

# Hohe Ladung trifft dünne Schicht

In zweidimensionalen Materialien können hochgeladene Ionen durch Ladungsaustausch Energie deponieren und die freitragenden Schichten strukturieren.

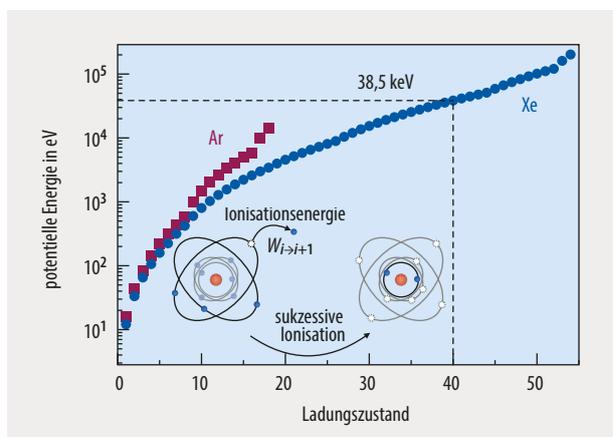
Richard A. Wilhelm

Beim Durchgang durch zweidimensionale Materialien werden langsame Ionen in hohen Ladungszuständen neutralisiert und deponieren ihre potentielle Energie im Material. Dies perforiert susceptible Materialien in definierter Weise und lässt sich durch einen interatomaren, nicht-strahlenden Abregungsprozess quantitativ beschreiben. Dieser Artikel stellt generelle Eigenschaften hochgeladener Ionen vor und diskutiert neueste Erkenntnisse zur Ladungsaustauschspektroskopie und Nanostrukturierung von freitragenden zweidimensionalen Materialien und ihren Heterostrukturen.

Ionen lassen sich in vielen Anwendungen nutzen, um beispielsweise Oberflächen zu glätten oder gezielt aufzurauen oder um die elektronischen Eigenschaften von Festkörpern durch Implantation von Ionen zu kontrollieren. Außerdem eignen sich Ionen, um dünne Schichten tiefenaufgelöst zu analysieren. Im Vergleich zu elektrostatisch unterstützten Methoden besitzen Ionen eine deutlich größere Masse und eine veränderliche Eigenschaft: ihren Ladungszustand. Die Ladung eines Ions kann entweder leicht negativ sein oder durch sukzessive Ionisation von Elektronen hohe positive Werte erreichen. In Atomen hat jedes Elektron eine eher kleine Bindungsenergie: Sie liegt bei etwa 10 eV für Valenzelektronen und einigen keV für

kernnahe Elektronen. Allerdings nimmt sie mit jedem Ionisationsschritt zu: Für Ladungszustände zwischen 30 und 40 beträgt der gesamte Energieaufwand zum Erreichen dieser Ladung für schwere Ionen wie Xenon zwischen 10 und 40 keV (**Abb. 1**) – diese potentielle Energie ist ein für Ionen einzigartiger Parameter [1].

Wenn Ionen in hohen Ladungszuständen vorliegen, kann sich dies durch Elektroneneinfang oder -emission zeitlich ändern. Trifft ein Ion auf eine Festkörperoberfläche, so tritt es mit dem elektronischen System der Oberfläche in Wechselwirkung. Besitzen die Ionen Geschwindigkeiten, die kleiner sind als die Fermi-Geschwindigkeit des Materials von etwa  $10^6$  m/s (oder näherungsweise kleiner als die Elektronenorbitalgeschwindigkeit), dominiert der Elektroneneinfang. Bei der Neutralisation setzt das Ion die in ihm gespeicherte potentielle Energie frei. Als Ergebnis bilden sich typischerweise Nanostrukturen wie Löcher, Hügelchen oder Kraterstrukturen auf der Oberfläche aus, die für Anwendungen interessant sein können. Im Detail stellen sich die Fragen, wie die Abgabe der potentiellen Energie an das Material funktioniert und durch welchen Mechanismus sich die Nanostrukturen bilden [2]. Beispielsweise bestimmt der zeitliche Verlauf des Ladungsaustauschs, der Energieabgabe und der elektronischen Antwort der Oberfläche das Depositionsprofil der potentiellen Energie. Dieses Profil ist ein wichtiger Ausgangsparameter für Simulationen der Oberflächenmodifikation.



