

Ultraschnelle Dynamik in Graphen

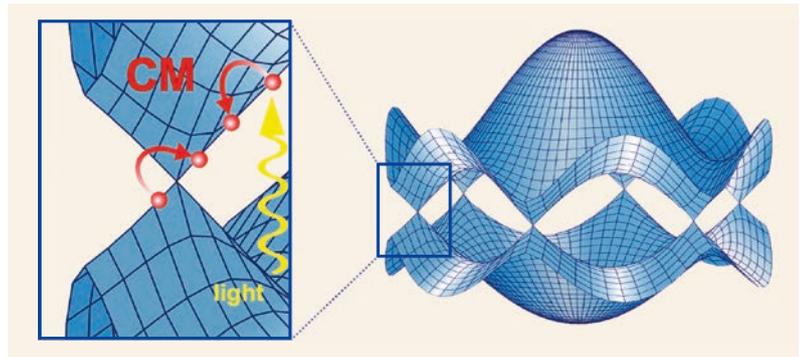
Auger-Prozesse können die Anzahl optisch angeregter Ladungsträger in Graphen deutlich erhöhen.

Ermin Malic

Graphen steht aufgrund seiner faszinierenden Eigenschaften im Fokus der Grundlagenforschung. Um Graphen in der Nanoelektronik technologisch anwenden zu können, ist ein fundamentales Verständnis der Dynamik von Elektronen im Nichtgleichgewicht notwendig. Die einzigartige elektronische Bandstruktur von Graphen öffnet nämlich zusätzliche Streukanäle, die zu einer technologisch vielversprechenden Vervielfachung optisch angeregter Elektronen führen können.

Der anhaltende Trend zur Miniaturisierung von elektronischen Bauteilen in der modernen Technologie steht vor fundamentalen physikalischen Grenzen. Die Suche nach neuen Konzepten hat atomdünne Nanostrukturen ins Zentrum der aktuellen Forschung gerückt [1]. Der bekannteste Vertreter dieser perfekten zweidimensionalen Materialien ist Graphen, das aus einer einzelnen Schicht von Kohlenstoff-Atomen besteht [2 – 4]. Lange Zeit galt Graphen als ein rein akademisches Material, das aufgrund zu erwartender thermodynamischer Instabilitäten nicht in der Realität existieren kann. Im Jahr 2004 gelang es Konstantin Novoselov und Andre Geim (Universität Manchester), eine einzelne Kohlenstoff-Schicht aus Graphit abzulösen und somit zum ersten Mal Graphen herzustellen [2]. Sie zeigten, dass das neue Material einzigartige Eigenschaften besitzt, die sowohl für die Grundlagenforschung als auch für technologische Anwendungen hoch interessant sind. So leitet Graphen elektrischen Strom ausgezeichnet, da sich Elektronen dort über weite Strecken nahezu stoßfrei bewegen können („ballistischer Transport“). Die starken Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen einerseits und die Biegsamkeit der gesamten Schicht andererseits ergeben ein außerordentlich reißfestes Material, das gleichzeitig flexibel und nahezu transparent bei optischen Frequenzen ist [3, 4].

Graphen besitzt außerdem einzigartige elektronische Eigenschaften. Im Gegensatz zu herkömmlichen Halbleitern ist es durch eine lineare und lückenfreie elektronische Bandstruktur gekennzeichnet (**Infokasten**). Aufgrund der fehlenden Bandlücke können Elektronen leicht zwischen Valenz- und Leitungsband streuen, insbesondere durch Auger-Prozesse. In Halbleitern sind diese Prozesse sehr unwahrscheinlich, da dort die Elektronen zunächst eine große Bandlücke überwinden müssen. Auger-Prozesse können die Zahl



Graphen besitzt eine spezielle Bandstruktur ohne Bandlücke. Dadurch können Auger-Prozesse zu einer Ver-

vielfachung (CM) optisch angeregter Ladungsträger führen.

der Ladungsträger verändern: Unter bestimmten Voraussetzungen vervielfachen sie die Zahl der Elektronen im Leitungsband bzw. der Löcher (fehlende Elektronen) im Valenzband (Carrier Multiplication, CM). Für viele Anwendungen in der Nanoelektronik ist die Anzahl der Ladungsträger entscheidend: Betrachten wir beispielsweise einen Photodetektor, der einfallendes Licht durch einen Photostrom registriert. Ein elektrisches Feld beschleunigt optisch erzeugte Elektronen und Löcher zu entgegengesetzten Elektroden, sodass ein Photostrom generiert wird. Die Sensitivität des Photodetektors lässt sich durch die Ladungsträgervervielfachung deutlich erhöhen, sodass es möglich ist, auch sehr schwaches Licht zu detektieren.

