

# Interne Struktur und ultraschnelle Dynamik von Exzitonen in Polariton-Kondensaten und Dichalkogenid-Monolagen



Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.) der Fakultät für Physik

der Universität Regensburg

vorgelegt von

Christoph Pöllmann

aus Regensburg

im Jahr 2015

Das Promotionsgesuch wurde eingereicht am 15.09.2015  
Die Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. Rupert Huber.

Prüfungsausschuss: Vorsitzender: Prof. Dr. Jaroslav Fabian  
1. Gutachter: Prof. Dr. Rupert Huber  
2. Gutachter: Prof. Dr. Christian Schüller  
weiterer Prüfer: PD. Dr. Tobias Korn

Der Termin für das Promotionskolloquium ist der 17.02.2016

Dictum

Ut sementem feceris, ita metes.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Messplatz für Intraband- und Interbandspektroskopie</b>	<b>7</b>
2.1	Das Titan:Saphir-Lasersystem . . . . .	7
2.1.1	Der Titan:Saphir-Oszillator . . . . .	9
2.1.2	Der kollineare Vierfachpass-Verstärker . . . . .	10
2.1.3	Der Prismenkompressor . . . . .	11
2.2	Zeitaufgelöste Anrege-THz-Abtast-Spektroskopie . . . . .	11
2.2.1	Generation und feldaufgelöste Detektion phasenstarrer THz-Impulse . . . . .	13
2.2.2	Zweidimensionale THz-Spektroskopie . . . . .	17
2.2.3	Datenerfassung und Datenaufbereitung . . . . .	18
2.3	Winkelaufgelöste Photolumineszenz-Spektroskopie . . . . .	20
<b>3</b>	<b>Die dunkle Seite eines hell leuchtenden Exziton-Polariton-Kondensats</b>	<b>23</b>
3.1	Bose-Einstein-Kondensation von Exziton-Polaritonen . . . . .	24
3.2	Design des Mikroresonators . . . . .	32
3.3	Der photonische Anteil eines Exziton-Polariton-Kondensats . . . . .	39
3.4	Materieanteil eines Exziton-Polariton-Kondensats . . . . .	40
3.4.1	Hochtemperatur-Antwortfunktion . . . . .	40
3.4.2	Dynamik des Exziton-Reservoirs und Mehr-Komponenten-Modell . . . . .	41
3.4.3	Intrapolaritonische Übergänge und beginnender Mott-Übergangs . . . . .	44
3.4.4	Formationsdynamik des Kondensats und Hinweise auf stimulierte bosonische Streuung . . . . .	47
3.4.5	Dielektrische Antwortfunktion bei geänderter spektraler Verstimmung . . . . .	50

<b>4</b>	<b>Interne Struktur und ultraschnelle Dynamik von Exzitonen in einer Monolage WSe<sub>2</sub></b>	<b>53</b>
4.1	Das Übergangsmetalldichalkogenid WSe <sub>2</sub> . . . . .	54
4.2	Ein direkter Zugang zu Exzitonen in WSe <sub>2</sub> -Monolagen . . . . .	57
4.3	Probenherstellung, Probencharakterisierung und experimenteller Ansatz . . . . .	59
4.4	Drude-Antwort eines WSe <sub>2</sub> -Volumenkristalls . . . . .	61
4.5	Zeitaufgelöste Mittelinfrarot-Antwort einer WSe <sub>2</sub> -Monolage . . . . .	63
4.5.1	Intraexzitonische Übergänge . . . . .	63
4.5.2	Zweidimensionales Wannier-Exziton-Modell . . . . .	64
4.5.3	Zeitaufgelöste dielektrische Antwortfunktion der Exzitonen . . . . .	68
4.5.4	Pumpflussabhängigkeit der dielektrischen Antwortfunktion . . . . .	71
4.6	Ultraschnelle Dynamik der Exzitonen . . . . .	73
4.6.1	Spektral integrierte dielektrische Antwortfunktion . . . . .	74
4.6.2	Experimentell beobachtete Zeitdynamik . . . . .	75
4.6.3	Mikroskopisches Ratengleichungsmodell . . . . .	78
4.7	Pumpwellenlängenabhängigkeit der Mittelinfrarot-Antwort und der Zeitdynamik	81
4.8	Temperaturabhängigkeit der Mittelinfrarot-Antwort und der Zeitdynamik . . . . .	85
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>89</b>
	<b>Anhang</b>	<b>93</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>97</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>112</b>

# Einleitung

Die Wechselwirkung von Licht mit Materie ist einer der fundamentalen Bestandteile der modernen Welt. Sie stellt die physikalische Grundlage beispielsweise für die immer schneller wachsende Kommunikationstechnik, für neue Lichttechnologie, für Optoelektronik, für immer effizientere Solarzellen im Sektor der erneuerbaren Energien und möglicherweise die Informationsverarbeitung der Zukunft dar. Ihre Tragweite ist so groß, dass sie interdisziplinär alle Naturwissenschaften gleichermaßen betrifft. Auch im einfachen alltäglichen Leben ist sie – meistens ohne dass es uns bewusst ist – von Belang, weil durch Licht-Materie-Wechselwirkung für uns die Umwelt erst sichtbar und (be-)greifbar wird. Genau an der Schnittstelle von Licht und Materie treten sogenannte Exzitonen in den Vordergrund, denn diesen Teilchen kommt hier eine Schlüsselrolle zu. Ein Lichtteilchen (Photon) kann, wenn es auf einen Festkörper oder ein Molekül trifft, zwei unterschiedlich geladene Teilchen erzeugen, ein Elektron und ein Loch. Durch die elektrostatische Coulomb-Wechselwirkung binden sich beide Teilchen aneinander und formen ein neues Teilchen: Das Exziton. Es ist somit einem Wasserstoffatom sehr ähnlich und lässt sich dazu analog beschreiben. Exzitonen reihen sich in eine ganze Familie von Elementaranregungen ein, welche die Aufnahme oder Abgabe von Energie eines Festkörpers und die damit verbundenen Änderungen der physikalischen Eigenschaften beschreiben: Phononen [Fre32], Plasmonen [Pin52], Magnonen [Blo30] und so weiter. Exzitonen nehmen jedoch unter anderem deshalb einen besonders hohen Stellenwert ein, weil sie, wie eingangs erwähnt, in den zentralen technologischen Bereichen unseres Lebens von entscheidender Bedeutung sind. Man kann sogar soweit gehen und behaupten, dass es ohne Exzitonen gar kein Leben auf der Erde gäbe. Der Grund hierfür ist in der biochemischen Photosynthese von Pflanzen zu finden. Exzitonen spielen bei diesem, für die Entstehung von Leben absolut essentiellen Prozess eine maßgebliche Rolle, da sie für einen höchst effizienten

Energietransport innerhalb einer Pflanzenzelle verantwortlich sind [Köh00].

Um das Potential all dieser genannten Bereiche voll ausschöpfen zu können, ist eine umfassende und genaue Kenntnis der Exzitonen nötig: Ihre interne Struktur, ihre Formations- und Zerfallsdynamik, Wechselwirkungsmechanismen untereinander und mit dem Gitter des Festkörpers und so weiter. Dies alles sind Grundsatzfragen, die im Mittelpunkt intensiver Forschung stehen [Hub05, Kub05, Kai09, Che14, Ber13, Ber14, Str15, Kum14]. Mithilfe der oft angewendeten optischen Photolumineszenz-Spektroskopie sind bisher nur indirekte Untersuchungen möglich. Es können Aussagen über den strahlenden Zerfall einer Teilmenge der Exzitonen getroffen werden, nämlich derer mit einem fast verschwindenden Schwerpunktsimpuls [Kas06b, Lag08, Wer09, He14, Ye14, Kum14, Uge14]. Der Rest der Exzitonen, der in den meisten Fällen den Großteil der gesamten Exziton-Population darstellt, bleibt unzugänglich – im wahrsten Sinne des Wortes dunkel. Wichtige Informationen und Details über diese Exzitonen, gerade über diejenigen, die noch nicht zerfallen sind, bleiben im Verborgenen. Doch genau hier gibt es einen neuen, direkten und umfassenden Zugang: Die inneren, atomähnlichen Übergänge der Exzitonen. Mithilfe von ultrakurzen Lichtimpulsen können resonant und direkt die internen Freiheitsgrade von allen Exzitonen mit beliebigen Schwerpunktsimpulsen untersucht werden [Hub05, Mé14, Poe15b]. Auf diese Weise kann ein umfassendes Bild von diesen Quasiteilchen gezeichnet werden. Durch das Aneinanderfügen einzelner Momentaufnahmen ist es so sogar möglich, die ultraschnelle Dynamik der Exzitonen darzustellen. Grundlage hierfür bilden entsprechend kurze Laserimpulse mit Impulsdauern von wenigen Femtosekunden ( $1 \text{ fs} = 1 \cdot 10^{-15} \text{ s}$ ), deren Erzeugung erst seit der Entwicklung spezieller Lasersysteme Anfang der 90er Jahre möglich ist [Spe91, Hub03].

### **Die dunkle Seite eines hell leuchtenden Exziton-Polariton-Kondensats**

Exzitonen besitzen einen ganzzahligen Spin und sind somit Bosonen. Für derartige Teilchen wird oberhalb einer kritischen Teilchendichte und unterhalb einer kritischen Temperatur das spektakulärste aller physikalischen Phänomene vorhergesagt: Die Bose-Einstein-Kondensation. Hierbei befinden sich alle Teilchen im selben quantenmechanischen Zustand, sind vollständig delokalisiert und können somit durch eine einzige, makroskopische Wellenfunktion beschrieben werden [Bos24, Ein25]. Einzigartige Phänomene wie beispielsweise Suprafluidität [Kap38] oder Supraleitung [Onn11] basieren darauf. Bisher konnte jedoch ein Kondensat aus Exzitonen experimentell nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden [Tim09, Dev12]. Eine wegweisende Neuerung gelang 1992, als Exzitonen mit Photonen zu neuen, maßgeschneiderten Licht-Materie-Mischteilchen, den sogenannten Exziton-Polaritonen, gekoppelt werden konnten [Wei92]. Dazu werden Photonen zunächst in einem sogenannten optischen Mikroresonator eingesperrt. Darin sind zusätzlich



---

eine oder mehrere Schichten eingebettet, innerhalb der sich durch die Absorption eines Photons ein Exziton bilden kann. Nach dessen strahlendem Zerfall wird das Photon wieder frei und der Prozess beginnt von Neuem. Diese Kopplung ist innerhalb eines entsprechenden Mikroresonators so stark, dass zwischen Exziton und Photon nicht mehr unterschieden werden kann. Das System wird durch neue Teilchen, eben die Exziton-Polaritonen, beschrieben. Diesen Quasiteilchen können gezielt Eigenschaften der beiden Ausgangs-Teilchen vererbt werden, wodurch sich auf quantenmechanischer Ebene ein neuer Freiheitsgrad eröffnet. Aufgrund ihres bosonischen Charakters ist es außerdem auch möglich, die Exziton-Polaritonen zu kondensieren. Wegen ihrer äußerst geringen effektiven Masse, welche sich aus deren photonischem Anteil überträgt, ist dieser Phasenübergang bereits bei kryogenen Temperaturen bis hin zu Raumtemperatur möglich [Plu14]. Die internen Freiheitsgrade dieser Kondensate sind bislang gänzlich unverstanden, obwohl gerade die interne Struktur essentielle Informationen über die kondensierte Phase der Quasiteilchen beinhalten könnte [Leg06, Kas06b, Dem06, Kla10]. Bisher wurde nur der photonische Anteil eines kondensierenden Exziton-Polariton-Gases mittels Interbandspektroskopie untersucht [Kas06b, Lag08, Amo09, Wer09, Nar11, Abb13]. Hierfür wird die Photolumineszenz herangezogen, welche aus dem strahlenden Zerfall der Exziton-Polaritonen resultiert. Oberhalb einer kritischen Polaritondichte kann eine dramatische spektrale Einschnürung und ein superlinearer Anstieg der Photolumineszenz-Intensität beobachtet werden. Dies wird der Bose-Einstein-Kondensation der Exziton-Polaritonen zugeordnet [Kas06b]. Neben zeitlicher und räumlicher Kohärenz konnten unter anderem auch makroskopische Quantenphänomene wie Suprafluidität [Amo09] und Vertices [Lag08, Nar11] beobachtet werden. Fragen bezüglich der inneren Freiheitsgrade und des Materieanteils des kondensierenden Exziton-Polariton-Gases blieben jedoch bisher gänzlich unbeantwortet:

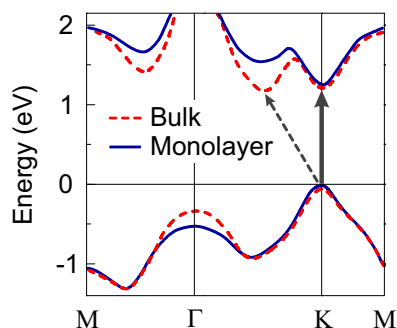
Welche Rolle fällt dem Exziton beim Aufbauprozess des Kondensats zu? Welche Dichten von Exzitonen liegen in der kondensierten Phase vor? Liegen diese bereits jenseits der Mott-Dichte, ab welcher die Coulomb-Abschirmung die Bindung von Exzitonen effektiv verhindert? Und sind folglich die in der Photolumineszenz beobachteten Effekte tatsächlich auf ein Bose-Einstein-Kondensat zurückzuführen, oder rühren sie lediglich von konventionellem Photon-Lasing? Die Diskussion darüber wird zusätzlich durch eine Theorie angefeuert, nach welcher keine Exzitonen nötig sind, um entsprechende Signaturen in den Photolumineszenz-Spektren zu erklären [Kir01, Cha04, Gib11, Tim12]. Demnach lässt sich der mikroskopische Grund für dieses makroskopische Quantenphänomen anhand des photonischen Anteils alleine nicht klären.

Einen gänzlich neuen Zugang und eine komplementäre Sicht erlaubt die im Rahmen dieser Arbeit erstmals durchgeführte, zusätzliche Untersuchung der inneren Freiheitsgrade der kon-

densierenden Quasiteilchen. Dies wird ausführlich in Kapitel 3 dargestellt. Durch phasenstarke THz-Impulse im fernen Infrarot können erstmals interne Übergänge des Materieanteils des Exziton-Polariton-Gases resonant abgetastet werden. Hierfür wurde eigens ein Mikroresonator entwickelt, der für eine effiziente, nichtresonante Injektion eines Exziton-Polariton-Kondensats mit spektral breitbandigen Femtosekunden-Impulsen optimiert ist. Der Übergang in die kondensierte Phase wird zunächst anhand der winkel- und energieaufgelösten Analyse der Photolumineszenz identifiziert. Gleichzeitig kann mittels NIR-Anrege-THz-Abtast-Spektroskopie die dielektrische Antwortfunktion zeitaufgelöst extrahiert werden. Hierin zeichnet sich deutlich ab, wie sich, von einem Elektron-Loch-Plasma ausgehend, ein Reservoir von Exzitonen formt und dieses das Bose-Einstein-Kondensat durch stimulierte bosonische Streuung ermöglicht. Eine erstmals beobachtete, zusätzliche Signatur in der Ferninfrarot-Antwort des Systems zeigt den Aufbau und den Zerfall der kondensierten Phase an. Sie lässt schließen, dass es tatsächlich zu einer makroskopische Besetzung kommt. Zur theoretischen Beschreibung der dielektrischen Funktion wird ein Mehr-Komponenten-Modell, das ungebundene Elektron-Loch-Paare, Exzitonen, sowie kondensierte Polaritonen berücksichtigt, entwickelt und angepasst. Dadurch können sowohl Werte für Exziton- und Polaritondichten extrahiert als auch die beobachtete Zeitdynamik interpretiert werden.