**Abb. 1** Die Schalenstruktur der Argon- und Xenon-Ionen spiegelt sich in der Kurvenform wider. Die Bindungsenergie kernnaher Elektronen ist für hochgeladene Ionen viel größer als bei einem neutralen (Ausgangs-)Atom.

## Ausgetauschte Ladungen

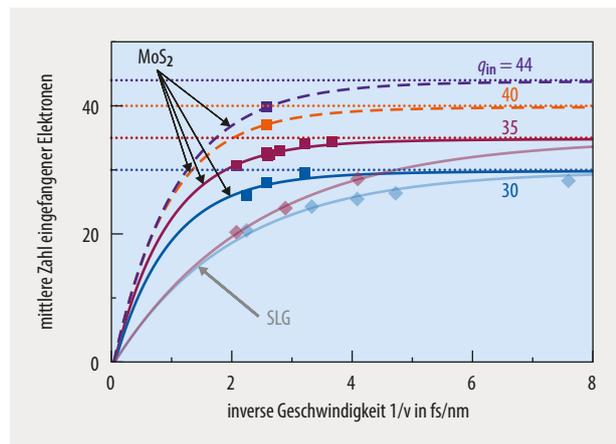
Freitragende zweidimensionale Materialien benötigen kein Substrat. Ein Beispiel für solche Folien ist Graphen, aber auch strukturell komplexere Materialien wie Übergangsmetall-Dichalkogenide eignen sich hervorragend, um den Ladungsaustausch hochgeladener Ionen zu untersuchen. Wesentlich ist dabei, dass Ladungsaustausch und Abgabe der potentiellen Energie auf einer sehr kurzen Zeitskala im Femtosekundenbereich stattfinden und Ionen mit Energien von einigen keV dünne zweidimensionale Materialien in etwa dieser Zeit passieren. In dickeren Schichtsystemen erfolgt die Neutralisation schnell in einem Teil des Materials, sodass nur eine obere Abschätzung der Ladungsänderung transmittierter Ionen pro Zeiteinheit möglich ist.

Xenon-Ionen fangen im Mittel unterschiedlich viele Elektronen ein, wenn sie bei verschiedenen Geschwindig-

keiten durch einlagiges Graphen oder MoS<sub>2</sub> transmittiert werden (**Abb. 2**). Aus der Skalierung der inversen Geschwindigkeit mit der Materialdicke folgt direkt die Wechselwirkungszeit – hier im Femtosekundenbereich. Danach sind die Ionen im Wesentlichen vollständig neutralisiert. Dabei treten allerdings zwei konzeptionelle Probleme auf: Einerseits lässt sich die Materialdicke einer einzelnen atomaren Schicht schwer definieren, und das Ion tritt durch seine hohe Ladung bereits vor der Transmission mit dieser in Wechselwirkung. Andererseits bedarf es zum Erreichen dieser niedrigen Ladungszustände nicht nur des Einfangs der Elektronen, sondern auch der Abgabe der potentiellen Energie während der Durchgangszeit. Denn der Elektroneneinfang erfolgt im Wesentlichen resonant vom Fermi-Niveau der Oberfläche und bildet ein hohles Atom (**Infokasten** „Hohle Atome“). Würde dieses seine potentielle Energie nicht direkt an das Material abgeben, müsste es auf dem Weg zum Detektor durch strahlende und nicht-strahlende Abregung in den Grundzustand übergehen – innerhalb von Mikrosekunden. Dabei dominieren jedoch Auger-artige Prozesse, sodass das Ion am Ende wieder hochgeladen wäre. Das widerspricht den Messergebnissen: Es muss ein Prozess existieren, der die große potentielle Energie derart vom einfallenden Ion abtransportiert, dass eine anschließende Elektronenemission vom Ion unterdrückt ist.

