane phonons. In: *Physical Review B* 85 (2012), Nr. 23, S. 235447. DOI 10.1103/PhysRevB.85.235447
- [89] LUI, Chun H. ; HEINZ, Tony F.: Measurement of layer breathing mode vibrations in few-layer graphene. In: *Physical Review B* 87 (2013), Nr. 12, S. 121404. DOI 10.1103/PhysRevB.87.121404
- [90] STAIGER, Matthias ; GILLEN, Roland ; SCHEUSCHNER, Nils ; OCHEDOWSKI, Oliver ; KAMPMANN, Felix ; SCHLEBERGER, Marika ; THOMSEN, Christian ; MAULTZSCH, Janina: Splitting of monolayer out-of-plane A'_1 Raman mode in few-layer WS_2 . In: *Physical Review B* 91 (2015), Nr. 19, 1–8. DOI 10.1103/PhysRevB.91.195419.
- [91] SCHEUSCHNER, Nils ; OCHEDOWSKI, Oliver ; SCHLEBERGER, Marika ; MAULTZSCH, Janina: Resonant Raman profiles and μ -photoluminescence of atomically thin layers of molybdenum disulfide. In: *Physica Status Solidi (B)* 249 (2012), Nr. 12, S. 2644–2647. DOI 10.1002/pssb.201200389

Danksagungen

Ich möchte an dieser Stelle allen herzlich danken, die mir in den letzten Jahren geholfen und so zu dieser Dissertation beigetragen haben:

- Besonderer Dank gebührt Janina Maultzsch für die Möglichkeit in ihrer Arbeitsgruppe zu forschen, für die Freiheit bei der Wahl der Forschungsthemen und die Möglichkeit an vielen Konferenzen teilzunehmen, die meinen wissenschaftlichen Horizont auf ein breites Themenfeld erweitert haben.
- Christoph Stampfer und Axel Hoffmann für die Begutachtung der Dissertation und Maria Krikunova für die Übernahme des Vorsitzes des Promotionsausschusses.
- Weiterhin danke ich Marika Schleberger und Oliver Ochedowski zunächst einmal dafür, dass ich durch sie erst richtig auf MoS₂ aufmerksam wurde als auch für die tolle wissenschaftliche Zusammenarbeit. Es waren zwar immer wirre, sehr hektische Messungen unter Zeitdruck, wenn Oliver Berlin besucht hat, aber es hat auch immer sehr viel Spaß gemacht. Weiterhin möchte ich Oliver noch einmal für seine Gastfreundschaft danken, als ich Duisburg zu Besuch war.
- Thomas Kure für seine Unterstützung bei den Tieftemperaturmessungen. Weiterhin danke ich ihm, Max Bügler, Gorden Callsen und Ole Hitzemann für die Unterstützung bei den Versuchen, die PL von MoS₂ zeitaufgelöst zu messen.
- Roland Gillen für die großartigen theoretischen Berechnungen, Diskussionen und für das Korrekturlesen der Dissertation.
- Weiterhin will ich allen Mitgliedern der AGs Hoffmann, Thomsen und Maultzsch für das gute und angenehme Arbeitsklima danken.
- Harald Scheel, Dirk Heinrich und dem Team der Werkstatt im vierten Stock für ihre Unterstützung bei technischen Fragestellungen.
- Anne-Marie Kaulitz, Sebastian Weigand und Felix Kampmann die ich während ihrer Bachelor- bzw. Masterarbeiten betreuen durfte. Insbeson-

dere möchte ich noch einmal Anne-Marie für ihre Geduld bei der Präparation von freistehendem MoS₂ danken.

- Claudia Backes für die sehr gute wissenschaftliche Zusammenarbeit.
- Maria O'Brien und Niall McEvoy für die CVD-TMDC Proben, auch wenn die Ergebnisse keinen Eingang in die Dissertation gefunden haben.
- Einen besonderen Dank gebührt an dieser Stelle natürlich auch meinen Eltern und meinem Bruder, die mich immer unterstützt haben.