Was passiert mikroskopisch in Graphen, wenn es mit einem intensiven Laserpuls bestrahlt wird? Um dieser Frage nachzugehen, haben wir an der TU Berlin ein quantenmechanisches Modell entwickelt, das es uns erlaubt, den Weg der Elektronen von optisch angeregtem Nichtgleichgewicht über Streuprozesse bis hin zur Ausbildung einer Gleichgewichtsverteilung

KOMPAKT

- Graphen besitzt außerordentliche elektronische Eigenschaften, die durch eine lineare und lückenlose Bandstruktur (Dirac-Kegel) bestimmt sind.
- Die Nichtgleichgewichtsdynamik erfolgt über Streuprozesse von Elektronen untereinander sowie mit Phononen auf einer ultraschnellen Femtosekunden-Zeitskala.
- Effiziente Streuung durch Auger-Prozesse führt zu einer signifikanten Vervielfachung zuvor optisch angeregter Elektronen.

Prof. Dr. Ermin Malic, Department of Physics, Chalmers University of Technology, Fysikgården 1, 41258 Gothenburg, Schweden – Preisträgerartikel anlässlich der Verleihung des Walter-Schottky-Preises 2016 auf der Jahrestagung der DPG in Regensburg

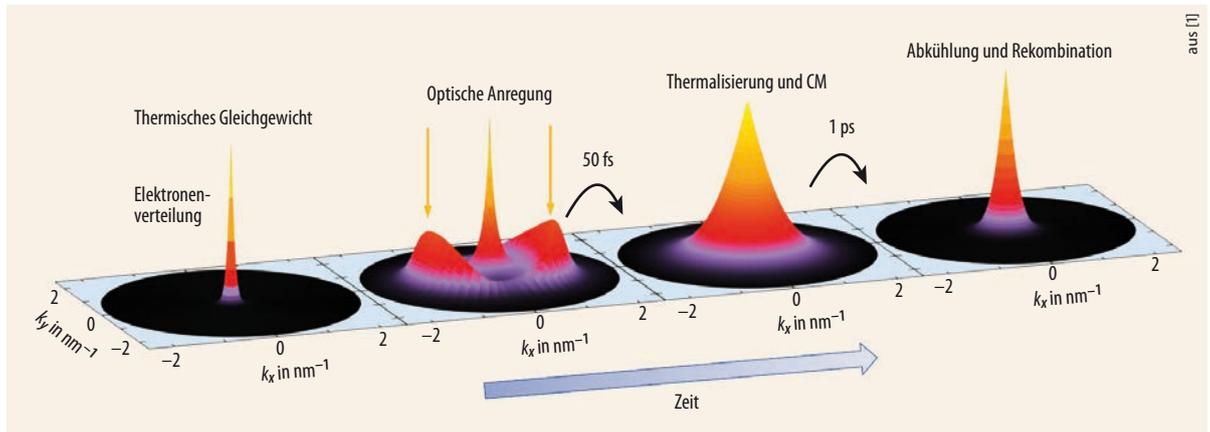


Abb. 1 Anhand der Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Elektronen im Leitungsband entlang des Dirac-Kegels mit dem Impuls $k = (k_x, k_y)$ lassen sich die

wichtigsten Schritte der Elektronendynamik illustrieren (von links nach rechts): thermische Gleichgewichtsverteilung, optische Erzeugung einer Nichtgleich-

gewichtsverteilung, Thermalisierung und Vervielfachung optisch angeregter Elektronen (CM) sowie Abkühlung und Rekombination der Elektronen.

mikroskopisch zu verfolgen [1]. Da die besondere elektronische Bandstruktur in Graphen zusätzliche Streukanäle ermöglicht, ist die Dynamik der Elektronen ein faszinierendes Thema. Diese Dynamik umfasst vier wichtige Schritte (**Abb. 1**):