### Zerfall zwischen den Atomen

Das einfallende hohle Atom kann sich nach der resonanten Neutralisation ohne weitere Wechselwirkung mit der Oberfläche strahlend und nicht-strahlend abregen. Daneben existiert ein nicht-strahlender interatomarer Abregungskanal zwischen dem Projektil und den Atomen der Oberfläche [4]. Je nachdem, ob dieser interatomare Auger-Prozess mit einer starken oder schwachen Störung der atomaren Zustände einhergeht, ergeben sich verschiedene Bezeichnungen – von Penning-Ionisation über (in-)direkte Auger-



**Abb. 2** Bei der Transmission durch freistehendes Graphen (SLG) und MoS<sub>2</sub> fangen Xenon-Ionen mit verschiedenen Anfangsladungszuständen  $q_{in}$  in Abhängigkeit von der inversen Geschwindigkeit unterschiedlich viele Elektronen im Mittel ein (Symbole). Die Kurven stellen exponentielle Fits dar, wobei die gestrichelten Linien eine erhöhte Unsicherheit haben.

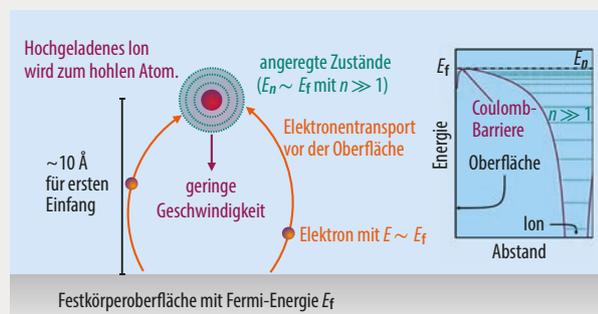
Abregung bis hin zu interatomarem Coulomb-Zerfall (ICD, **Infokasten** „Interatomarer Coulomb-Zerfall“) [5, 6]. Letzterer wird insbesondere in zweiatomigen Edelgasmolekülen beschrieben und experimentell vermessen, tritt aber auch in anderen Systemen wie elektronisch angeregten Quantendots auf.

Sobald das hohle Atom durch eine atomare Schicht der Oberfläche tritt, nähert es sich mehreren Atomen auf weniger als 1 Å. Bei solch kleinen Abständen kann der interatomare Coulomb-Zerfall eine Rate von 10<sup>15</sup> pro Sekunde erreichen, d. h. die Lebensdauer des hohlen Atoms entspricht der Transmissionszeit durch ein zweidimensionales Material. Die abgegebene potentielle Energie führt zur Anregung von Elektronen in der Oberfläche. Diese können vom Valenzband das Leitungsband erreichen oder in