### Interne Quantenübergänge und ultraschneller strahlender Zerfall von Exzitonen in einer Monolage $\text{WSe}_2$

Von besonderem Interesse sind in jüngster Zeit Exzitonen in atomar dünnen Schichten sogenannter Übergangsmetalldichalkogenide (englisch: transition metal dichalcogenide, im Folgenden mit "TMDC" abgekürzt), wie beispielsweise Wolframdiselenid ( $\text{WSe}_2$ ). Im Grenzfall einer Monolage weist dieses Materialsystem eine direkte Bandlücke auf [Mak10, Spl10, Zha13]. Bei zwei- oder mehrlagigen TMDCs hingegen liegt eine indirekte Bandlücke vor, wie sie für  $\text{WSe}_2$  in Abbildung 1.1 gezeigt ist.



**Abbildung 1.1: Berechnete Bandstruktur von  $\text{WSe}_2$ .** Im Falle einer Monolage (blau durchgezogene Linie) befindet sich am K-Punkt der Brillouin-Zone ein direkter Bandübergang, welcher durch den schwarzen Pfeil verdeutlicht wird. Ein Volumenkristall (rot gestrichelte Linie) weist hingegen eine indirekte Bandlücke auf, angedeutet durch den schwarz gestrichelten Pfeil. Nach [Sah13].

---

Im Gegensatz zu Graphen, einer Monolage von Graphit [Nov04], ist hier die Größe der direkten Bandlücke endlich und liegt im Sichtbaren bis nahen Infrarot [Kor11, Ton13]. Somit können auch hier bei einem optischen Übergang Exzitonen erzeugt werden. Anders als in Quantenfilmen oder Volumenkristallen aus anorganischen Halbleitern ist die Bindungsenergie der Exzitonen in WSe<sub>2</sub>-Monolagen mit über 0.2 eV sehr hoch [He14, Wan14]. Dies ist dem Umstand geschuldet, dass einerseits die Bewegungsfreiheit der Exzitonen aufgrund der Zweidimensionalität der Monolage auf eine Ebene beschränkt ist und andererseits die elektrischen Feldlinien, welche die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch vermitteln, nur schwach dielektrisch abgeschirmt sind [Che14, He14, Ye14]. Die Exzitonen sind somit auch bei Raumtemperatur stabil und dominieren hier die optischen und elektronischen Eigenschaften der TMDC-Monolagen. Diese atomar dünnen zweidimensionalen Kristalle haben die Materialwissenschaften grundlegend revolutioniert. Die einzigartige Kombination von Materialgeometrie und Bandstruktur macht die Realisierung von neuartigen, atomar dünnen optoelektronischen Bauteilen auf der Grundlage von TMDC-Monolagen möglich, wie es jüngst bereits für Leuchtdioden [Ros14], Transistoren [Rad11] und Photodetektoren [LS13] geschehen ist. Die TMDC-Monolagen begründen auch das schnell wachsende und sehr vielversprechende Feld der *Valleytronics* mit, bei der die beiden Extrema der Bandstruktur an den K- und K'-Punkten ausgenutzt werden, um unterschiedliche Quantenbits mit verschiedenen diskreten Kristallimpulsen zu kodieren, zu manipulieren oder zu speichern [Cao12, Mak12, Zen12, Jon13, Kim14, Yua14]. Durch die Einbettung einer Monolage in einen optischen Mikroresonator lässt sich zudem die starke Licht-Materie-Wechselwirkung auf das Feld der atomar dünnen Schichten übertragen. Hier eröffnet sich ein breites Anwendungspotential für Bauteile, die auf Polaritonen basieren und bei Raumtemperatur eingesetzt werden können [Liu15].

Für ein Ausschöpfen dieses eben geschilderten, immensen Potentials ist ein genaues und lückenloses Verständnis der Exzitonen in TMDC-Monolagen die absolute Grundlage. Trotz der intensiven Forschung in den letzten Jahren herrscht bisher über viele Fragen bezüglich der Exzitonen Unklarheit beziehungsweise wenig Konsens: Was ist ihre exakte Bindungsenergie? Wie verändert sich aufgrund der inhomogenen dielektrischen Umgebung ihre interne Struktur? Auf welchen Zeitskalen laufen dynamische Prozesse der Exzitonen ab? Um welche Dichten von Exzitonen handelt es sich hierbei?

Der vernachlässigbare Photonimpuls bei Interbandübergängen (zwischen Leitungs- und Valenzband) beschränkt optische Übergänge zur Injektion oder Annihilation auf Exziton-Zustände mit beinahe verschwindenden Schwerpunktsimpulsen  $K$ . Deshalb ist bei der Spektroskopie der Photolumineszenz nur dieser Teil der Exzitonen, die als optisch hell bezeichnet werden, zugäng-

lich [He14, Ye14, Che14, Yan14, Kum14, Klo14, Uge14]. Darüber hinaus ist es schwierig, aus dieser Art von Experimenten quantitative Informationen über Teilchendichten, Vielteilchen-Wechselwirkung und ultraschnelle Dynamik zu extrahieren, da für die Berechnung der Interbanddipolmomente komplexe Bandstruktur-Rechnungen nötig sind [Ye14]. Außerdem können Exzitonen durch Streuprozesse zu optisch dunklen Zuständen mit nicht verschwindenden Schwerpunktsimpulsen  $K \gg 0$  gelangen, sodass ein Großteil von ihnen für Interbandspektroskopie nicht mehr zugänglich ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wird das Konzept der Intrabandspektroskopie mittels phasenstarrer, breitbandiger Impulse im Mittelinfrarot erstmalig an einer Monolage WSe<sub>2</sub> eingesetzt, wodurch interne Übergänge zwischen verschiedenen Orbitalen der Exzitonen erschlossen werden können [He14, Wan15b]. Es können dadurch alle Exzitonen adressiert werden, sowohl optisch helle als auch optisch dunkle. In der extrahierten dielektrischen Antwortfunktion der Monolage zeigt sich nach resonanter Injektion von  $1s$ -Exzitonen durch einen optischen Anregeimpuls deutlich eine – jetzt erstmals direkt beobachtete – Resonanz bei einer Photonenergie von etwa 170 meV. Diese kann, wie im Laufe der Studie mehrfach bestätigt wird, eindeutig dem intraexzitonischen  $1s$ - $2p$ -Übergang zugeordnet werden. Die Anpassung eines eigens hierfür weiterentwickelten theoretischen Modells, welches die inhomogene dielektrische Umgebung der Monolage berücksichtigt, erlaubt die Extraktion quantitativer Größen. Hierzu gehören die Exzitondichte, die  $1s$ - $2p$ -Übergangsenergie, deren Linienbreite, die Oszillatorstärke und die dynamische Entwicklung dieser Größen nach der optischen Anregung der Monolage. Hierbei kann, neben der Auger-Rekombination und Phononstreuung der Exzitonen, ein experimentell bisher unbeobachteter, ultraschneller, strahlender Zerfall der optisch hellen Exzitonen auf einer Zeitskala von nur 150 fs enthüllt werden. Die Zuordnung der einzelnen Zerfallsprozesse wird in verschiedenen Messreihen bestätigt. Außerdem macht ein Ratengleichungsmodell, das alle relevanten Generations- und Zerfallsprozesse der Exzitonen berücksichtigt, die einzelnen Zeit- und Zerfallskonstanten zugänglich.

Die internen Freiheitsgrade von Exzitonen in Polariton-Kondensaten bieten einen neuen Zugang für aktive kohärente Kontrolle von Quantenobjekten. Von besonders anwendungstechnischem Potential sind atomar dünne Schichten der Übergangsmetalldichalkogenide. Die extrem starke Kopplung von Licht an die Exzitonen unterstreicht hier den überragenden Stellenwert dieses Materialsystems.

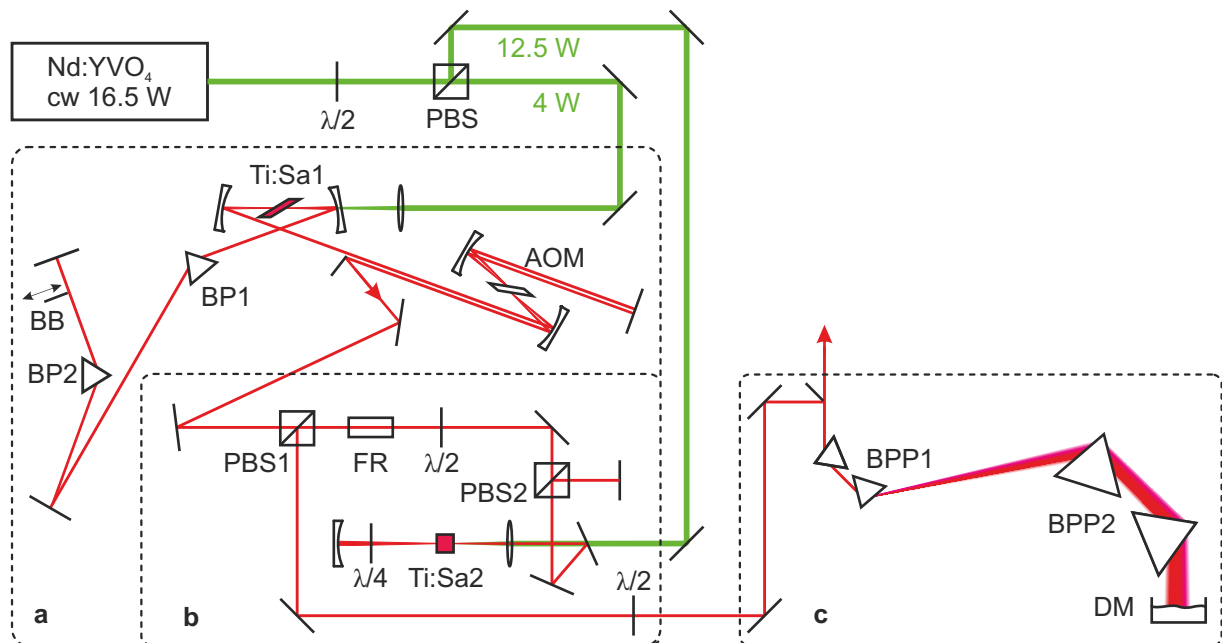
# Messplatz für Intraband- und Interbandspektroskopie

Dieses Kapitel behandelt die technologischen Grundlagen für Intraband- und Interbandspektroskopie, auf die im Rahmen dieser Arbeit zurückgegriffen wird. Ein einzigartiges, eigens weiterentwickeltes Titan:Saphir-Lasersystem stellt hierfür die experimentelle Grundlage dar und wird zunächst erläutert. Darauf folgt eine Behandlung der Generation und Detektion phasenstarrer THz-Impulse durch optische Gleichrichtung sowie des Prinzips der Anrege-THz-Abtast-Spektroskopie mit einer Zeitaufösung von wenigen fs. Diese erlaubt es, Intrabandübergänge der Exzitonen und Exziton-Polaritonen resonant abzutasten und so deren zeitliche Dynamik zugänglich zu machen. Ein komplementäres Bild liefert die hierzu gleichzeitige winkel- und energieaufgelöste Analyse der Interband-Photolumineszenz, was zusätzlich Informationen über den strahlenden Zerfall optisch heller Exzitonen und den photonischen Anteil der Exziton-Polaritonen liefert. Das Prinzip dieser Spektroskopie und die Implementierung in den experimentellen Aufbau werden in Abschnitt 2.3 erläutert.

## 2.1 Das Titan:Saphir-Lasersystem

An das zugrundeliegende Lasersystem sind aufgrund der angestrebten, höchst empfindlichen Untersuchungen hohe Maßstäbe in Hinblick auf spektrale Breitbandigkeit und Durchstimbarkeit, Rauscharmut und ausreichend hohe Impulsenergie zu setzen. Um all diese Anforderungen zu erfüllen, wird im Rahmen dieser Arbeit auf ein einzigartiges Titan:Saphir-Lasersystem zurück-

gegriffen. Ein Titan:Saphir-Oszillator, der auf dem Prinzip der passiven Modenkopplung basiert, stellt zunächst spektral breitbandige, ultrakurze Laserimpulse im nahen Infrarot zur Verfügung. Durch einen sich daran anschließenden Vierfachpass-Verstärker wird die Impulsenergie soweit erhöht, dass durch Ausnutzung nichtlinear optischer Effekte eine effiziente Konversion der Impulse ins mittlere bis ferne Infrarot möglich ist. Außerdem wird dadurch zusätzlich erreicht, dass genügend Impulsenergie zur optischen Anregung der Probe zur Verfügung steht, um beispielsweise eine für Bose-Einstein-Kondensation ausreichend hohe Polaritondichte zu gewährleisten. Ein besonderes Augenmerk ist auch auf eine exzellente Rauschcharakteristik der Laserquelle gerichtet, um selbst die pumpinduzierte Änderung in der THz-Transmission einer atomar dünnen Schicht mit ausreichender Signalqualität messen zu können. All diese Anforderungen werden durch das im Folgenden vorgestellte Lasersystem bestens erfüllt. Bei einer variablen Repetitionsrate von bis zu 4 MHz stehen NIR-Impulse mit einer zwischen 740 nm und 850 nm durchstimmbaren Zentralwellenlänge, einer Bandbreite von bis zu 120 nm (volle Halbwertsbreite, FWHM), einer minimalen Impulsdauer von 12 fs und einer Impulsenergie von bis zu 1.3  $\mu\text{J}$  zur Verfügung.



**Abbildung 2.1: Das Titan:Saphir-Lasersystem.** Die Kombination aus einer  $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte und einem Polarisations-Strahlteiler (PBS) erlaubt eine angepasste Aufteilung der Ausgangsleistung des Nd:YVO<sub>4</sub>-Pumplasers. **a**, Titan:Saphir-Oszillator. AOM: Akusto-optischer Modulator. BP1, BP2: Brewster-Prismen. BB: Lateral verfahrbare Blende. **b**, Vierfachpass-Verstärker. PBS1, PBS2: Polarisations-Strahlteiler. FR: Faraday-Rotator. **c**, Adaptiver Prismenkompressor. BPP1, BPP2: Brewster-Prismenpaare. DM: Deformierbarer Endspiegel.

Abbildung 2.1 skizziert das Lasersystem, das sich aus dem Titan:Saphir-Oszillator (a), dem nachgeschalteten Vierfachpass-Verstärker (b) und dem sich anschließenden Prismenkompressor (c) zusammensetzt.