- **Thermische Gleichgewichtsverteilung:** Vor der Anregung befinden sich Elektronen in einem thermischen Gleichgewicht. Sie besetzen die niedrigsten energetischen Zustände um den Dirac-Punkt herum. Die Anfangstemperatur bestimmt die Breite der Verteilung.
- **Optische Erzeugung einer Nichtgleichgewichtsverteilung:** Die Elektronen absorbieren die Energiequanten des eintreffenden Lichts (Photonen) und besetzen im Leitungsband Zustände, deren Energie der Photonenenergie des Laserpulses entspricht. Die Verteilung der Elektronen ist damit nicht mehr im Gleichgewicht.
- **Thermalisierung und Vervielfachung optisch angeregter Elektronen:** Das dynamische Verhalten läuft zunächst auf einer ultraschnellen Zeitskala von einigen Femtosekunden ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) ab: Die Elektronen

streuern miteinander über die Coulomb-Wechselwirkung oder mit quantisierten Gitterschwingungen (Phononen), wobei sie Energie an das Kristallgitter abgeben. Durch diese Thermalisierung entsteht bereits innerhalb von 50 fs eine heiße Gleichgewichtsverteilung der Elektronen. Unter bestimmten Voraussetzungen vervielfacht sich dabei die Anzahl der Ladungsträger.

■ **Abkühlung und Rekombination der Elektronen:** Der letzte dynamische Schritt erfolgt durch die Elektron-Phonon-Streuung auf einer etwas langsameren Zeitskala von einigen Pikosekunden ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$). Dabei geben die Elektronen einen großen Teil ihrer Energie an das Gitter ab und können auch ins Valenzband zurückgestreut werden (Rekombination). Die Verteilung ihrer Aufenthaltswahrscheinlichkeit wird nun immer schmäler und führt schließlich zur anfänglichen thermischen Gleichgewichtsverteilung zurück.

Wie schnell die einzelnen Streukanäle ablaufen und wie das Zusammenspiel der verschiedenen miteinander konkurrierenden Streuprozesse funktioniert, hängt von den Anfangs- und Anregungsbedingungen ab. Während die Elektron-Elektron-Streuung bei starken optischen Anregungen dominiert, spielt die Elektron-Phonon-Streuung bei hohen Temperaturen und schwacher Anregung die entscheidende Rolle. Durch die mikroskopische Kenntnis der einzelnen Streukanäle lassen sich Aspekte der Dynamik gezielt beeinflussen und im Hinblick auf bestimmte Anwendungen optimieren.

Die Auger-Streuung ist ein spezieller Elektron-Elektron-Streuprozess, der die Zahl der Ladungsträger verändern kann. Man unterscheidet zwischen der Auger-Rekombination und Stoßionisation als zwei zueinander inversen Prozessen. Bei der Stoßionisation streut ein optisch angeregtes Elektron in einen energetisch tieferen Zustand. Die freigewordene Energie regt ein weiteres Elektron aus dem Valenzband an [5]. Damit erhöht sich die Zahl der Elektronen im Leitungsband und die Zahl der Löcher im Valenzband (**Abb. 2**). Bei der Auger-Rekombination rekombiniert dagegen ein Elektron mit einem Loch, sodass die Zahl

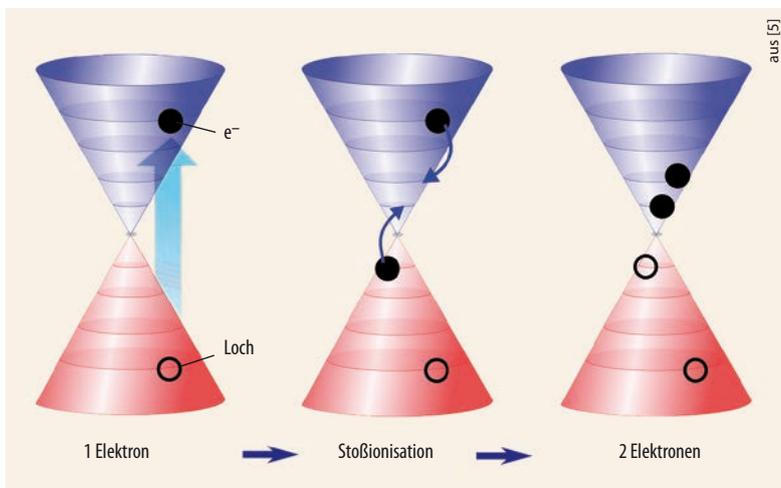


Abb. 2 Wird ein Elektron durch optische Anregung in das Leitungsband (blau) gehoben, bleibt im Valenzband (rot) ein Loch als positive Ladung zurück. Bei der Stoßionisation, einem Auger-Prozess,

überträgt das Elektron im Leitungsband Energie auf ein weiteres Elektron im Valenzband. Dabei verdoppelt sich die Zahl der Ladungsträger.

der Ladungsträger sinkt. Im Gleichgewicht halten sich diese beiden Prozesse die Waage, und die Zahl der Ladungsträger bleibt erhalten. Während bei herkömmlichen Halbleitern Auger-Streuung aufgrund der zu überwindenden Bandlücke und parabolischen Bänder kaum auftritt, sind diese Prozesse in Graphen von entscheidender Bedeutung.