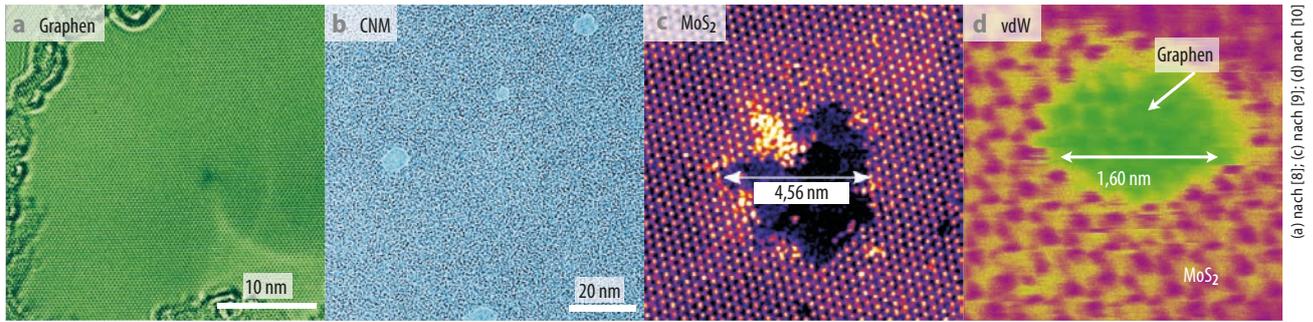
## Hohle Atome

Der Ladungseinfang langsamer Ionen mit hohen Ladungszuständen erfolgt vor der Oberfläche dominant mittels **resonantem Einfang**. Elektronen erreichen das Ion klassisch über die Coulomb-Barriere, wobei das Ion zuerst die am schwächsten gebundenen Elektronen des Festkörpers einfängt. Deren Bindungsenergie  $E_b$  entspricht etwa der Fermi-Energie  $E_f$  im Metall bzw. der Valenzbandoberkante  $E_v$  im Material mit Bandlücke. Zu dieser Bindungsenergie gehört in einem hochgeladenen Ion ein Zustand mit hoher Hauptquantenzahl  $n$ , weil  $q$  Elektronen vorher ionisiert wurden. Die Zahl  $n$  lässt sich in einem Ion mit ursprünglichem Ladungszustand  $q$  in guter Näherung zu  $n \approx q$  abschätzen. Nach dem Einfang von  $q$  Elektronen ist das einfallende Ion neutral, trägt aber eine Anregungsenergie, die näherungsweise durch die gesamte potentielle Energie gegeben ist. In einem solchen **hohlen Atom** sind energetisch und räumlich weit außen liegende Zustände besetzt, innere dagegen unbesetzt. Im Gegensatz zu herkömmlichen Rydberg-Atomen befinden sich hier Dutzende Elektronen in Zuständen mit hohem  $n$ .

Strahlende und nicht-strahlende Abregungskaskaden bestimmen die **Lebensdauer** eines hohlen Atoms im Vakuum. Nicht-strahlende



Prozesse dominieren durch höhere Raten. Die Raten beider Prozesse skalieren mit der Hauptquantenzahl  $n$  wie  $1/n^{3,5}$  bzw.  $1/n^{4,3}$  [3]: Sie sind im hohlen Atom viel langsamer als z. B. für konventionelle K-Schalenvakanzabregung. Im Vakuum lädt sich das hohle Atom auf dem Weg in den Grundzustand wieder auf; in einer Oberfläche bestimmen interatomare Energietransferprozesse die Lebensdauer.



**Abb. 3** Die Aufnahmen mit dem Transmissionselektronenmikroskop zeigen freistehendes Graphen (a) und ioneninduzierte Poren in 1 nm dicken Kohlenstoff-Nanomembranen (b, BPT-CNM) nach der Bestrahlung mit  $Xe^{40+}$ -Ionen mit 180 keV sowie freistehendes  $MoS_2$  (c;  $Xe^{38+}$ -Ionen, 180 keV) und eine freitragende Van-der-Waals-Heterostruktur aus  $MoS_2$  und Graphen (d;  $Xe^{38+}$ -Ionen, 170 keV), wobei die  $MoS_2$ -Schicht in Richtung des einfallenden Ionenstrahls orientiert war. Linienweise Kontrastsprünge sind durch die schwache Bindung von Mo-Atomen an der Kante der Pore bedingt und der daraus folgenden Mobilität der Atome während der Messung.

das Vakuum emittiert werden. Zum einen folgt eine hohe Dichte elektronischer Anregungen und zum anderen eine hohe Ausbeute sekundärer, niederenergetischer Elektronen sowie die (kurzzeitige) positive Aufladung der Oberfläche. Die sekundäre Elektronenausbeute ist etwa zwei- bis dreimal so groß wie der initiale Ladungszustand  $q_{in}$  und lässt sich experimentell für freitragendes Graphen nachweisen.