### 2.1.1 Der Titan:Saphir-Oszillator

Der Titan:Saphir-Oszillator ist Ausgangspunkt und zentraler Teil des Lasersystems (Abbildung 2.1a). Als aktives Lasermedium fungiert ein mit Titanionen ( $\text{Ti}^{3+}$ ) hochdotierter (Absorptionskoeffizient  $\alpha(532 \text{ nm}) = 6.27 \text{ cm}^{-1}$ ) Saphir-Kristall ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Dessen große Verstärkungsbandbreite in einem Wellenlängenbereich von  $0.65 \mu\text{m}$  bis  $1 \mu\text{m}$  ermöglicht die Generation spektral breitbandiger und somit – gemäß der Energie-Zeit-Unschärferelation – zeitlich kurzer Impulse im nahen Infrarot [Mou86]. Um dies zu gewährleisten, ist zusätzlich eine feste Phasenbeziehung zwischen allen anschwingenden longitudinalen Resonatormoden nötig. Dies wird durch die Ausnutzung einer Eigenschaft des Titan:Saphir-Kristalls erreicht, des sogenannten nichtlinearen Kerr-Effekts [Mil10]: Aufgrund statistischer Fluktuationen kommt es bei den longitudinalen Resonatormoden zu Intensitätsspitzen. Diese werden durch eine sogenannte Kerr-Linse, das heißt ein intensitätsabhängiges Brechungsindexprofil und somit eine intensitätsabhängige Brennweite des Kristalls, stärker fokussiert als anschwingende Dauerstrichmoden. Der Grund ist eine entsprechende Justage, bei der der räumliche Überlapp der Intensitätsspitzen mit dem besetzungsinvertierten Bereich des Kristalls vergrößert ist. Somit werden diese Intensitätsspitzen im Vergleich zum Dauerstrich-Betrieb effektiver verstärkt. Der gepulste Betrieb wird somit bevorzugt. Man spricht von sogenannter passiven Modenkopplung, wodurch in Titan:Saphir-Lasern Impulsdauern von wenigen fs realisiert werden können [Ell01].

Der Oszillatorkristall (Ti:Sa1) wird von einem aktiv stabilisierten, rauscharmen Neodym:Yttrium-Vanadat-Festkörperlaser der neuesten Generation optisch mit einer Leistung von 4 W und einer Wellenlänge von  $\lambda = 532 \text{ nm}$  gepumpt. Das Brewster-Prismenpaar (BP1 und BP2) dient sowohl zur Dispersionskompensation als auch zur Definition der spektralen Breite der Impulse. Eine lateral verfahrbare Blende (BB) erlaubt eine Variation der Zentralwellenlänge. Mittels eines akusto-optischen Modulators (AOM) werden die NIR-Impulse selektiv ausgekoppelt. Hierzu erzeugt ein Piezoelement in einem Quarz-Kristall eine akustische Welle und somit eine periodische Dichteänderung. Diese fungiert für die NIR-Impulse, die den Quarz-Kristall durchlaufen, als Beugungsgitter. Durch eine Synchronisation der Treibereinheit des AOM mit der Repetitionsrate des Oszillators  $\nu_{\text{osc}} = 84 \text{ MHz}$  können Laserimpulse bei ganzzahligen Teilen von  $\nu_{\text{osc}}$  mit einer Effizienz von bis zu 70% ausgekoppelt werden. Weiterführende Informationen können [Bra00, Hub03, Hub04, Küb07, Mil10, Por14a, Por14b, Por14c] entnommen werden.

### 2.1.2 Der kollineare Vierfachpass-Verstärker

Nach der Auskopplung aus dem Oszillator beträgt die Energie der NIR-Impulse bis zu 35 nJ. Diese werden anschließend in einen neuartigen und selbst implementierten (siehe hierzu [Por14a]) kollinearen Titan:Saphir-Verstärker in Vierfachpass-Geometrie eingekoppelt. Somit kann eine für die angestrebten zeitaufgelösten Anrege-THz-Abtast-Experimente genügend hohe Impulsenergie erreicht werden. Eine schematische Darstellung des Verstärker ist in Abbildung 2.1b gezeigt. Zunächst werden die zu verstärkenden, horizontal polarisierten Impulse durch einen Faraday-Isolator transmittiert. Dieser besteht aus einem Polarisationsstrahlteiler (PBS1), einem Farady-Rotator (FR) und einer  $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte. Die Polarisation der einlaufenden Impulse erfährt hierbei in Summe keine Änderung. Nach Durchgang durch einen weiteren Polarisationsstrahlteiler (PBS2) werden die Impulse ein erstes Mal in einem optisch gepumpten Titan:Saphir-Kristall (Ti:Sa2) verstärkt. Nach dem zweimaligen Durchlaufen einer  $\lambda/4$ -Verzögerungsplatte, bedingt durch die Reflexion am linken Resonator-Endspiegel, werden die Impulse mit einer dann vertikalen Polarisation ein zweites Mal verstärkt. Anschließend werden sie von den einlaufenden Impulsen in PBS2 separiert. Nach Reflexion am zweiten Resonatorendspiegel ist ein weiterer zweifacher Durchgang durch den Verstärker-Kristall möglich. Hierbei wird die Polarisation der Impulse durch das wiederholte zweimalige Durchlaufen der  $\lambda/4$ -Verzögerungsplatte zurück in die Horizontale gedreht. Diese Impulse können somit PBS2 ohne Ablenkung durchlaufen und werden anschließend durch den Faraday-Isolator von den einlaufenden Impulsen getrennt und aus dem Verstärker ausgekoppelt. Der hochdotierte ( $\alpha(532 \text{ nm}) = 6.4 \text{ cm}^{-1}$ ) Saphir-Kristall im Verstärker wird von der restlichen optischen Leistung des Neodym:Yttrium-Vanadat-Festkörperlaser in Höhe von 12.5 W gepumpt. Zusätzlich wird der Kristall durch eine Peltier-Kaskade auf eine Temperatur von 225 K gekühlt. Das vergrößert zum einen die Lebenszeit des oberen Laserniveaus [Mou86] und verringert zum anderen die Ausbildung einer thermischen Linse im Kristall [Hub04]. Durch zusätzliche, speziell angepasste Antireflex-Beschichtungen auf allen optischen Elementen, einschließlich des Kristalls, lässt sich der Wirkungsgrad des Verstärkers weiter steigern. Die maximale Energie der ausgekoppelten Impulse beträgt 1.3  $\mu\text{J}$  (bei einer Repetitionsrate von 400 kHz), der maximale Verstärkungsfaktor kann mit knapp 100 und die Quanteneffizienz für die Konversion der absorbierten PumpPhotonen mit 23% angegeben werden [Por14a]. Die Zentralfrequenz und die Bandbreite der Impulse sowie deren Dauer bleiben unverändert, wie auf Seite 8 angegeben.



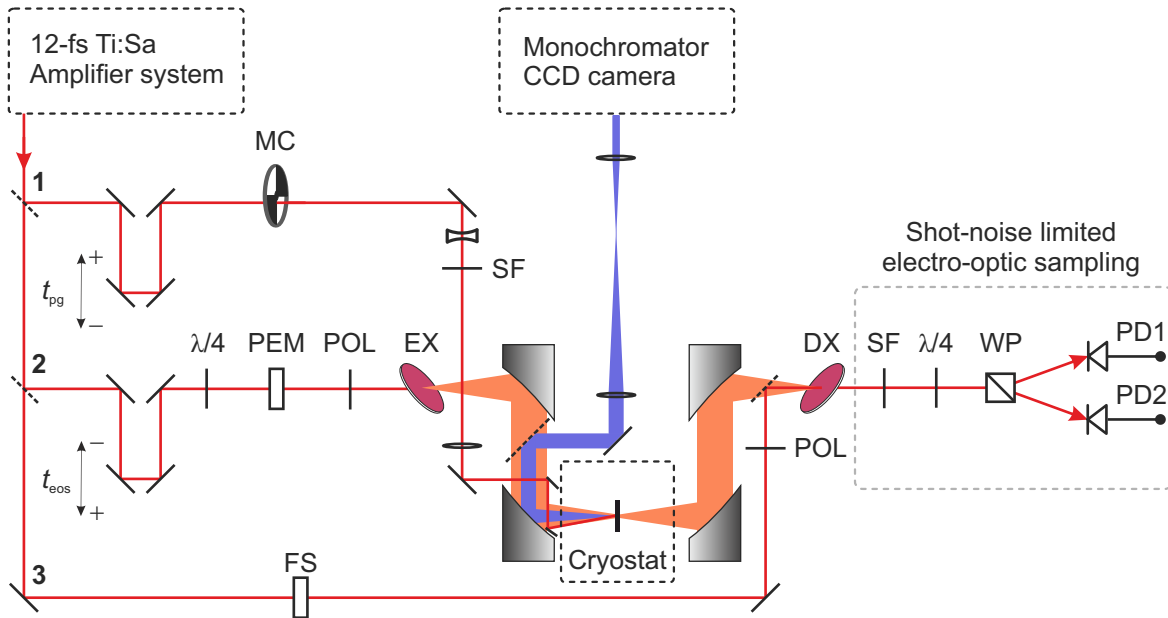
### 2.1.3 Der Prismenkompressor

Die ultrakurzen NIR-Impulse durchlaufen im Oszillator und im Verstärker eine Vielzahl dispersiver optischer Elemente. Besonders zu erwähnen sind hier der 2 cm dicke Terbium-Gallium-Granat Faraday-Rotator und mehrere Polarisationsstrahlteiler aus SF<sub>2</sub>-Glas. Dies hat zur Folge, dass die NIR-Impulse eine zeitliche Streckung auf eine berechnete Dauer von 2.9 ps erfahren [Por14a]. Für eine optimale Ausnutzung nichtlinear optischer Effekte ist jedoch eine möglichst kurze Impulsdauer essentiell. Um dies zu gewährleisten, muss die Dispersion der Impulse in einem Prismenkompressor (2.1c) kompensiert werden, wodurch die Impulse zeitlich rekomprimiert werden. Zwei Brewster-Prismenpaare (BPP1 und BPP2) spalten die Impulse räumlich in ihre spektralen Bestandteile auf und lenken diese auf einen deformierbaren Spiegel (DM), der sich in der Fourierebene des Prismenkompressors befindet. Lineare Dispersion kann durch die beiden Prismenpaare kompensiert werden [Pro92], während für höhere Ordnungen der deformierbare Spiegel nötig ist [Zee99]. Dessen Oberflächenprofil und somit die Reflexionsebene kann positionabhängig von 19 einzelnen, elektrostatischen Piezoaktuatoren geformt werden. Dadurch kann für verschiedene spektrale Komponenten des Impulses eine jeweils angepasste optische Weglänge realisiert werden. Ein genetischer Algorithmus bestimmt in einer Rückkopplungsschleife die optimale Deformation des Endspiegels. Als Signal dient hierzu entweder die Intensität der generierten zweiten Harmonischen der NIR-Impulse oder die maximale Amplitude des elektrischen Feldes des THz-Transienten (siehe Abschnitt 2.2.1).

## 2.2 Zeitaufgelöste Anrege-THz-Abtast-Spektroskopie

Die ultrakurzen NIR-Impulse bilden die Grundlage für Anrege-THz-Abtast-Spektroskopie. Diese Technologie ist ein wegweisendes Konzept und erlaubt es, die ultraschnelle Dynamik von Elementaranregungen in einem Festkörper aufzulösen. Hierbei wird zunächst durch einen Anregeimpuls ein Nichtgleichgewichtszustand in dem zu untersuchenden System erzeugt. Dieser wird nach einer variablen Zeitverzögerung genau charakterisiert, da die momentane dielektrische Antwortfunktion des Systems die Amplitude und Phase eines THz-Abtastimpulses ändert. Durch eine feldaufgelöste Detektion des THz-Transienten und eine Variation der Verzögerungszeit zwischen Anrege- und THz-Abtastimpuls ist somit die zeitliche Entwicklung der dielektrischen Antwortfunktion der Probe erschließbar. Hierfür muss nicht auf die Kramers-Kronig-Relationen zurückgegriffen werden [Kas06a]. Die im folgenden näher vorgestellte zeitaufgelöste Anrege-THz-Abtast-Spektroskopie stellt somit die ideale Technologie für die umfassende, resonante Untersuchung niederenergetischer Elementaranregungen wie Exzitonen oder Exziton-Polaritonen dar.

Zunächst folgt eine kurze Erläuterung der Generation und feldaufgelösten Detektion phasenstarrer THz-Impulse, bevor das Prinzip der zweidimensionalen THz-Spektroskopie genauer dargelegt wird. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 2.2 gezeigt und näher erläutert.



**Abbildung 2.2: Experimenteller Aufbau für Intraband- und Interbandspektroskopie.** Das in Abschnitt 2.1 vorgestellte Lasersystem dient als Laserquelle. Ein erster Teil der Impulsenergie (Strahlweg 1) wird nach dem Durchlaufen einer variablen Zeitverzögerungs-Strecke ( $t_{pg}$ ) und der spektralen Anpassung durch einen Filter (SF) zur optischen Anregung der Probe verwendet. Ein mechanischer Strahl-Chopper (MC) moduliert diesen Pumpzweig mit einer Frequenz von bis zu 1 kHz und ermöglicht somit Lock-in-Detektion. Der zweite Teil der Impulsenergie (Strahlweg 2) wird, ebenfalls nach Durchlaufen einer variablen Zeitverzögerungs-Strecke ( $t_{eos}$ ), zur Generation der THz-Abtastimpulse (orangener Strahlengang) via optischer Gleichrichtung (siehe Abschnitt 2.2.1) in einem nichtlinearen Emitterkristall (EX) herangezogen. Die Kombination aus einer  $\lambda/4$ -Verzögerungsplatte, einem photoelastischen Modulator (PEM) und einem Polarisator (POL) stellt (für den Fall der Phasenanpassung mit endlicher Wellenvektorfehlpassung, siehe Abschnitt 2.2.1) eine sinusförmige Modulation der THz-Feldamplitude mit einer Frequenz von  $\nu = 84$  kHz sicher, womit wiederum auf Lock-in-Detektion zurückgegriffen werden kann. Bei kritischer Phasenanpassung (siehe Abschnitt 2.2.1) wird hierfür lediglich der photoelastische Modulator benötigt. Die ersten beiden Parabolspiegel kollimieren und fokussieren die THz-Abtastimpulse auf die Probe, welche optional in einem Helium-Kältfingerkryostaten auf 4 K abgekühlt werden kann. Nach der Transmission werden die THz-Abtastimpulse in einem nichtlinearen Detektorkristall (DX) räumlich und zeitlich mit den NIR-Abtastimpulsen (Strahlweg 3) überlagert, die als optische Abtastimpulse für schrotrauschbegrenzt elektro-optisches Abtasten fungieren. Letzteres wird in Abschnitt 2.2.1 näher erläutert. Die winkel- und energieaufgelöste Analyse der Photolumineszenz (blauer Strahlengang) der Probe wird in Abschnitt 2.3 gesondert erklärt.

