

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Physik

Fachgebiet: *Theoretische physik*

Betreuer: Prof. Dr. Oliver Kühn
Mohammed El Amine Miloudi
mohammed.miloudi@uni-rostock.de

Controlling Interfacial Electronic Functionality in MoS₂–Organic Hybrids and 2D TMDC Stacks

Englische Zusammenfassung

This thesis presents a unified computational framework for elucidating the structure property relationships in molybdenum disulfide (MoS₂) based two-dimensional (2D) systems, bridging the gap between organic–inorganic hybrid interfaces and 3R-stacked *n*L-MoS₂/MoSe₂ heterostructures. By employing a multi-scale methodology that integrates density functional theory (DFT), EVGW₀ quasiparticle calculations, and Bethe–Salpeter equation (BSE) analysis, this work characterizes the mechanisms through which molecular functionalization, mechanical strain, and stacking registry govern the electronic and many-body excitonic landscapes of these materials.

In the investigation of MoS₂/perylene-derivative hybrid interfaces, the study reveals how interfacial behavior is fundamentally shaped by molecular properties. While pristine MoS₂ exhibits isotropic elasticity, the adsorption of non-planar molecules induces anisotropic mechanical responses and enhances in-plane stiffness. Electronic structure analysis demonstrates that interfacial charge transfer and band alignment ranging from type-I to type-II configurations are tunable via molecular selection. Furthermore, the thesis identifies uniaxial strain as a precision tuning parameter capable of driving a reversible, non-monotonic transition in band alignment, thus offering a mechanical pathway for controlling carrier separation.

The second focus of this work concerns the many-body physics within 3R-stacked *n*L-MoS₂/MoSe₂ heterostructures. Here, intrinsic stacking-dependent polarization fields emerge as the dominant driver of physical properties. The study demonstrates that internal, layer-resolved electrostatic fields in 3R configurations enable deterministic control of conduction-band localization. Calculations reveal a polarization-driven Stark effect resulting in a stacking dependent splitting of interlayer exciton energies, which shows excellent quantitative agreement with experimental optical spectroscopy results. The findings elucidate how the degree of electronic confinement and electrostatic screening influence the magnitude of these energy shifts as the system complexity scales from bilayers to trilayers. Supported by time-resolved photoluminescence data, this research confirms the formation of long-lived, spatially separated interlayer excitons governed by ferroelectric domains.

This work provides a consistent theoretical foundation for the engineering of 2D van der Waals systems, demonstrating that the synergy of molecular engineering and ferroelectric polarization offers a robust platform for the development of dynamically reconfigurable, gate controlled optoelectronic and excitonic devices.

Deutsche Zusammenfassung

Diese Arbeit präsentiert einen einheitlichen rechnergestützten Rahmen zur Beschreibung der Struktur–Eigenschafts-Beziehungen in auf Molybdändisulfid (MoS₂) basierenden zweidimensionalen (2D) Systemen und verbindet dabei organisch–anorganische Hybridgrenzflächen mit 3R-gestapelten *n*L-MoS₂/MoSe₂-Heterostrukturen. Durch die Anwendung einer Multiskalenmethodik, die Dichtefunktionaltheorie (DFT), EVGW₀-Quasiteilchenrechnungen sowie die Bethe–Salpeter-Gleichung (BSE) integriert, werden die Mechanismen charakterisiert, die molekulare Funktionalisierung, mechanische Deformation und Stapelregistrierung die elektronischen und Vielteilchen-Exzitonenlandschaften dieser Materialien bestimmen.

In der Untersuchung von MoS₂/Perylenderivat-Hybridgrenzflächen zeigt sich, wie das Grenzflächenverhalten maßgeblich durch die molekularen Eigenschaften bestimmt wird. Während monolagiges MoS₂

isotrope elastische Eigenschaften aufweist, führt die Adsorption nicht-planarer Moleküle zu anisotropen mechanischen Antworten sowie zu einer erhöhten in-plane Steifigkeit. Die elektronische Strukturanalyse zeigt, dass Ladungstransfer und Bandanordnung, die zwischen Typ-I- und Typ-II-Konfigurationen variieren, durch die Wahl des Moleküls gezielt eingestellt werden können. Darüber hinaus identifiziert diese Arbeit uniaxiale Dehnung als präzisen Steuerparameter, der einen reversiblen, nicht-monotonen Übergang der Bandanordnung ermöglicht und somit einen mechanischen Ansatz zur Kontrolle der Ladungsträgertrennung darstellt.

Der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Vielteilchenphysik von 3R-gestapelten $n\text{L-MoS}_2/\text{MoSe}_2$ -Heterostrukturen. Hier treten intrinsische stapelabhängige Polarisationsfelder als dominierende Ursache der physikalischen Eigenschaften auf. Die Studie zeigt, dass interne, lagen aufgelöste elektrostatische Felder in 3R-Konfigurationen eine deterministische Kontrolle der Leitungsbandlokalisierung ermöglichen. Die Berechnungen ergeben einen polarisationsgetriebenen Stark-Effekt, der zu einer stapelabhängigen Aufspaltung der Exzitonenenergien führt. Die bestimmten Werte sind in ausgezeichneter quantitativer Übereinstimmung mit experimentellen optischen Spektroskopiedaten. Diese Ergebnisse verdeutlichen, wie der Grad der elektronischen Lokalisierung und die elektrostatische Abschirmung die Größe dieser Energieverschiebungen beeinflussen, wenn das System von Bilagen zu Trilagen erweitert wird.

Unterstützt durch zeitaufgelöste Photolumineszenzmessungen bestätigt diese Arbeit die Bildung langlebiger, räumlich getrennter Interlagen-Exzitonen, die durch ferroelektrische Domänen gesteuert werden. Diese Ergebnisse liefern eine konsistente theoretische Grundlage für das Design zweidimensionaler Van-der-Waals-Systeme und zeigen, dass die Kombination aus molekularer Ingenieurwissenschaft und ferroelektrischer Polarisierung eine robuste Plattform für die Entwicklung dynamisch rekonfigurierbarer, gate-kontrollierter optoelektronischer und exzitonicer Bauelemente darstellen können.