Der interatomare Coulomb-Zerfall kommt typischerweise in van-der-Waals-gebundenen Edelgasmolekülen vor; beim Ionenstoß treten aber viel kleinere interatomare Abstände auf. Diese stören die atomaren Niveaus und erschweren die Beschreibung des Prozesses konzeptuell. Dennoch lässt sich die Rate mit einem virtuellen Photonenmodell mit geeigneten Näherungen für kleine atomare Abstände quantitativ abschätzen.

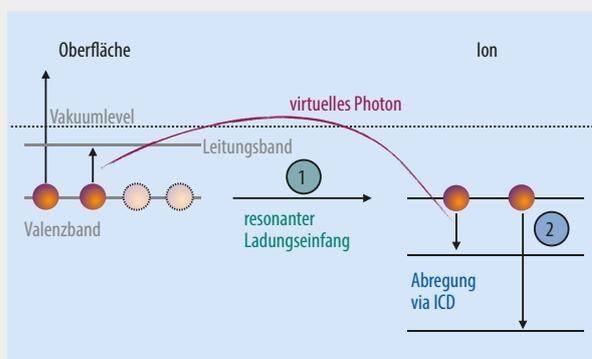
### Gezielt perforiert

Weil sich das hohle Atom mittels interatomarem Coulomb-Zerfall abregt und seine potentielle Energie in wenigen Femtosekunden abgeben kann, wird eine hohe Leistungsdichte (Energie pro Zeit und Fläche) in das elektronische

System der Oberfläche eingebracht. Das Ion und seine schnelle Neutralisation stören den Festkörper somit stark. Halbmetalle wie Graphen und andere metallische Materialien können die angeregten Leitungsbandelektronen innerhalb weniger Femtosekunden über einen großen Bereich verteilen, sodass entstandene Löcher in der Bandstruktur schnell neutralisieren. Dagegen dissipieren Materialien mit geringerer Elektronen- und Lochmobilität die Aufladungen und Anregungen nur sehr viel langsamer. Auf dieser längeren Zeitskala schwächt die eingebrachte potentielle Energie in erster Linie atomare Bindungen in der Oberfläche – oder hebt diese ganz auf. Atome desorbieren anschließend von der Oberfläche. Das Ergebnis ist eine Perforation des suszeptiblen zweidimensionalen Materials, sodass effektive molekulare Filter entstehen.

Untersuchungen mittels Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie (Laser-SNMS) beim Einschlag hochgeladener Ionen haben kürzlich gezeigt, dass von  $MoS_2$  im Wesentlichen neutrale Atome bei hyperthermischen Energien abgetragen werden [7]. Diese Ergebnisse auf zweidimensionalen Materialien sind im Einklang mit früheren Studien auf Bulk-Oberflächen. Sie deuten auf die elektro-

## Interatomarer Coulomb-Zerfall



Der **interatomare Coulomb-Zerfall** (ICD) beschreibt einen Auger-Prozess bzw. den Zerfall einer elektronischen Anregung, wobei zwei Wechselwirkungszentren im Abstand  $R$  Energie, aber keine Ladung

auszutauschen. Ein Zentrum gibt Energie ab und wechselt damit in einen energetisch niedrigeren Zustand; das andere nimmt die Energie auf, und typischerweise wird dabei ein Elektron ionisiert. Ist der Abstand  $R$  deutlich größer als der Atomradius, gilt für die ICD-Rate  $\Gamma \propto 1/R^6$ . Der ICD lässt sich näherungsweise als Emission und Absorption eines virtuellen Photons beschreiben. Bei kleineren interatomaren Abständen ist es nötig, die räumliche Ausdehnung der Zentren zu berücksichtigen, d. h. sie nicht als  $\delta$ -Funktionen der Polarisierbarkeit zu beschreiben.