Effiziente Auger-Streuprozesse

Welchen Effekt haben Auger-Prozesse nach ultrakurzer optischer Anregung? Um dieser Frage nachzugehen, haben wir im Rahmen unseres theoretischen Modells die zeitliche Entwicklung der gesamten Ladungsträgerdichte $N(t)$ vor und nach einer optischen Anregung sowie unter Berücksichtigung einzelner Streukanäle berechnet (Abb. 3). Im Gleichgewicht ist die thermische Ladungsträgerdichte $N(t) = N_T$ konstant. Durch die optische Anregung entstehen zusätzliche Ladungsträger, sodass während der Dauer des optischen Pulses die Ladungsdichte um den rein optisch erzeugten Wert N_{opt} ansteigt. Nach dem Puls bleibt $N(t)$ konstant, wenn keine Streuprozesse stattfinden. Durch Einschalten der Elektron-Elektron-Streuung steigt die Ladungsträgerdichte überraschenderweise auch nach dem Puls deutlich an, bis sich ein stationärer Wert einstellt. Es findet eine Ladungsträgervervielfachung statt. Der Vervielfachungsfaktor $CM(t)$ ist durch

$$CM(t) = \frac{N(t) - N_T}{N_{opt}}$$

bestimmt [5]. In unserem Fall beträgt der Vervielfachungsfaktor 3,7 – aus einem optisch erzeugten hochenergetischen Elektron entstehen durch interne Auger-Prozesse also knapp vier Elektronen mit geringerer Energie. Der mikroskopische Mechanismus dieser Vervielfachung ist die Stoßionisation, die aufgrund der anfänglichen Verteilung der Elektronen gegenüber dem inversen Prozess der Auger-Rekombination deutlich bevorzugt wird. Die Effizienz der Auger-Rekombinati-

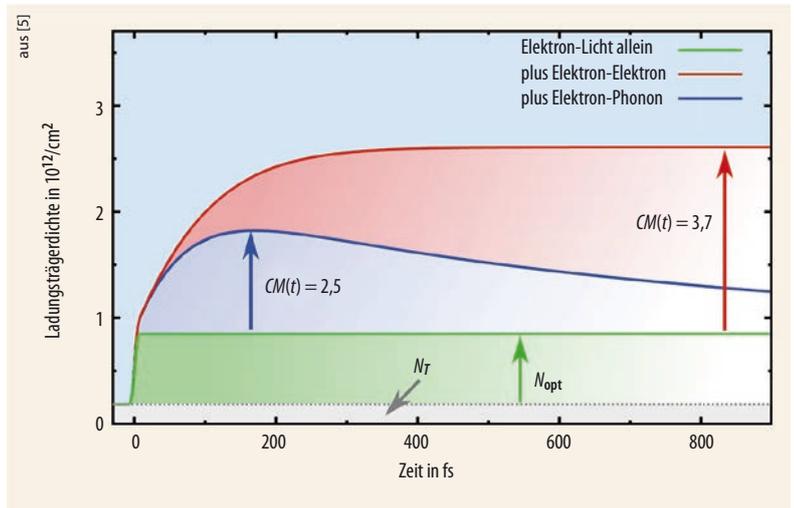


Abb. 3 Die Ladungsträgerdichte $N(t)$ ergibt sich aus der zeitlich konstanten thermischen Dichte N_T (grau) und der Dichte N_{opt} (grün), die während des Laserpulses optisch erzeugt wird. Elektron-Elektron-Streuung erhöht $N(t)$ in Form von Auger-Prozessen (rot). Die Elektron-Phonon-Streuung gleicht dies teilweise aus (blau).

on ist durch das Pauli-Prinzip stark eingeschränkt, da Elektronen einen quantenmechanischen Zustand nicht mehrfach besetzen können. Nachdem die Elektronen thermalisiert sind, nähern sich die Streuraten der beiden Auger-Prozesse einander an, und die Ladungsträgerdichte erreicht einen stationären Wert.