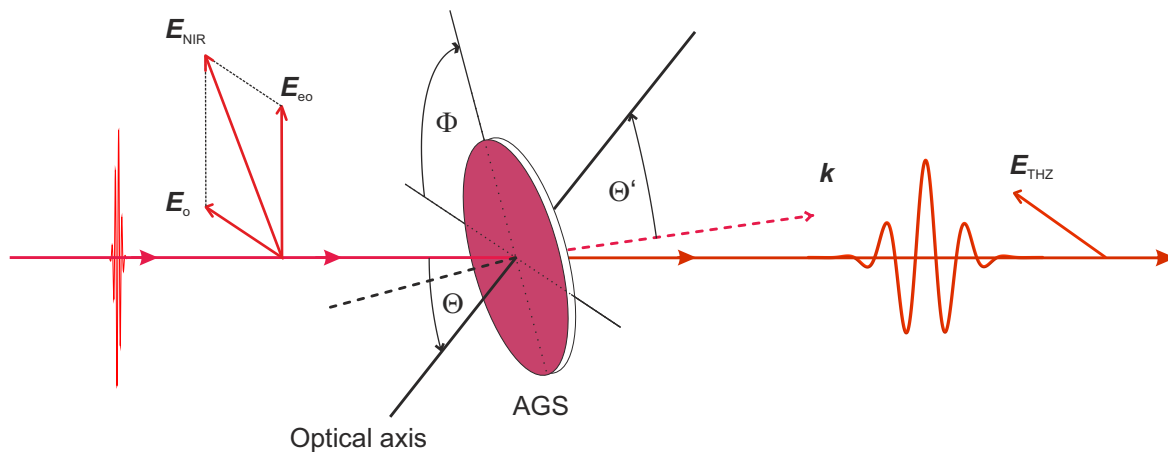
### 2.2.1 Generation und feldaufgelöste Detektion phasenstarrer THz-Impulse

#### Generation von THz-Impulsen durch optische Gleichrichtung ultrakurzer NIR-Impulse

Voraussetzung für das zeitaufgelöste, resonante Abtasten interner Freiheitsgrade von Exzitonen und Exziton-Polaritonen sind spektral angepasste, phasenstarre THz-Impulse. Diese können durch optische Gleichrichtung ultrakurzer NIR-Impulse mit ausreichender Impulsenergie in einem nichtlinearen Kristall generiert werden. Bei optischer Gleichrichtung handelt es sich um einen nichtlinearen Effekt zweiter Ordnung, der in Materialien mit nichtverschwindendem  $\chi^{(2)}$ -Tensor auftritt [Bon95, Boy08]. Es kommt zur Differenzfrequenzgeneration (DFG) zwischen allen spektralen Komponenten des ultrakurzen und ultrabreitbandigen NIR-Impulses, weshalb das resultierende Spektrum eine Bandbreite von mehreren 10 THz aufweisen kann. Neben der Energieerhaltung, die bei diesem Prozess erfüllt sein muss, resultiert aus der ebenfalls notwendigen Impulserhaltung die sogenannte Phasenanpassungsbedingung. Diese besagt, dass die Phasengeschwindigkeit der generierten THz-Strahlung näherungsweise gleich der Gruppengeschwindigkeit des NIR-Impulses sein muss [Hub00, Zha10].

In normal dispersiven Medien besteht zwischen den THz-Teilwellen, die kontinuierlich innerhalb des Kristalls generiert werden, nach einer gewissen Propagationslänge eine Phasenverschiebung, die zu einer destruktiven Interferenz beider führt. Durch die Verwendung entsprechend dünner Kristalle kann dieser Effekt minimiert und die Generation von THz-Impulsen mit einer ausreichend großen Bandbreite ermöglicht werden. Auf diese sogenannte Phasenanpassung mit endlicher Wellenvektorfelanpassung wird im Rahmen dieser Arbeit bei den resonanten Untersuchungen im Spektralbereich von wenigen THz zurückgegriffen. Hierfür kommen 200  $\mu\text{m}$  dünne Galliumphosphid- (GaP) und Zinktellurid- (ZnTe) Kristalle zum Einsatz.

Eine andere Möglichkeit zur Erfüllung der Impulserhaltung ist die sogenannte kritische Phasenanpassung. Sie kann in doppelbrechenden Materialien realisiert werden. Hier wird ausgenutzt, dass in diesen Medien ein Lichtimpuls entsprechend seiner Polarisation unterschiedliche Brechungsindizes, den ordentlichen  $n_o$  oder den außerordentlichen  $n_{eo}$ , erfährt. Die Ausrichtung der optischen Achse des Kristalls muss in Hinblick auf die relativen Orientierungen der Polarisationsrichtungen des NIR-Generationsimpulses und des THz-Impulses passend sein. Für die Generation von THz-Impulsen mit einer Zentralfrequenz im Bereich von mehreren 10 THz werden im Rahmen dieser Arbeit 50  $\mu\text{m}$  dünne Silberthiogallatkristalle ( $\text{AgGaS}_2$  oder kurz AGS) verwendet. Bei der hier angewendeten kritischen Phasenanpassung erster Art sind die Photonen des NIR-Generationsimpulses außerordentlich polarisiert, während die Photonen des THz-Impulses und des restlichen Generationsimpulses eine ordentliche Polarisation aufweisen (siehe Abbildung 2.3).



**Abbildung 2.3: Kritische Phasenanpassung erster Art.** Ein ultrakurzer NIR-Impuls (rote Wellenform links) mit einer Feldamplitude  $\mathbf{E}_{\text{NIR}}$ , die sich aus Komponenten mit ordentlicher ( $\mathbf{E}_o$ ) und außerordentlicher ( $\mathbf{E}_{eo}$ ) Polarisation zusammensetzt, wird in einem AGS-Kristall optisch zu einem THz-Impuls (rote Wellenform rechts) gleichgerichtet. Dessen Polarisation  $\mathbf{E}_{\text{THz}}$  ist ordentlich.  $\Theta$ : Einfallswinkel des Impulses zur optischen Achse (optical axis) des Kristalls.  $\mathbf{k}$ : Wellenvektor des NIR-Impulses im Kristall.  $\Theta'$ : Winkel zwischen  $\mathbf{k}$  und der optischen Achse des Kristalls.  $\Phi$ : Rotation des Kristalls um seine optische Achse. Nach [Por14a].

Eine wichtige Eigenschaft der generierten THz-Impulse ist deren inhärente Phasenstabilität. Die Phase der neu erzeugten Differenzfrequenz hängt von der relativen und nicht der absoluten Phase der NIR-Impulse ab, weshalb das zeitliche Profil des elektrischen Feldes aller THz-Impulse stets gleich ist.

### Feldaufgelöste Detektion durch schrotrauschbegrenztes elektro-optisches Abtasten

Der entscheidende Vorteil der Detektion der THz-Impulse mittels elektro-optischen Abtastens liegt zum einen im direkten Zugang zur absoluten Amplitude und Phase des Trägerfeldes und zum anderen in der enormen Sensitivität, die durch diese Methode gewährleistet werden kann [Wu95, Liu04, Küb04, Por14c]. Dadurch setzt sich diese Technik von der Feld-sensitiven Detektion mittels photoleitender Antennen [Smi88] oder eines Plasmas in einem Gas [Dai06] ab. Bei der Methode des elektro-optischen Abtastens wird ein ultrakurzer NIR-Abtastimpuls mit dem THz-Transienten in einem nichtlinear optischen Kristall zeitlich und räumlich überlagert. Das momentane elektrische Feld des THz-Impulses induziert in diesem Kristall – gemäß dem Pockels-Effekt – eine Doppelbrechung, welche zu einer Polarisationsdrehung des NIR-Abtastimpulses führt. Diese ist in guter Näherung proportional zum momentanen elektrischen Feld des THz-Impulses,

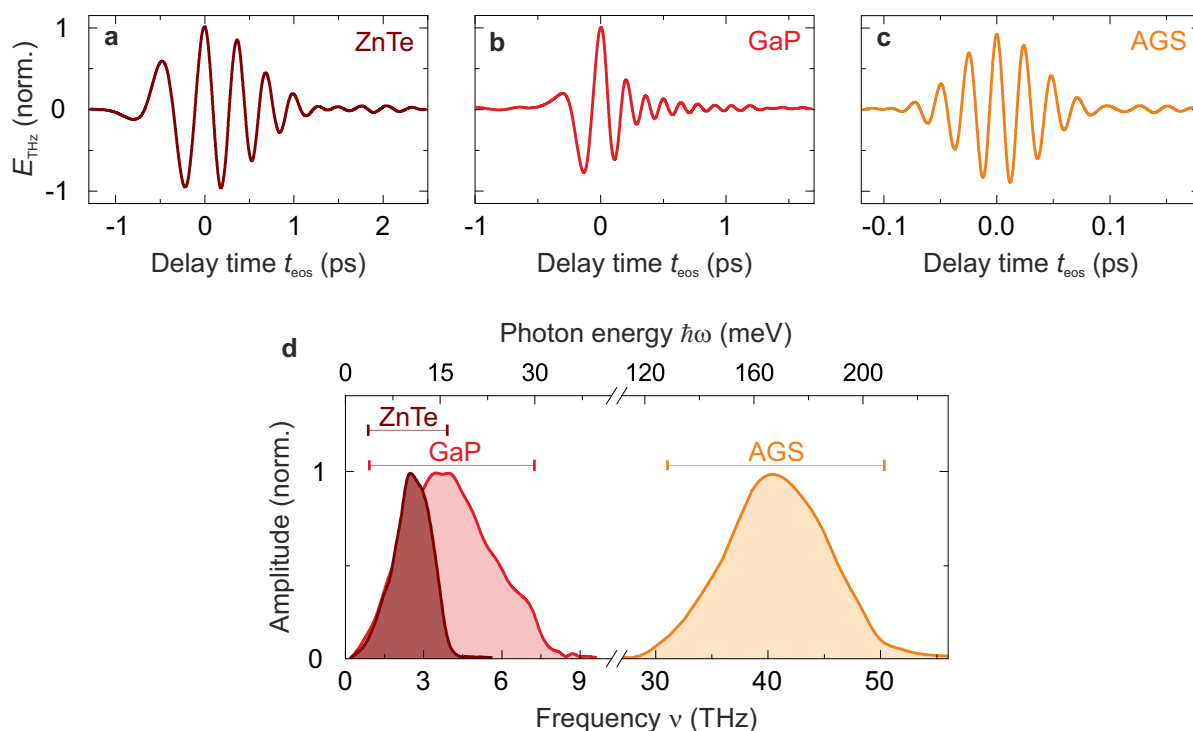
vorausgesetzt der NIR-Abtastimpuls ist zeitlich kürzer als ein Halbzyklus des THz-Impulses. Anschließend wird die Polarisationsdrehung mithilfe eines Ellipsometers quantitativ charakterisiert. Hierzu wird das NIR-Abtastlicht durch eine  $\lambda/4$ -Verzögerungsplatte und ein Wollaston-Prisma in zwei Teilstrahlen aufgespalten, welche dann auf zwei baugleiche balancierte Photodioden fokussiert werden. Die gemessene Leistungsdifferenz auf den Photodioden ist in sehr guter Näherung proportional zur ursprünglichen Polarisationsdrehung des NIR-Abtastimpulses. Durch eine kontinuierliche Variation der Verzögerungszeit zwischen NIR-Abtast- und THz-Impuls kann letzterer somit vorzeichensensitiv nach Amplitude und Phase aufgelöst werden [Gal99].

In konventionellen, bestmöglich optimierten Aufbauten für elektro-optische Detektion ist das minimale Rauschniveau durch das sogenannte Schrotrauschen limitiert. Dieses resultiert aus der Quantisierung des Lichts, in diesem Fall der NIR-Abtastimpulse. Um eine weitere Erhöhung der Detektor-Sensitivität zu erreichen, wird im Rahmen dieser Arbeit die neu entwickelte Methode der elektro-optischen Detektion mit verringertem Schrotrauschen verwendet [Por14c]. Diese Technologie erwies sich als ein entscheidender Faktor für die erfolgreiche Durchführung der Studie von WSe<sub>2</sub>.

Im Detektorkristall kommt es zu einer Differenz- oder Summenfrequenzerzeugung zwischen dem THz- und dem NIR-Abtastimpuls. Interferenz zwischen dem dabei neu entstehenden, spektral verschobenen NIR-Impuls und dem ursprünglichen NIR-Abtastimpuls führt dazu, dass nur der spektrale Überlappbereich beider Impulse letztendlich die elektro-optische Information über den THz-Impuls beinhaltet. Bei einer Frequenz  $\nu_{\text{THz}}$  der THz-Impulse, die mit der Bandbreite  $\delta_g$  der NIR-Abtastimpulse vergleichbar ist, befindet sich der Bereich dieses spektralen Überlapps an einer der Flanken des ursprünglichen NIR-Spektrums. Bei einer entsprechend angepassten spektralen Filterung der NIR-Abtastimpulse kann somit lediglich der spektrale Teil des Impulses zur Rekonstruktion des THz-Impulses herangezogen werden, in welchem das elektro-optische Signal kodiert ist. Der restliche spektrale Anteil der NIR-Abtastimpulse trägt hinsichtlich des THz-Feldverlaufs keine Informationen bei und würde nur zu einer größeren optischen Leistung auf den Dioden und somit einem höheren Schrotrauschen führen.

### **Spektraler Abstimmbereich der THz-Impulse**

Für die angestrebte Intrabandspektroskopie sind THz-Impulse in zwei verschiedenen Bereichen des THz-Spektralbereichs nötig, um die jeweils vorhergesagten und abgeschätzten Übergangsenergien umfassend abzudecken. Für die resonante Untersuchung interner Freiheitsgrade von kondensierenden Exziton-Polaritonen (siehe Kapitel 3) muss der Spektralbereich bis etwa 6 THz



**Abbildung 2.4: Feldverläufe und dazugehörige Amplitudenspektren typischer THz-Impulse.** **a**, Amplitude des elektrischen Feldes  $E_{\text{THz}}$  bei Verwendung von 200  $\mu\text{m}$  dicken ZnTe-Kristallen in (110)-Orientierung als Emittor und Detektor. **b**, selbes für ein Paar GaP-Kristalle in (110)-Orientierung mit einer Dicke von 200  $\mu\text{m}$ . **c**, selbes für ein Paar AGS-Kristalle mit einer Dicke von 50  $\mu\text{m}$ ,  $\Theta' = 53^\circ$ ,  $\Phi = 45^\circ$ . **d**, dazugehörige normierte lineare Amplitudenspektren.

herangezogen werden, die internen Übergänge von Exzitonen in einer Monolage WSe<sub>2</sub> (siehe Kapitel 4) befinden sich bei etwa 40 THz. Ersterem Fall wird durch die Verwendung von ZnTe und GaP als Emittor- und Detektorkristallpaar genüge getan, letzterem durch die Verwendung von AGS. Die Abbildungen 2.4a-c zeigen den Feldverlauf der THz-Transienten, welche in den verschiedenen nichtlinearen Emittor- und Detektorkristallen mittels optischer Gleichrichtung generiert und anschließend mithilfe phasenangepassten elektro-optischen Abtastens detektiert werden. Das jeweils dazugehörige Amplitudenspektrum ist in Abbildung 2.4d dargestellt.