Für kleine initiale Ladungszustände der Ionen und damit auch kleine potentielle Energien konkurriert der verwandte Prozess des **Interatomic Coulombic Electron Capture** (ICEC), bei dem das Ion Elektronen nicht-resonant einfängt. Bei hochgeladenen Ionen ist jedoch der nicht-resonante Einfang in Zustände mit  $n \ll q_{in}$  (d. h.  $\Delta E = E_f - E_b \sim 0,1 - 1$  keV) sehr viel langsamer bzw. unwahrscheinlicher als ein (nahezu) resonanter Einfang in Schalen mit  $n \sim q_{in}$  (d. h.  $\Delta E \sim 0 - 10$  eV).

nisch getriebene Desorption hin – im Gegensatz zu reiner Coulomb-Explosion, wie sie in (isolierten) Molekülen nach Beschuss mit hochgeladenen Ionen oder einem Laser auftritt.

In Zusammenarbeit mit Marika Schleberger von der Universität Duisburg-Essen konnten wir in einer Reihe von Arbeiten zeigen, dass Graphen beim Beschuss mit hochgeladenen Ionen inert bleibt (**Abb. 3a**). Freitragende kurzreichweitig geordnete (isolierende) Kohlenstoff-Nanomembranen werden dagegen mit nahezu 100-prozentiger Effizienz auf der Nanoskala perforiert (**Abb. 3b**): Jedes Ion erzeugt etwa eine Pore [11]. Auch halbleitendes MoS<sub>2</sub> zeigt Perforation, wobei der Radius der Poren um einen Faktor 3 bis 4 kleiner ist als bei den Kohlenstoff-Nanomembranen (**Abb. 3c**) [9]. In allen Fällen beträgt die deponierte kinetische Energie zwischen 1 und 5 keV und ist damit deutlich geringer als die potentielle Energie. Die geringe Schichtdicke unterdrückt ausgeprägte kinetisch getriebene Kollisionskaskaden und führt zu einer klaren Abhängigkeit der Porengröße vom Ladungszustand. Interessanterweise zeigt eine Van-der-Waals-Heterostruktur aus MoS<sub>2</sub> und Graphen genau das Verhalten der individuellen Schichten: Während MoS<sub>2</sub> perforiert wird, bleibt das darunter liegende Graphen intakt (**Abb. 3d**). Dreht man diese Heterostruktur um, sodass das Graphen in Richtung der einfallenden Ionen zeigt, bleiben beide Schichten intakt. Das Graphen schützt also die MoS<sub>2</sub>-Schicht vor der potentiellen Energie – genauso wie es eine effiziente vom interatomaren Coulomb-Zerfall getriebene Energieabgabe in der ersten atomaren Lage erwarten lässt. Da in Van-der-Waals-Heterostrukturen die Leitfähigkeit zwischen den Schichten (interlayer) um mindestens zwei Größenordnungen kleiner ist als innerhalb einer Schicht (intralayer), ist auch ein Übersprechen der elektronischen Anregungen zwischen den Lagen klein gegenüber der Dynamik in einer Schicht.

## Weiteres Anwendungspotenzial

Durch die Komplexität der Wechselwirkung zwischen hochgeladenen Ionen und Oberflächen, insbesondere durch die starke Kopplung elektronischer Anregungen und atomarer Dynamik, der starken Störung der involvierten elektronischen Niveaus und der Bandstruktur sowie der inhärenten Vielkörperproblematik, bleiben noch immer viele Fragen unbeantwortet. Moderne Kopplungen zwischen Molekulardynamikrechnungen und zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie liefern jedoch bereits Einblicke in die ersten Femtosekunden der Wechselwirkung.