Diese Betrachtung berücksichtigt bisher keine Elektron-Phonon-Prozesse. Diese spielen allerdings eine wichtige Rolle, weil ein angeregtes Elektron, das mit einem Phonon streut und somit Energie an das Gitter abgibt, für Auger-Prozesse verloren geht. In der vollständigen Dynamik mit Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-Streuung reduziert sich der Vervielfachungsfaktor $CM(t)$ daher auf einen Wert von 2,5. Die Vervielfachung findet demnach trotz der Streuung mit Phononen statt und bleibt auf einer Zeitskala von einigen Pikosekunden erhalten. In diesem Zeitraum stehen die erzeugten Ladungsträger für technologische Anwendungen zur Verfügung, z. B. zur Erzeugung eines Photostroms in einem Photodetektor.

ELEKTRONISCHE BANDSTRUKTUR

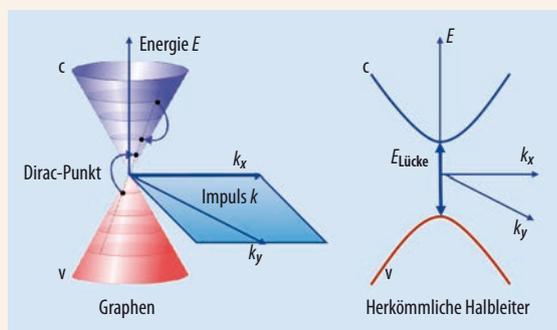
In einem Atom befinden sich Elektronen in diskreten Energieniveaus. Bilden die Atome einen Festkörper, verbreitern sich diese Niveaus zu elektronischen Bändern. Neben der Energie E haben Elektronen in einem periodischen Material (Kristallgitter) auch einen Impuls \mathbf{k} . Die Beziehung zwischen Energie und Impuls bezeichnet man als Dispersionsrelation oder elektronische Bandstruktur.

Die optischen Eigenschaften herkömmlicher Halbleiter wie GaAs sind durch eine parabolische Bandstruktur bestimmt:

$$E^{cv} = \pm \left(\frac{E_{Lücke}}{2} + \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m} \right),$$

Dabei sind $E_{Lücke}$ die materialspezifische Bandlücke zwischen Leitungs- (c) und Valenzband (v) und m die effektive Masse, welche die Krümmung der Bänder festlegt.

Elektronen in Graphen können dagegen Zustände entlang eines Dirac-Kegels besetzen, der durch eine lineare Beziehung zwischen der Energie E und dem Impuls $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$



gekennzeichnet ist: $E^{cv} = \pm \hbar v_f |\mathbf{k}|$. Hierbei ist v_f die Fermi-Geschwindigkeit der Elektronen. Aufgrund der fehlenden Bandlücke können Elektronen effizient zwischen Leitungs- und Valenzband streuen und so zu einer Vervielfachung der Ladungsträger beitragen.

#) Heinrich Kurz ist leider am 12. März 2016 überraschend verstorben. Ein Nachruf findet sich im Physik Journal, Juni 2016, S. 50.

Unsere Vorhersage der Ladungsträgervielfachung in Graphen [5] wurde kürzlich in hochauflösenden Pump-Probe-Untersuchungen bei der AMO GmbH in Aachen auch experimentell nachgewiesen [6]. Das Experiment ergab in Übereinstimmung mit unserer Theorie einen Vervielfachungsfaktor von etwa 2. Weitere Studien zeigten, dass die Vervielfachung auch bei realistischen gedopten Graphen-Schichten sowie bei Landau-quantisiertem Graphen [7, 8] stattfindet. Aktuell untersuchen wir, ob sie sich auch technologisch in Graphen-basierten Photodetektoren ausnutzen lässt.

Danksagung

Ich möchte mich bei meinem Doktorvater Andreas Knorr für seine fortwährende Unterstützung bedanken. Ein herzlicher Dank geht auch an meine Studenten, die durch ihr Engagement unsere Forschung an Graphen erst ermöglicht haben. Hierbei sind insbesondere Torben Winzer, Florian Wendler und Gunnar Berghäuser hervorzuheben. Außerdem möchte ich mich bei unseren experimentellen Kooperationspartnern für die erfolgreiche Zusammenarbeit bedanken, insbesondere bei Manfred Helm und Stephan Winnerl (Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf) sowie Heinrich Kurz^{#)} und Daniel Neumaier (AMO GmbH, Aachen). Schließlich bedanke ich mich bei der DFG (SPP 1459, SFB 658) und der Einstein-Stiftung für die finanzielle Unterstützung unserer Forschung.