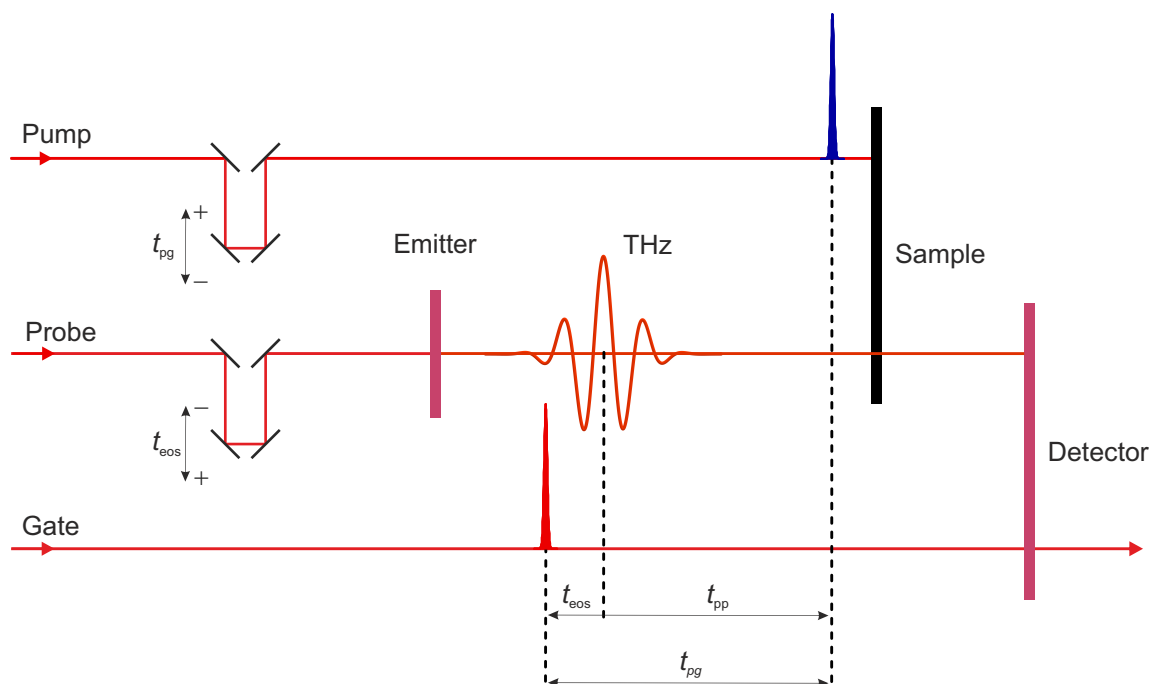
Bei der Verwendung von 200  $\mu\text{m}$  dicken ZnTe-Kristallen in (110)-Orientierung als Emittor und Detektor enthält das Spektrum Frequenzkomponenten zwischen 0.5 THz und 4 THz, die Zentralfrequenz beträgt etwa 2.5 THz (2.4d, dunkelrote Fläche). Die im Vergleich zu GaP höheren Signalstärken garantieren in diesem Spektralbereich eine ausgezeichnete Sensitivität bei der resonanten Untersuchung des exzitonischen Anteils eines Polariton-Gases. Die hellrote Fläche

in Abbildung 2.4d zeigt das Amplitudenspektrum, das man für ein Paar 200  $\mu\text{m}$  dicker GaP-Kristalle mit (110)-Orientierung erhält. Die Zentralfrequenz befindet sich bei 3.7 THz und die hochfrequente Flanke erstreckt sich bis etwa 8 THz. Damit kann ein, im Vergleich zu ZnTe, höherfrequenteres spektrales Fenster abgedeckt werden, um mögliche intrapolaritonische Übergänge zu detektieren (siehe Kapitel 3.1). Um für die Untersuchung der stark gebundenen Exzitonen in einer Monolage WSe<sub>2</sub> eine Abdeckung des Spektralbereiches im Bereich von etwa 40 THz zu gewährleisten, werden 50  $\mu\text{m}$  dicke AGS-Kristalle verwendet. Bei einer Kristallorientierung von  $\Theta' = 53^\circ$  und  $\Phi = 45^\circ$  wird durch kritische Phasenanpassung erster Art ein etwa 60 fs langer (FWHM der Intensitätseinhüllenden) MIR-Impuls mit einer Zentralfrequenz von 40 THz und einer Bandbreite von etwa 20 THz generiert. Die gelbe Fläche in Abbildung 2.4d zeigt das entsprechende Spektrum.

### 2.2.2 Zweidimensionale THz-Spektroskopie

Um die Formation und den Zerfall von Exzitonen in atomar dünnen Schichten sowie die Kondensation von Exziton-Polaritonen auf Femtosekunden-Zeitskalen auflösen zu können, wird im Rahmen der beiden Studien, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, auf die einzigartige Technologie der zweidimensionalen THz-Spektroskopie zurückgegriffen [Hub01].

Die momentane dielektrische Antwortfunktion einer optisch angeregten Probe ändert die Amplitude und Phase des THz-Abtastimpulses. Durch eine anschließende Feld- und Vorzeichen-sensitive Detektion des Transienten kann das System genau charakterisiert werden. Zum besseren Verständnis aller involvierten Verzögerungszeiten ist in Abbildung 2.5 die zweidimensionale Anrege-THz-Abtast-Spektroskopie schematisch dargestellt. Als Referenz dient ein THz-Impuls  $E_{\text{eq}}(t_{\text{eos}})$ , der durch die unangeregte Probe transmittiert wird. Der zeitliche Verlauf dessen elektrischen Feldes kann durch eine kontinuierliche Variation der Verzögerungszeit  $t_{\text{eos}}$  zwischen dem Referenztransient und dem NIR-Abtastimpuls aufgezeichnet werden. Versetzt ein optischer Anregeimpuls die Probe in einen Nichtgleichgewichtszustand, so werden dem THz-Transienten  $E_{\text{exc}}(t_{\text{eos}}, t_{\text{pg}})$  Informationen über die momentane dielektrische Antwortfunktion der Probe aufgeprägt. Dies äußert sich in einer Änderung seiner Amplitude und Phase. Die Variation der Verzögerungszeit  $t_{\text{pp}}$  zwischen Anregeimpuls und THz-Abtastimpuls eröffnet eine zusätzliche zeitliche Dimension, welche die Relaxationsdynamik der Probe zugänglich macht. Es muss gewährleistet sein, dass jeder zeitlichen Komponente des THz-Transienten die pumpinduzierte Änderung bei der gleichen Zeitverzögerung nach optischer Anregung aufgeprägt wird. Deshalb wird die Verzögerungszeit  $t_{\text{pg}} = t_{\text{eos}} + t_{\text{pp}}$  zwischen der optischen Anregung und dem NIR-Abtastimpuls konstant gehalten.



**Abbildung 2.5: Zweidimensionale THz-Spektroskopie.** Ein Anregimpuls (Pump) mit einer variablen Zeitverzögerung  $t_{pg}$  induziert in der Probe (Sample) ein Nichtgleichgewicht. Dieses wird durch einen phasenstabilen THz-Abtastimpuls (THz, Probe), der in einem Emittterkristall (Emitter) durch optische Gleichrichtung eines ultrakurzen NIR-Impulses mit einer variablen Zeitverzögerung  $t_{eos}$  erzeugt wurde, abgetastet. Ein NIR-Abtastimpuls wird in einem Detektorkristall (Detector) dem THz-Abtastimpuls räumlich und zeitlich überlagert, um anschließende elektro-optische Detektion zu ermöglichen.

### 2.2.3 Datenerfassung und Datenaufbereitung

Ziel ist es, für eine gegebene Pumpverzögerungszeit  $t_{pg}$  die pumpinduzierte Änderung der dielektrischen Funktion  $\Delta E$  des angeregten Systems zugänglich zu machen. Hierfür müssen, neben Kenntnis der dielektrischen Funktion im thermischen Gleichgewicht, die Wellenformen der THz-Impulse nach Transmission durch die angeregte und die unangeregte Probe verglichen werden:

$$\Delta E(t_{eos}, t_{pg}) = E_{exc}(t_{eos}, t_{pg}) - E_{eq}(t_{eos}, t_{pg}) \quad (2.1)$$

Mithilfe serieller Lock-in-Detektion ist es möglich, gleichzeitig beide Wellenformen  $E_{exc}(t_{eos}, t_{pg})$  und  $E_{eq}(t_{eos}, t_{pg})$  aufzunehmen [Küb07, Por14a]. Hierzu wird das Differenzsignal der beiden Photodioden der elektro-optischen Detektion in einen ersten Lock-in-Verstärker eingespeist, der sein Referenzsignal vom Treiber des photoelastischen Modulators erhält. Dieser demoduliert



das Differenzsignal und rekonstruiert so das elektro-optische Signal. Gleichzeitig wird die Leistung des optischen Anregeimpulses durch den mechanischen Chopper mit einer Frequenz von bis zu 1 kHz moduliert. Durch zeitliche Integration des Ausgangssignals des ersten Lock-in-Verstärkers mittels eines angepassten Tiefpassfilters erhält man den gemittelten Referenztransienten  $E_{\text{avg}} = \frac{1}{2}(E_{\text{exc}} + E_{\text{eq}})$ . Die anschließende Demodulation dieses Signals in einem zweiten Lock-in-Verstärker bei der Frequenz des mechanischen Choppers im Pumpzweig führt zur pumpinduzierten Änderung  $\Delta E$ . Aus den beiden gemessenen Größen lassen sich  $E_{\text{exc}}$  und  $E_{\text{eq}}$  berechnen.

Um daraus anschließend die momentane dielektrische Antwortfunktion  $\Delta\varepsilon(\omega, t_{\text{pg}})$  des Systems zu gewinnen, wird wie folgt vorgegangen [Hub01, Por14a]: Die Fourier-Transformation der beiden Wellenformen  $E_{\text{exc}}$  und  $E_{\text{eq}}$  entlang der Zeitachse  $t_{\text{eos}}$  liefert  $E_{\text{exc}}(\omega, t_{\text{pg}})$  beziehungsweise  $E_{\text{eq}}(\omega, t_{\text{pg}})$ . In diesen Größen ist die dielektrische Antwortfunktion des gesamten optisch angeregten und abgetasteten Probenvolumens kodiert. Deshalb muss dessen exakte Struktur und Wechselwirkung mit den THz-Abtastimpulsen bei der Analyse von  $\Delta\varepsilon(\omega, t_{\text{pg}})$  berücksichtigt werden. Der sogenannte Transfer-Matrix-Formalismus stellt eine Standardmethode dar, um die komplexwertige Transferfunktion (das heißt den komplexwertigen Transmissionskoeffizienten als Funktion der Frequenz) einer beliebigen Struktur zu berechnen. Hier fließen die Brechungsindizes der jeweiligen einzelnen Schichten des angeregten Probenvolumens mit ein [Fur92, Bor99]. Die Transferfunktion der optisch angeregten Probe

$$t_{\text{E}}(\omega, t_{\text{pg}}) = \frac{E_{\text{exc}}(\omega, t_{\text{pg}})}{E_{\text{ref}}(\omega)} \quad (2.2)$$

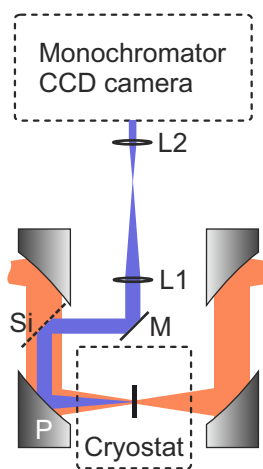
lässt sich somit als Funktion von  $\Delta\varepsilon(\omega, t_{\text{pg}})$  ausdrücken. Hierbei entspricht  $E_{\text{ref}}(\omega)$  dem komplexwertigen Fourierpektrum eines Referenztransienten, der ohne Probe aufgenommen wird. Da diese Größe experimentell nicht erfasst wird, hilft eine Faktorisierung der Transferfunktion

$$t_{\text{E}}(\omega, t_{\text{pg}}) = t_{\text{E,pp}}(\omega, t_{\text{pg}}) \cdot t_{\text{E,eq}}(\omega) = \frac{E_{\text{exc}}(\omega, t_{\text{pg}})}{E_{\text{eq}}(\omega)} \cdot \frac{E_{\text{eq}}(\omega)}{E_{\text{ref}}(\omega)}. \quad (2.3)$$

$E_{\text{ref}}(\omega)$  kann an dieser Stelle eliminiert werden, indem stattdessen auf die komplexwertige Gleichgewichts-Transferfunktion  $t_{\text{E,eq}}(\omega)$  über die bekannte dielektrische Funktion der Probe im thermischen Gleichgewicht zurückgegriffen wird. Mit der experimentell bestimmten pumpinduzierten Änderung der Transferfunktion  $t_{\text{E,pp}}(\omega, t_{\text{pg}})$  ist somit auch die vollständige Transferfunktion der optisch angeregten Probe  $t_{\text{E}}(\omega, t_{\text{pg}})$  rekonstruierbar. Diese ist mit dem Ausdruck gleichzusetzen, den man mithilfe des Transfer-Matrix-Formalismus berechnen kann. Nach dessen numerischer Inversion erhält man somit die vollständige dielektrische Antwortfunktion der Probe  $\Delta\varepsilon(\omega, t_{\text{pg}})$ .

## 2.3 Winkelaufgelöste Photolumineszenz-Spektroskopie

Abschließend wird nun die winkelaufgelöste Interbandspektroskopie und die Implementierung der entsprechenden Optiken in den experimentellen Aufbau erläutert. Diese komplementäre Methode erlaubt es, gleichzeitig zur optischen Anrege-THz-Abtast-Spektroskopie die Photolumineszenz der untersuchten Probe spektral und winkelaufgelöst darzustellen. So können beispielsweise – zusätzlich zum Materieanteil – die photonische Komponente der Exziton-Polaritonen betrachtet oder TMDC-Monolagen anhand ihrer charakteristischen Photolumineszenz-Signatur identifiziert werden. Wie in Abbildung 2.6 gezeigt, ist hierfür eine Erweiterung des Aufbaus für Intraband-spektroskopie nötig.



**Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Aufbaus zur winkelaufgelösten Photolumineszenz-Spektroskopie.** Strahlengang der Photolumineszenz (blau) beziehungsweise der THz-Impulse (orange). P: Parabolspiegel. Si: Silizium-Wafer. M: Goldspiegel. L1 und L2: Linsen. Erläuterungen hierzu im Text.

Die zugrunde liegende Idee der winkelaufgelösten Photolumineszenz-Spektroskopie fußt auf der Fourieroptik. Die Photolumineszenz (blauer Strahlengang) einer Probe, die optional in einem Kryostaten (Cryostat) gehalten werden kann, wird zunächst durch einen Parabolspiegel (P) kollimiert. In der Fourierebene des Parabolspiegels sind die einzelnen Winkelanteile der Photolumineszenz radial separiert. Durch einen Silizium-Wafer (Si) und einen Goldspiegel (M) wird die Photolumineszenz vom Strahlengang der THz-Impulse (orange) entkoppelt. Anschließend wird die Fourierebene des Parabolspiegels durch ein Teleskop, das aus zwei Linsen (L1 und L2) besteht, auf den vertikalen Eingangsspalt eines Monochromators abgebildet. Die Brennweiten der Linsen sind so anzupassen, dass der Eingangsspalt vom gewünschten Winkelanteil der Photolumineszenz in vertikaler Richtung voll ausgeleuchtet wird. Dadurch ist eine bestmögliche Auflösung gewährleistet. Zusätzlich zur Auflösung der einzelnen Winkelkomponenten in vertikaler Richtung liefert die spektrale Analyse durch den Monochromator die energetische Auflösung in horizontaler Richtung. Somit kann durch den Chip einer angekoppelten hochsensitiven CCD-Kamera

gleichzeitig eine zweidimensionale Auflösung der Photolumineszenz erreicht werden. Diese ist in vertikaler Richtung nach Emissionswinkel und in horizontaler Richtung nach Photonenergie aufgespalten. Somit ist es möglich, die photonische Komponente der Besetzung der Polaritonzweige spektral aufzulösen (siehe Abschnitte 3.2 und 3.3). Bei Entnahme von L1 wird die Photolumineszenz auf den Eingangsspalt des Monochromators fokussiert. Damit geht zwar die Information über die Winkelauflösung verloren, die Sensitivität wird jedoch deutlich erhöht, denn der Eingangsspalt selektiert nicht, wie im Falle mit L1, einen vertikalen Streifen des kollimierten Strahlengangs. Vielmehr wird die gesamte Photolumineszenz, welche durch den Parabolspiegel erfasst und kollimiert wird, in den Monochromator eingekoppelt. Dies wird bei der Identifikation und Charakterisierung der TMDC-Monolagen angewendet (siehe Abschnitt 4.3).