Die Perforation zweidimensionaler Materialien bietet ein kontrolliertes Verfahren, um Filter mit sehr kleinen Aspektverhältnissen herzustellen. Das Adressieren von nur einer atomaren Schicht in einer Van-der-Waals-Heterostruktur ermöglicht es, Schichtsysteme auf der Nanoskala nach der Herstellung zu verändern und gezielt Quantendots in den Poren aufzubringen.

Weil der interatomare Coulomb-Zerfall vom Abstand abhängt, folgt aus den Einfachstößen beim Durchgang durch zweidimensionale Materialien eine eindeutige Beziehung zwischen dem Ladungsaustausch (inklusive der

Abregung und Ladungsstabilisierung) und der Trajektorie bzw. dem Ablenkwinkel. Mit winkelaufgelöster Ladungsaustauschspektroskopie lassen sich daher direkt Rückschlüsse auf die atomare Struktur eines Materials ziehen – mit geringer Fluenz im Vergleich zu elektronengestützten Methoden, da jedes Ion zum Spektrum beiträgt. Zu den Anwendungsgebieten der Ionenstrahlanalytik mit hochgeladenen Ionen gehören vor allem neuartige kurzreichweitig geordnete molekulare Nanoschichten.

Mithilfe ihres variablen Ladungszustands und der Dynamik beim Durchgang durch Oberflächen eröffnen hochgeladene Ionen ein breites Spektrum an Anwendungen – von der Nanostrukturierung bis zur Analytik von Schichten – und stellen ein interessantes Anwendungsfeld in der Grundlagenforschung dar.

## Danksagung

Die Förderung der Deutschen Forschungsgemeinschaft (WI4691/1-1) und des österreichischen FWF (Y1174-N36, I4914-N) haben meine Arbeiten ermöglicht. Ein besonderer Dank gilt F. Aumayr (TU Wien), E. Gruber (jetzt U Innsbruck), J. Schwestka (jetzt RUAG Space) und G. L. Szabo, M. Werl und A. Niggas von meiner Arbeitsgruppe an der TU Wien sowie S. Creutzburg, S. Facsko und R. Heller vom Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf. Wertvolle Unterstützung lieferten A. Turchanin (U Jena), J. Kotakoski und T. Susi (U Wien), M. Schleberger (U Duisburg-Essen) sowie R. Bennett (University of Glasgow).

## Literatur

- [1] A. Arnau et al., Surf. Sci. Rep. **27**, 113 (1997)
- [2] F. Aumayr et al., J. Phys. Condens. Matter **23**, 393001 (2011)
- [3] G. Drake (Hrsg.), Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics, Springer International Publishing (2021)
- [4] R. A. Wilhelm et al., Phys. Rev. Lett. **119**, 103401 (2017)
- [5] L. S. Cederbaum et al., Phys. Rev. Lett. **79**, 4778 (1997)
- [6] T. Jahnke et al., Chem. Rev. **120**, 11295 (2020)
- [7] L. Skopinski et al., Rev. Sci. Instrum. **92**, 023909 (2021)
- [8] E. Gruber et al., Nat. Commun. **7**, 13948 (2016)
- [9] R. Kozubek et al., J. Phys. Chem. Lett. **10**, 904 (2019)
- [10] J. Schwestka et al., ACS Nano **14**, 10536 (2020)
- [11] R. A. Wilhelm et al., 2D Mater. **2**, 035009 (2015)

## Der Autor



**Richard A. Wilhelm** studierte Physik an der TU Dresden und promovierte 2014 am Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf zur Wechselwirkung hochgeladener Ionen mit Oberflächen. 2017 wechselte er an die TU Wien, wo er seit 2019 mithilfe eines START-Preises des österreichischen FWF eine Forschungsgruppe aufbaut, die sich mit Phänomenen der Ionenstreuung an Oberflächen und freitragenden zweidimensionalen Materialien beschäftigt.

**Ass.Prof. Dr. Richard A. Wilhelm**, TU Wien, Institut für Angewandte Physik, Wiedner Hauptstr. 8-10/134, A-1040 Wien, Österreich