Literatur

- [1] E. Malic und A. Knorr, Graphene and Carbon Nanotubes: Ultrafast Relaxation Dynamics and Optics, Wiley-VCH, Weinheim (2013)
- [2] K. S. Novoselov et al., Science **306**, 666 (2004)
- [3] A. K. Geim und K. S. Novoselov, Nature Mater. **6**, 183 (2007)
- [4] K. S. Novoselov, Graphene: Materials in the Flatland, Nobel Lecture, Rev. Mod. Phys. **83**, 837 (2010)
- [5] T. Winzer, A. Knorr und E. Malic, Nano Lett. **10**, 4839 (2010)
- [6] T. Plötzing et al., Nano Lett. **14**, 5371 (2014)
- [7] E. Malic et al., Microscopic View on Ultrafast Carrier Dynamics in Graphene, In: R. Binder, Optical Properties of Graphene, World Scientific, Singapore (2016)
- [8] F. Wendler, A. Knorr und E. Malic, Nat. Commun. **5**, 3703 (2014)

DER AUTOR

Ermin Malic promovierte 2008 an der TU Berlin. Nach Forschungsaufenthalten am Massachusetts Institute of Technology (MIT) sowie in Italien und Spanien übernahm er 2011 die Leitung einer Einstein-Nachwuchsgruppe an der TU Berlin. Er wurde für seine Arbeiten mehrfach ausgezeichnet, u. a. mit dem Karl-Scheel-Preis 2013, dem Chorafas Foundation Prize 2008 und dem DAAD-Preis 2005. Seit 2015 ist er Professor an der Chalmers University of Technology in Göteborg und leitet gleichzeitig eine Forschungsgruppe an der TU Berlin. Seine Freizeit verbringt er mit Lesen und Reisen.



Young Scientist Award for Socio- and Econophysics

Die Deutsche Physikalische Gesellschaft schreibt den „Young Scientist Award for Socio- and Econophysics“ aus, der auf der DPG-Frühjahrstagung der Sektion kondensierte Materie (SKM) 2017 in Dresden verliehen werden soll.

Der Young Scientist Award for Socio- and Econophysics verfolgt das Ziel, die Arbeit junger Forscherinnen und Forscher zu fördern und herausragende wissenschaftliche Beiträge zu würdigen, die mit aus der Physik stammenden Methoden zu einem besseren Verständnis von sozio-ökonomischen Problemen beitragen. Der jährlich vergebene Preis richtet sich an junge Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler, die bis zum Ende der Einreichungsfrist das 40. Lebensjahr noch nicht vollendet haben, und ist mit 5.000 EUR dotiert.

Der Fachverband sozio-ökonomischer Systeme (SOE) ist ein Fachverband der Deutschen Physikalischen Gesellschaft. Seine Ziele sind die Förderung der Forschung und Koordination der Aktivitäten zu diesen Themen in Zusammenarbeit mit vergleichbaren europäischen Fachgesellschaften, sowie die Begeisterung junger Physikerinnen und Physiker für ökonomische, urbane und soziale Fragestellungen. Die Verleihung findet im Rahmen der Frühjahrstagung der Sektion kondensierte Materie (SKM) der DPG statt.

Nominierungsberechtigt sind Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler mit Hochschulabschluss (Nominierende sind von der Mitwirkung in der Jury ausgeschlossen).

Auswahlverfahren:

Die vom Fachverband Physik sozio-ökonomischer Systeme eingesetzte Jury identifiziert unter den Nominierten eine Preisträgerin oder einen Preisträger.

Einreichung bis zum 1. Dezember 2016 unter:

<http://www.dpg-physik.de/dpg/gliederung/fv/soe/YSA/>

Die vollständige **Nominierung** umfasst

- eine Begründung des Vorschlages durch Würdigung der herausragenden wissenschaftlichen Beiträge der/des Nominierten
- eine Auflistung der für den YSA relevanten Publikationen
- Geburtsdatum oder Alter der/des Nominierten
- Kontaktdaten mit Link auf Homepage von Kandidat/in und vorschlagender Person
- Vorschlag weiterer Gutachter (mit Kontaktdaten)