## Die dunkle Seite eines hell leuchtenden Exziton-Polariton-Kondensats

In diesem Kapitel können erstmals fundamentale Fragen bezüglich des Materieanteils eines kondensierenden Exziton-Polariton-Gases beantwortet werden. Um ein komplementäres Bild zu erhalten, werden daran gleichzeitig interband- und intrabandspektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Für die experimentelle Realisierung wurde ein eigens entwickelter, maßgeschneiderter Mikroresonator eingesetzt, der eine effiziente, nichtresonante Injektion eines Exziton-Polariton-Kondensats mit spektral breiten Femtosekunden-Impulsen erlaubt. In der dielektrischen Antwortfunktion im fernen Infrarot lässt sich zunächst verfolgen, wie sich aus einem Elektron-Loch-Plasma ein Reservoir von optisch dunklen Exzitonen formt. Eine erstmals beobachtete, zusätzliche, transiente Signatur indiziert den Aufbau und den Zerfall der kondensierten Phase. In der THz-Transmission lassen sich außerdem erste Anzeichen stimulierter bosonischer Streuung feststellen. An die experimentellen Daten wird anschließend ein theoretisches Mehr-Komponenten-Modell angepasst, das ungebundene und gebundene Elektron-Loch-Paare sowie kondensierte Exziton-Polaritonen berücksichtigt. Dadurch können sowohl quantitative Größen extrahiert als auch die beobachtete Zeitdynamik interpretiert werden. Die Ergebnisse zeigen fundamentale Unterschiede zwischen der Kondensation von Exziton-Polaritonen und Photon-Lasing auf und eröffnen neue Möglichkeiten für die kohärente Kontrolle eines Kondensats.

Die gewonnen Erkenntnisse wurden in *Journal of Applied Physics* [Poe15a] und *Nature Communications* [Mé14] veröffentlicht. Die Diskussion in diesem Kapitel folgt beiden Publikationen.

### 3.1 Bose-Einstein-Kondensation von Exziton-Polaritonen

Kondensation von Bosonen führt zu spektakulären makroskopischen Quantenphänomenen wie Supraleitung [Onn11] oder Suprafluidität [Kap38]. Ein in jüngster Zeit besonders prominenter Kandidat für Bose-Einstein-Kondensation bei Temperaturen bis hin zu 300 K sind Exziton-Polaritonen [Wei92, Den02, Den06, Kas06b]. Dieser Umstand liegt an ihrer geringen effektiven Masse und der ausgeprägten Wechselwirkung untereinander. Diese Quasiteilchen resultieren aus der starken Licht-Materie-Wechselwirkung zwischen Exzitonen und Photonen und lassen sich als Superposition beider Teilchen beschreiben. Als Grundlage folgen zunächst eine theoretische Beschreibung der Exzitonen und der starken Licht-Materie-Wechselwirkung.

#### Exzitonen

Die attraktive Wechselwirkung zwischen einem Elektron im Leitungsband und einem Loch im Valenzband kann zur Bindung dieser beiden Teilchen führen. Dieser gebundene Zustand wird als Exziton bezeichnet. Es kann als Quasiteilchen beschrieben werden und ist eine Elementaranregung des Festkörpers [Iba08]. In der vorliegenden Studie treten nur sogenannte Wannier-Mott-Exzitonen auf, bei denen der wahrscheinlichste Abstand zwischen Elektron und Loch, der Bohrradius, groß im Vergleich zur Gitterkonstante des Halbleiters ist. Die räumliche Ladungsverteilung des Elektrons kann somit als delokalisiert beschrieben werden. Im thermischen Gleichgewicht ist das Valenzband eines intrinsischen Halbleiters vollständig gefüllt und das Leitungsband leer. Durch die Absorption eines Photons, dessen Energie  $\hbar\omega$  größer als die optische Bandlücke des Halbleiters  $E_{\text{gap}}$  ist, kann ein Elektron aus dem Valenzband optisch ins Leitungsband angeregt werden. Die Summe der im Valenzband zurückbleibenden Elektronen kann nun, anstatt der Lösung eines komplexen Vielteilchen-Problems, durch die sogenannte Landau-Theorie vereinfacht als Defektelektron oder Loch beschrieben werden [Lan57]. Dessen Wellenvektor  $\mathbf{k}_h$  und Energie  $E_h$  sind dem Wellenvektor  $\mathbf{k}_e$  und der Energie  $E_e$  des Elektrons im Leitungsband entgegengesetzt:

$$\mathbf{k}_h = -\mathbf{k}_e \quad E_h(\mathbf{k}_h) = -E_e(\mathbf{k}_e) \quad (3.1)$$

Die attraktive elektrostatische Coulomb-Wechselwirkung ermöglicht die Bindung zwischen dem Elektron im Leitungsband und dem Loch im Valenzband. Dies kann quantenmechanisch in Analogie zum Wasserstoffatom beschrieben werden [Czy08, Hau09].

Ausgangspunkt ist der elektronische Hamiltonoperator  $H$  eines Halbleiters in zweiter Quantisierung unter Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen. Dieser kann

in einen wechselwirkungsfreien Teil  $H_0$  und einen Teil  $H_C$  separiert werden, der die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen beschreibt:

$$\begin{aligned}
 H &= H_0 + H_C = & (3.2) \\
 &\sum_{n\mathbf{k}\sigma} E_n(\mathbf{k}) c_{n\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{n\mathbf{k}\sigma} + \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{(n_1\mathbf{k}_1\sigma_1)\dots(n_4\mathbf{k}_4\sigma_4)} u_{(n_1\mathbf{k}_1\sigma_1)(n_2\mathbf{k}_2\sigma_2),(n_3\mathbf{k}_3\sigma_3)(n_4\mathbf{k}_4\sigma_4)} c_{n_1\mathbf{k}_1\sigma_1}^\dagger c_{n_2\mathbf{k}_2\sigma_2}^\dagger c_{n_3\mathbf{k}_3\sigma_3} c_{n_4\mathbf{k}_4\sigma_4}
 \end{aligned}$$

Das Wechselwirkungsmatrixelement definiert sich wie folgt:

$$\begin{aligned}
 &u_{(n_1\mathbf{k}_1\sigma_1)(n_2\mathbf{k}_2\sigma_2),(n_3\mathbf{k}_3\sigma_3)(n_4\mathbf{k}_4\sigma_4)} = & (3.3) \\
 &\int d^3r \int d^3r' \Psi_{n_1\mathbf{k}_1}^*(\mathbf{r}) \Psi_{n_2\mathbf{k}_2}^*(\mathbf{r}') V_C(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \Psi_{n_3\mathbf{k}_3}(\mathbf{r}') \Psi_{n_4\mathbf{k}_4}(\mathbf{r}) \delta_{\sigma_1\sigma_4} \delta_{\sigma_2\sigma_3}
 \end{aligned}$$

Hierbei bezeichnen  $n$  und  $n_j$  die verschiedenen Bandindizes,  $\mathbf{k}$  und  $\mathbf{k}_j$  die Wellen- beziehungsweise Impulsvektoren der entsprechenden Elektronen in der ersten Brillouin-Zone sowie  $\sigma$  und  $\sigma_j$  deren Spin. Des Weiteren beschreibt  $E_n(\mathbf{k})$  die Bandstruktur des Bandes mit Index  $n$  als Funktion des Wellenvektors  $\mathbf{k}$ .  $c_{n\mathbf{k}\sigma}^\dagger$  stellt den Erzeugungsoperator und  $c_{n\mathbf{k}\sigma}$  den Vernichtungsoperator eines Elektrons im Band  $n$  mit Wellenvektor  $\mathbf{k}$  und Spin  $\sigma$  dar. Die Blochwellenfunktionen der unterschiedlichen Bänder werden durch  $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \cdot \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$  beschrieben. Sie setzen sich aus einem gitterperiodischen Anteil  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  und einer ebenen Welle  $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$  zusammen. Der Vektor  $\mathbf{r}$  beziehungsweise  $\mathbf{r}'$  beschreibt die Ortskoordinate des Elektrons beziehungsweise des Lochs. Die beiden Delta-Funktionen in Gleichung (3.3) berücksichtigen, dass die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen des Bandhalbleiters, beschrieben durch das Potential  $V_{\text{eh}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = \frac{e^2}{\varepsilon|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$ , nicht vom Spin abhängt und dieser dadurch nicht geändert werden kann. Die Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$  beschreibt die dielektrische Abschirmung aller nicht explizit berücksichtigten Ladungen.

Die zur analytischen Behandlung notwendigen vereinfachenden Annahmen sowie der Rechnungsweg sind detailliert in [Czy08] gezeigt. Im Folgenden werden nun die für das weitere Verständnis wichtigen Ergebnisse diskutiert:

- Die gebundenen Zustände eines Exzitons sind quantisiert und lassen sich in Analogie zum Wasserstoffatom durch Quantenzahlen  $n$ ,  $l$  und  $m$  beschreiben.
- Ein Exziton kann sich durch den Halbleiter wie ein freies Teilchen mit einem Impuls  $\hbar\mathbf{K}$  bewegen, wobei  $\mathbf{K} = \mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{k}_z$  der Schwerpunktsimpuls des Exzitons ist und sich aus der

Summe der Impulsvektoren in der Bewegungsebene ( $\mathbf{k}_{\parallel}$ , bei einer zweidimensionalen Struktur) und senkrecht dazu ( $\mathbf{k}_{\perp}$ ) ergibt.

- Die Dispersionsrelation des Exzitons als Funktion des Betrags  $K$  des Schwerpunktsimpulses ergibt sich in drei Dimensionen zu:

$$E_x(K) = E_{\text{gap}} + \frac{\hbar^2 K^2}{2(m_c^* + m_v^*)} - \frac{E_B(3D)}{n^2} \quad (3.4)$$

Hierbei sind  $m_c^*$  und  $m_v^*$  die effektiven Massen des Elektrons im Leitungsband beziehungsweise des Lochs im Valenzband,  $n = 1, 2, \dots$  ist die Hauptquantenzahl und  $E_B$  die Bindungsenergie des Exzitons in drei Dimensionen. Diese errechnet sich nach

$$E_B(3D) = \frac{\mu^* e^4}{2\varepsilon^2 \hbar^2}, \quad (3.5)$$

mit der effektiven reduzierten Exziton-Masse  $\mu = (1/m_c^* + 1/m_v^*)^{-1}$  und der Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums  $\varepsilon$ .

- Die Einschränkung der Bewegungsfreiheit der Exzitonen auf zwei Dimensionen kann ebenfalls analog zum zweidimensionalen Wasserstoffmodell betrachtet werden und führt zu einer Vervierfachung der Bindungsenergie  $E_B(2D) = 4 \cdot E_B(3D)$ . Außerdem ist in Gleichung (3.4) für die Dispersionsrelation die Hauptquantenzahl  $n$  durch  $(n - 1/2)$  und der Betrag des Impulsvektors  $K$  durch  $k_{\parallel}$  zu ersetzen [Hau09, Yan91].
- Für optische Übergänge gelten die Auswahlregeln bezüglich der Quantenzahlen  $\Delta l = \pm 1$  und  $\Delta m = 0, \pm 1$ .

## Starke Licht-Materie-Wechselwirkung und Exziton-Polaritonen

Ein optischer Mikroresonator ist eine meist planare Schichtstruktur, die aus zwei hochreflektiven Spiegeln besteht. Dies erlaubt die Modellierung eines maßgeschneiderten Photonenfeldes. Hier wird nun ein dazu resonantes Zwei-Niveau-System eingebracht, beispielsweise ein Interband-Exziton-Übergang in Quantentrögen. Eine Kopplung der Photonen und des Übergangs ist die Folge (siehe Abbildung 3.1a). Bei einer ausreichend hohen Güte des Mikroresonators übertrifft die Rate der Absorption und Reemission der Photonen die Verluste, die der endlichen Resonatorreflektivität und der Dissipation geschuldet sind. Unter diesen Bedingungen können das Exziton und das Photon sowie deren Wechselwirkung nicht mehr physikalisch getrennt betrachtet werden. Die starke Licht-Materie-Wechselwirkung beschreibt Licht-Materie-Mischteilchen



als neue Eigenzustände des stark gekoppelten Systems, die sogenannten Exziton-Polaritonen [Hop58, Wei92, Kav07]. Das Exziton, das Photon und deren Wechselwirkung werden quantenmechanisch in Form des nachfolgenden Hamiltonoperators beschrieben. Die Herleitung ist an [Den10] angelehnt:

$$H_{\text{pol}} = \underbrace{\sum E_{\text{cav}}(\mathbf{k}_{\parallel}) a_{\mathbf{k}_{\parallel}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}_{\parallel}}}_{=H_{\text{cav}}} + \underbrace{\sum E_{\text{x}}(\mathbf{k}_{\parallel}) b_{\mathbf{k}_{\parallel}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}_{\parallel}}}_{=H_{\text{x}}} + \underbrace{\sum \hbar\Omega(a_{\mathbf{k}_{\parallel}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}_{\parallel}} + a_{\mathbf{k}_{\parallel}} b_{\mathbf{k}_{\parallel}}^{\dagger})}_{=H_{\text{int}}} \quad (3.6)$$

$a_{\mathbf{k}_{\parallel}}^{\dagger}$  ist der Erzeugungsoperator und  $a_{\mathbf{k}_{\parallel}}$  der Vernichtungsoperator eines Photons mit der Komponente  $\mathbf{k}_{\parallel}$  des Wellenvektors.  $b_{\mathbf{k}_{\parallel}}^{\dagger}$  beschreibt den Erzeugungsoperator und  $b_{\mathbf{k}_{\parallel}}$  den Vernichtungsoperator eines Exzitons mit dem Wellenvektor  $\mathbf{k}_{\parallel}$ .  $E_{\text{cav}}$  und  $E_{\text{x}}$  sind die Energie des Photons beziehungsweise des Exzitons.  $\Omega$  beschreibt die Kopplungsstärke zwischen Photon und Exziton, die von der Beschaffenheit des Mikroresonators – wie etwa den einzelnen Schichtdicken und deren Brechungsindizes – abhängt. Eine detaillierte Beschreibung des Mikroresonators folgt in Kapitel 3.2.

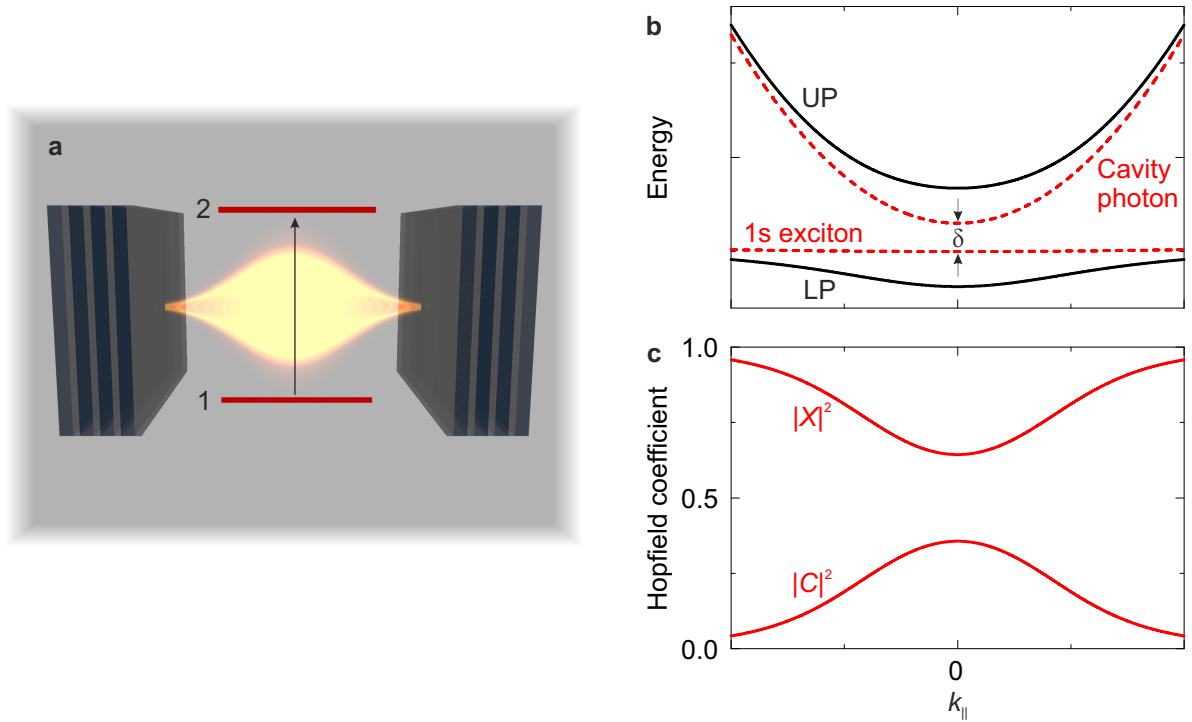
Aus der Diagonalisierung des Hamiltonoperators  $H_{\text{pol}}$  erhält man die Dispersionsrelation der Exziton-Polaritonen als Funktion des Betrags des Impulses  $k_{\parallel}$  [Kav07] (siehe Abbildung 3.1b):

$$E_{\text{LP,UP}}(k_{\parallel}) = \frac{1}{2} \left\{ E_{\text{x}}(k_{\parallel}) + E_{\text{cav}}(k_{\parallel}) + i(\gamma_{\text{cav}} + \gamma_{\text{x}}) \pm \sqrt{4\hbar^2\Omega^2 + [E_{\text{x}}(k_{\parallel}) - E_{\text{cav}}(k_{\parallel}) + i(\gamma_{\text{cav}} - \gamma_{\text{x}})]^2} \right\} \quad (3.7)$$

Hierbei beschreibt  $\gamma_{\text{cav}}$  die Auskopplungsrate der Photonen aus dem Resonator und  $\gamma_{\text{x}}$  die nichtstrahlende Zerfallsrate der Exzitonen, welche hauptsächlich durch die endliche Lebensdauer der Polaritonen im Bereich von einigen Pikosekunden bedingt ist. Die Dispersionsrelationen des ungekoppelten Exzitons  $E_{\text{x}}(k_{\parallel})$  und des Resonatorphotons  $E_{\text{cav}}(k_{\parallel})$  lauten hierbei [Yam00]:

$$E_{\text{x}}(k_{\parallel}) = E_{\text{gap}} + \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2M^*} - \frac{E_{\text{B}}(2D)}{(n - 1/2)^2} \quad \text{und} \quad E_{\text{cav}}(k_{\parallel}) = \frac{\hbar c}{n_{\text{res}}} \sqrt{k_{\parallel}^2 + k_z^2} \quad (3.8)$$

$M^* = m_{\text{c}}^* + m_{\text{v}}^*$  ist die effektive Masse des Exzitons und  $n_{\text{res}}$  ist der Brechungsindex der aktiven Resonatorschicht. Diese ist zentral im Mikroresonator eingebettet, an der Stelle der höchsten Intensität des Photonenfeldes. Damit sich die starke Kopplung ausbilden kann, muss der Energieübertrag zwischen einem Photon und einem Exziton vor dessen nichtstrahlendem Zerfall oder



**Abbildung 3.1: Starke Licht-Materie-Wechselwirkung.** a, Schematische Darstellung der starken Kopplung einer Photonmode (gelber Lichtblitz) innerhalb eines Resonators mit einem Zwei-Niveau-System. Der vertikale Pfeil verdeutlicht die resonante Anregung dessen Grundzustandes durch die Resonatormode. b, Schematische Darstellung der Dispersionsrelationen des unteren (LP) und des oberen (UP) Polaritonzweiges sowie des ungekoppelten Photons (Cavity photon) und des ungekoppelten Grundzustands des Exzitons (1s exciton) als Funktion des Impulses  $k_{||}$  bei einer spektralen Verstimmung  $\delta$ . c, Dazugehörige Hopfieldkoeffizienten  $|X|^2$  und  $|C|^2$ .

Dephasierung mindestens einmal stattfinden. Somit muss gelten:

$$\hbar\Omega \gg \left| \frac{\gamma_{\text{cav}} - \gamma_x}{2} \right| \quad (3.9)$$

Ist dies erfüllt, kommt es zu der charakteristischen "vermiedenen Kreuzung" zwischen den ungekoppelten Moden. Die beiden neuen Eigenzustände sind der untere (LP) und der obere (UP) Polaritonzweig (siehe Abbildung 3.1b). Zwei weitere wichtige Größen sind die sogenannten Hopfield-Koeffizienten (siehe Abbildung 3.1c):

$$|X_{k_{||}}|^2 = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\Delta E(k_{||})}{\sqrt{\Delta E(k_{||})^2 + 4\hbar^2\Omega^2}} \right) \quad \text{und} \quad |C_{k_{||}}|^2 = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\Delta E(k_{||})}{\sqrt{\Delta E(k_{||})^2 + 4\hbar^2\Omega^2}} \right) \quad (3.10)$$

Dabei ist  $\Delta E(k_{\parallel}) = E_{\text{cav}}(k_{\parallel}) - E_{\text{x}}(k_{\parallel})$ . Die Hopfield-Koeffizienten erfüllen die Summenrelation

$$|X_{k_{\parallel}}|^2 + |C_{k_{\parallel}}|^2 = 1 \quad (3.11)$$

und beschreiben quantitativ den exzitonischen ( $X_{k_{\parallel}}$ ) beziehungsweise den photonischen ( $C_{k_{\parallel}}$ ) Anteil der beiden Polaritonenzweige. Die spektrale Verstimmung  $\delta$  des Mikroresonators ist durch die Energiedifferenz zwischen der ungekoppelten Resonatormode und dem Exziton bei verschwindendem Impuls  $k_{\parallel}$  definiert (siehe Abbildung 3.1b):

$$\delta = \Delta E(k_{\parallel} = 0) = E_{\text{cav}}(k_{\parallel} = 0) - E_{\text{x}}(k_{\parallel} = 0) \quad (3.12)$$

### Bose-Einstein-Kondensation von Exziton-Polaritonen

Exziton-Polaritonen besitzen einen verschwindenden Gesamtspin und unterliegen somit der Bose-Statistik [Byr14]. Unterhalb einer kritischen Temperatur  $T_c$  und oberhalb einer kritischen Teilchendichte  $\rho_c$  ergibt sich für Bosonen ein Phasenübergang in einen neuen Aggregatzustand, das sogenannte Bose-Einstein-Kondensat [Ein25]. Hierfür wird ein ideales Bose-Gas angenommen, das heißt, dass es sich um nichtrelativistische und nicht miteinander wechselwirkende Teilchen handelt. Die kritische Temperatur  $T_c$  für Bose-Einstein-Kondensation ist erreicht, wenn gilt [Fli10]:  $\rho_c \lambda_D^3 \approx 2.62$ . Hierbei ist  $\rho_c$  die Dichte der Bosonen und  $\lambda_D = \sqrt{2\pi\hbar^2/mk_{\text{B}}T_c}$  deren thermische De-Broglie-Wellenlänge ist ( $m$  beschreibt die Masse des Bosons). Ein Bose-Einstein-Kondensat kann sich formen, wenn die Dichte der Bosonen so hoch ist, dass es zu einem Überlapp der Teilchen-Wellenfunktionen kommt. Für Teilchen mit einer geringen Masse ist es einfacher, deren Kondensation zu erreichen, da weder extrem hohe Teilchendichten noch extrem niedrige Temperaturen dafür benötigt werden. Exziton-Polaritonen erfüllen genau dieses Kriterium, da sich aus ihrer photonischen Komponente eine sehr geringe Masse vom etwa  $10^{-4}$ -fachen der Elektronmasse überträgt. Zusätzlich lässt sich die Stärke der polaritonischen Wechselwirkung über die spektrale Verstimmung  $\delta$  einstellen. Dadurch wird der exzitonische Anteil der Polaritonen festgelegt (siehe Gleichungen (3.10) und (3.12)), durch den die Wechselwirkung der Polaritonen untereinander vermittelt wird (siehe Abbildung 3.1b und c).

Nach der Beschreibung der Idee für ein Bose-Einstein-Kondensat aus Exziton-Polaritonen [Ima96] wurde dieses erstmals im Jahre 2006 experimentell bei einer Temperatur von etwa 10 K realisiert [Kas06b]. Durch intensive Forschung konnte die kritische Temperatur stetig erhöht werden. Die heutzutage mögliche Bose-Einstein-Kondensation bei Raumtemperatur [Chr07, Bau08, Gui11, Plu14] eröffnet ein neues Feld für künftige quantenbasierte Logikbausteine.

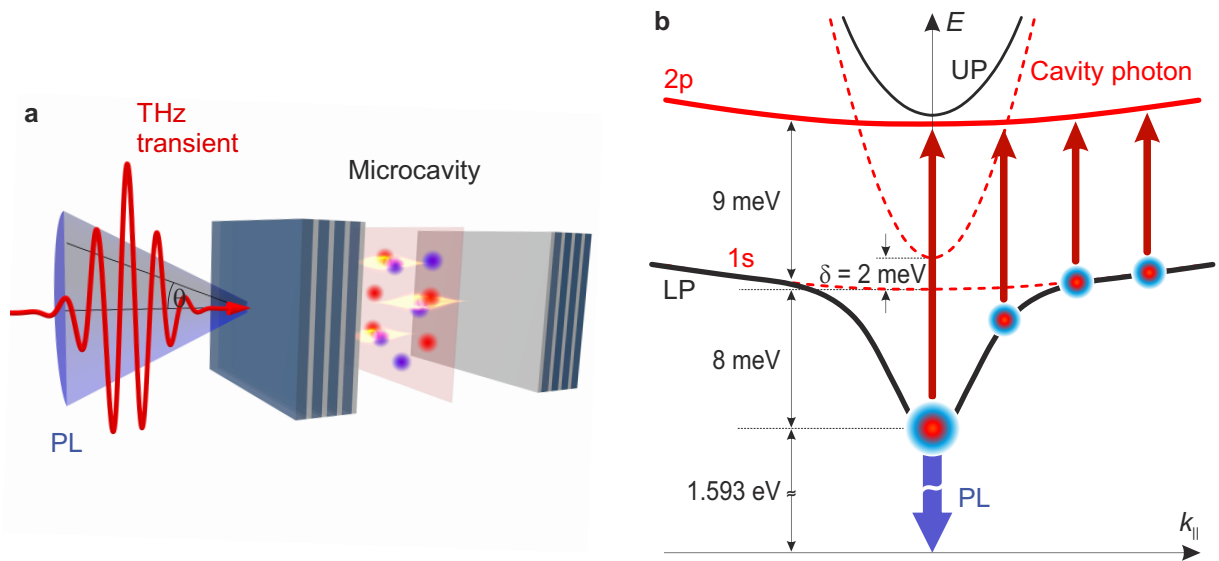
Die Polaritonen reihen sich in eine Liste von Teilchen ein, für die Bose-Einstein-Kondensation ebenfalls bereits realisiert wurde: Kalte Atome [And95, Dav95], Magnonen [Nik00, Dem06] und auch Photonen [Kla10]. Doch anders als bei diesen Beispielen handelt es sich bei einem Kondensat aus Exziton-Polaritonen um einen intrinsischen, thermischen Nichtgleichgewichtszustand. Dies liegt an der sehr kurzen Lebensdauer der Exziton-Polaritonen im Bereich weniger Pikosekunden. Dieser Umstand macht ein Exziton-Polariton-Kondensat zu einem einzigartigen System für dynamische Kondensation. Experimentell wurde ein superlinearer Anstieg der Photolumineszenz-Intensität oberhalb einer kritischen Teilchendichte beobachtet und als eine spontane, makroskopische Besetzung des unteren Polaritonzweigs bei  $k_{\parallel} = 0$  interpretiert [Kas06b]. Auf Grundlage von Photolumineszenz-Messungen wurde des Weiteren von makroskopischen Quantenphänomenen wie Suprafluidität [Amo09], Vertices [Lag08, Nar11], dem Josephson-Effekt [Abb13] und langreichweitiger Ordnung [Wer09] berichtet. Die gezielte Manipulation von Exziton-Polariton-Kondensaten [Wer10] sowie darauf basierende, maßgeschneiderte optoelektronische Bauteile [Baj08, Bha13] unterstreichen das enorme anwendungstechnische Potential dieser Quasiteilchen und deren kondensierter Phase.

All diese experimentellen Beobachtungen basieren jedoch auf der Analyse der Photolumineszenz der Exziton-Polaritonen, welche nur die Projektion des Exziton-Polaritons auf die photonische Komponente darstellt. Komplementäre, direkte Aussagen über den Materieteil fehlten bisher gänzlich. Somit bleiben auch viele wichtige Fragen für das genaue Verständnis dieses Festkörper-Bose-Einstein-Kondensats unbeantwortet:

Welche Rolle wird den Exzitonen beim Aufbauprozess dieses makroskopischen Quantenzustands zuteil? Welche Dichten von Exzitonen liegen in der kondensierten Phase vor? Übersteigt die kritische Teilchendichte der Exziton-Polaritonen die Mott-Dichte, jenseits derer die Coulomb-Abschirmung eine Bildung von Exzitonen und somit von Exziton-Polaritonen verhindert? Die Diskussion darüber wird zusätzlich durch eine theoretische Vorhersage intensiviert, wonach die Signaturen in der Photolumineszenz, welche dem strahlenden Zerfall der Exzitonen zugeordnet werden, ebenso von einem Plasma freier Ladungsträger stammen können [Kir01, Cha04, Gib11, Tim12]. Dieses Modell nährt Zweifel an der Aussagekraft von Interbandspektroskopie, da demzufolge eine Identifikation der Exzitonen mittels Photolumineszenz nicht eindeutig ist. Darüber hinaus ist die Struktur eines planaren Halbleiter-Mikroresonators mit der eines sogenannten oberflächenemittierenden Lasers, einer speziellen Bauform eines Halbleiterlasers, identisch [Byr14]. Zusammengefasst lässt sich die Grundsatzfrage stellen: Sind die Beobachtungen bei der Interbandspektroskopie tatsächlich auf ein Bose-Einstein-Kondensat von Exziton-Polaritonen zurückzuführen oder stammen sie lediglich von stimulierter Photon-Emission, sprich Lasertätigkeit?

### Ein neuer Zugang zu den Exziton-Polaritonen

Um diese Frage zu klären, wird im Rahmen dieser Arbeit – gleichzeitig zum photonischen Anteil – erstmalig der Materieanteil der kondensierenden Exziton-Polaritonen mithilfe ihrer intraexzitonischen Übergänge untersucht. Die experimentelle Idee ist in Abbildung 3.2 gezeigt und wird nun im Folgenden detailliert erläutert.



**Abbildung 3.2: Gleichzeitige Interband- und Intrabandspektroskopie kondensierender Exziton-Polaritonen.** **a**, Aus der starken Licht-Materie-Wechselwirkung zwischen gebundenen Elektron-Loch-Paaren (rote und blaue Kugeln), den Exzitonen, in einem Quantentrog (rötlich semi-transparente Schicht) und der Photonmode (gelbe Lichtblitze) eines Mikroresonators (Microcavity) resultieren Exziton-Polaritonen. Ein THz-Abtastimpuls (THz transient, rote Wellenform) macht den Materieanteil der Exziton-Polaritonen zugänglich, während die nach Energie und Emissionswinkel  $\theta$  aufgelöste Photolumineszenz (PL, blauer Kegel) Rückschlüsse auf die photonische Komponente liefert. **b**, Die starke Kopplung des 1s-Grundzustands des Exzitons (1s, rot gestrichelte Linie) und der Resonatormode (Cavity photon, rot gestrichelte Linie) führt zum unteren (LP, schwarz durchgezogene Linie) und oberen (UP, schwarz durchgezogene Linie) Polariton-Zweig als neue Eigenzustände.  $\delta$  stellt die spektrale Verstimmung zwischen dem 1s-Exziton und der Resonatormode bei  $k_{||} = 0$  dar. Photolumineszenz (PL, blauer vertikaler Pfeil) resultiert aus dem strahlenden Zerfall der Polaritonen (rote Kugeln mit blauem Halo) mit kleinen Impulsvektoren  $k_{||}$ . Durch THz-Impulse werden intraexzitonische Übergänge (rote Pfeile) zwischen dem 1s- und dem optisch dunklen 2p-Zustand (rot durchgezogene Linie) des Exzitons resonant abgetastet. Die spektrale Renormierung des 1s-Zustands bei kleinen Impulsen  $k_{||}$  führt zu einer Abhängigkeit der LP-2p-Übergangsenergie vom Impuls  $k_{||}$ . Dies erlaubt es, die Impulsverteilung der kondensierenden Exziton-Polaritonen anhand der 1s-2p-Übergangsenergie nachzuvollziehen.

Als wasserstoffähnliche Teilchen, bestehend aus einem Elektron und einem Loch, besitzen Exzitonen eine Orbitalstruktur mit diskreten Energieniveaus. Dipolübergänge zwischen dem  $1s$ - und dem  $2p$ -Zustand von Exzitonen, die sich in einem Quantentrog befinden, liegen spektral im Ferninfrarot bei Photonenergien im Bereich weniger meV. Sie wurden in der Vergangenheit bereits für die Untersuchung der Formationsdynamik freier Exzitonen [Kai03, Hub05, Kub05] oder zum Treiben nichtlinearer optischer Prozesse [Lei08, Wag10, Zak12, Ric13] verwendet. Durch die Einbettung des Quantentrogs in einen optischen Mikroresonator mit ausreichend hoher Güte wird die Dispersionsrelation des optisch hellen  $1s$ -Zustands des Exzitons drastisch renormiert. Dieser Effekt der starken Licht-Materie-Wechselwirkung kommt bei kleinen Impulsvektoren  $k_{||}$  zum Tragen. Im Gegensatz dazu koppelt der  $2p$ -Zustand nicht an das Photonfeld und dessen Dispersionsrelation bleibt durch die Schwerpunktsbewegung des ungekoppelten Exzitons definiert (siehe Abbildung 3.2b). Deshalb ist die Übergangsenergie zwischen dem  $1s$ - und dem  $2p$ -Zustand abhängig vom Betrag des Schwerpunktsimpulses  $k_{||}$ . Somit ist es möglich, die Besetzung des unteren Polariton-Zweigs unter Ausnutzung dieser inhärenten Inhomogenität des Impulsraums zu untersuchen. Exzitonen mit großen Schwerpunktsimpulsen, sogenannte Reservoir-Exzitonen, lassen sich somit beispielsweise eindeutig von kondensierten Polaritonen unterscheiden.

## 3.2 Design des Mikroresonators

Eine effiziente, nichtresonante Injektion von ungebundenen Elektron-Loch-Paaren ist die Voraussetzung für die angestrebten intraband- und interbandspektroskopischen Untersuchungen der kondensierenden Exziton-Polaritonen. Nur so kann sich eine ausreichend hohe Dichte von Exzitonen und Exziton-Polaritonen aus dem Elektron-Loch-Plasma formen, wodurch wiederum die Kondensation ermöglicht wird. Um dies experimentell zu gewährleisten, sind bisherige, konventionelle Galliumarsenid-Aluminiumgalliumarsenid (GaAs-AlGaAs)-Mikroresonatoren nur bedingt geeignet. Diese werden durch ein breites photonisches Stopband charakterisiert, das durch einen Spektralbereich mit einer Reflektivität von beinahe 1 definiert wird [Kav07]. Somit fungieren diese Mikroresonatoren für die ultrakurzen NIR-Anregimpulse über einen sehr großen Teil ihres Spektrums als quasi-perfekte Spiegel und limitieren eine effiziente Injektion der Ladungsträger. Somit müssten deutlich höhere Pumpflüsse zur Verfügung gestellt werden, um das Regime der Exziton-Polariton-Kondensation zu erreichen. Dies ist jedoch oftmals aufgrund von Einschränkungen seitens der Laserquelle nicht möglich, wenn diese beispielsweise am spektralen Rand ihres spezifizierten optimalen Bereichs betrieben werden muss.

Die Idee besteht nun darin, die Effizienz der Ladungsträgerinjektion durch eine gezielte Anpas-

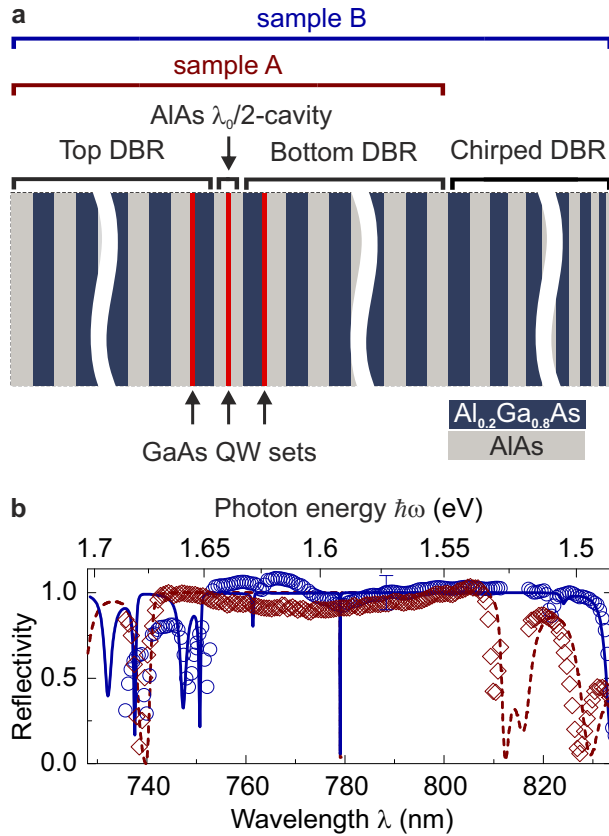
sung des Mikroresonators zu erhöhen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb ein neuartiger GaAs/AlGaAs-Mikroresonator entwickelt, charakterisiert und verwendet. Er gewährleistet eine deutlich effizientere, nichtresonante Polariton-Injektion mit spektral breiten NIR-Laserimpulsen und den Übergang in die kondensierte Phase bei einem möglichst geringen Pumpfluss. Das grundsätzliche Vorgehen kann auf eine Vielzahl von Halbleiter-Mikroresonatoren übertragen werden und den Weg für Experimente ebnen, bei denen die Wechselwirkung ultrakurzer Impulse mit einem optisch injizierten Exziton-Polariton-Kondensat im wissenschaftlichen Fokus steht.

## Probenstruktur

Die verwendeten konventionellen Mikroresonatoren bestehen aus einer zentralen  $\lambda_0/2$ -Resonatorschicht aus Aluminiumarsenid (AlAs), die auf beiden Seiten von Bragg-Spiegeln umgeben ist (siehe Abbildung 3.3a, sample A). Hierbei ist  $\lambda_0$  die Wellenlänge der fundamentalen Resonatormode [Kas06b, Wer09]. Die Bragg-Spiegel bestehen wiederum aus alternierenden  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ - und AlAs-Schichtpaaren mit einer optischen Dicke von  $\lambda_0/4$ . Innerhalb der Struktur kann sich somit eine Resonatormode ausbilden. An den Orten ihrer höchsten Intensität werden die optisch aktiven Quantentröge eingebettet, um eine bestmögliche Kopplung mit den Resonatorphotonen zu gewährleisten.

Für eine quantitative Beschreibung der neuen, verbesserten Probenstruktur wird der kritische Pumpfluss  $\Phi_c$  für Bose-Einstein-Kondensation herangezogen. Bei gleichen Anregungsbedingungen werden die Werte für einen konventionellen Mikroresonator (im Folgenden kurz Probe A genannt) und den verbesserten, angepassten Mikroresonator (Probe B) verglichen. Um die Effizienz der nichtresonanten Exziton-Polariton-Injektion zu erhöhen, besitzt Probe B im Vergleich zu Probe A ein spektral verschobenes photonisches Stopband. Der kritische Pumpfluss  $\Phi_c$  wird anhand des superlinearen Anstiegs der integrierten Photolumineszenz-Intensität identifiziert [Kas06b]. Abbildung 3.3a stellt das Design von Probe A und B gegenüber, das sich in den folgenden Punkten zunächst gleich:

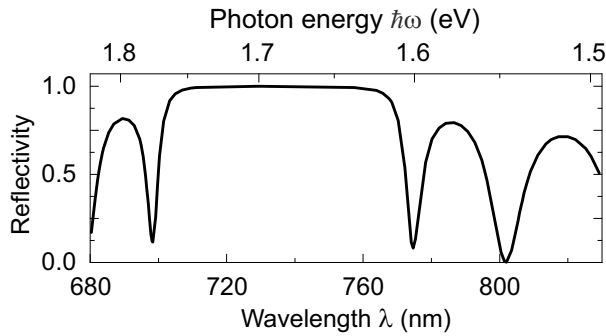
Beide Strukturen werden molekularstrahlepitaktisch gewachsen und besitzen eine optisch aktive Schicht der Dicke  $\lambda_0/2$  aus AlAs. Darüber hinaus befinden sich jeweils vier GaAs-Quantentröge am zentralen und den beiden benachbarten Intensitätsmaxima der Resonatormode. Die Quantentröge haben eine Dicke von 7 nm und werden von 3 nm dicken AlAs-Schichten räumlich getrennt. Bei beiden Probendesigns setzen sich der obere und der untere Bragg-Spiegel aus sich abwechselnden  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ - und AlAs-Schichten zusammen. Die berechnete Güte beträgt  $Q = 1.6 \cdot 10^4$ , die experimentell gemessene Güte mindestens 6000, begrenzt durch das Auflösungsvermögen



**Abbildung 3.3: Optimierte Mikroresonatorstruktur.** **a**, Probendesign des konventionellen (sample A) und des angepassten planaren Mikroresonators (sample B), die für optische Anregung mit ultrakurzen NIR-Impulsen optimiert ist. Beide bestehen aus einer optisch aktiven Schicht der Dicke  $\lambda_0/2$  (cavity), die von einem oberen und einem unteren Bragg-Spiegel (Top und Bottom DBR) eingefasst wird. Am unteren Ende der Probe B befindet sich zusätzlich ein Bragg-Spiegel mit einem symmetrischen, spektral verschobenen Stopband (Chirped DBR), welcher die von links auf die Probe einfallenden Anregeimpulse zusätzlich reflektiert. **b**, Experimentell gemessene Reflektivität von Probe A (rote Rauten) und Probe B (blaue Kreise) für einen Einfallswinkel von  $20^\circ$  und eine Gittertemperatur der Probe  $T_L = 10\text{ K}$ . Das entsprechende theoretische Reflektivitätsspektrum (Probe A: rot gestrichelte Linie, Probe B: blau durchgezogene Linie) wird mittels eines Transfer-Matrix-Formalismus berechnet.

des verwendeten Spektrometers. Die gemessene, spektrale Verstimmung beider Proben beträgt  $\delta = 2\text{ meV}$ , die Rabi-Aufspaltung  $\hbar\Omega$  ist mit  $15\text{ meV}$  (Probe A) und  $18\text{ meV}$  (Probe B) ähnlich groß. Abbildung 3.3b zeigt die gemessene Reflektivität beider Mikroresonatoren bei einer Gittertemperatur  $T_L = 10\text{ K}$ . Diese stimmt gut mit der berechneten Reflektivität überein, die mithilfe eines Transfer-Matrix-Formalismus bestimmt wurde [Fur92, Ulb11]. Bemerkenswerterweise lassen sich die wichtigsten Charakteristika, die spektralen Positionen und Breiten der Einbrüche in der Reflektivität an den Flanken des Stopbands, reproduzieren. Die Unterschiede in der gemessenen Reflektivität von Probe A und B resultieren aus den folgenden Anpassungen des Probendesigns: Zunächst wurde die optische Dicke  $\lambda_t$  ( $\lambda_b$ ) der Schichten gezielt verändert, die den oberen (unteren) Bragg-Spiegel formen. Damit kann das photonische Stopband des Mikroresonators spektral verschoben werden. Während bei Probe A, die dem Standard-Design folgt, die Dicken  $\lambda_t = \lambda_b = \lambda_0$  identisch sind, repräsentiert Probe B eine asymmetrische Heterostruktur mit  $\lambda_t = 1.015\lambda_0$  und  $\lambda_b = 1.030\lambda_0$ . Das führt zu zusätzlichen Minima in der spektralen Transmission bei  $\lambda \approx 730\text{ nm}$ ,  $750\text{ nm}$  und  $760\text{ nm}$  führt. Eine Änderung der optischen Dicke der aktiven Resonatorschicht führt zu einer spektralen Verschiebung der ungekoppelten Resonatormode relativ





**Abbildung 3.4: Bragg-Spiegel mit linear variierenden Schichtdicken.** Berechnete Reflektivität eines freistehenden Bragg-Spiegels mit linear variierenden Schichtdicken und einem symmetrischen spektral verschobenen photonischen Stopband. Es werden ein Einfallswinkel von  $20^\circ$  und eine Gittertemperatur von  $T_L = 10$  K angenommen.

zur ungekoppelten Exzitonmode. Dies wird ausgenutzt, um als Funktion der lateralen Probenposition eine unterschiedliche spektrale Verstimmung  $\delta$  zu erreichen. Realisiert wird dies durch eine lateral inhomogene Wachstumsrate während des Aufbringens der Resonatorschicht.

Im Rahmen der experimentellen Charakterisierung werden Positionen auf Probe A und B untersucht, die die gleiche spektrale Verstimmung  $\delta = 2$  meV aufweisen. Deshalb kann in der Berechnung die optische Dicke der aktiven Resonatorschicht als identisch angenommen werden. Bei Probe B muss die Anzahl der Schichten, die den oberen und unteren Bragg-Spiegel bilden, erhöht werden, um dieselbe Güte  $Q$  wie für Probe A zu gewährleisten. So bestehen der untere und obere Bragg-Spiegel von Probe A aus 26 beziehungsweise 28 Schichtpaaren, wohingegen für Probe B 28 beziehungsweise 34 Schichtpaare nötig sind.

Eine zusätzliche Neuerung führt darüber hinaus zu einer Verdopplung der Injektionseffizienz von Probe B im Vergleich zu Probe A: Nach dem unteren Bragg-Spiegel von Probe B ist ein weiterer Bragg Spiegel (Chirped DBR) mit einem symmetrischen, jedoch spektral deutlich verschobenen Stopband aufgewachsen. Dieser setzt sich aus 20 Paaren von  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ - und  $\text{AlAs}$ -Schichten zusammen, deren Dicke linear von  $0.943\lambda_0/4$  (oben) nach  $0.924\lambda_0/4$  (unten) abnimmt. Wie der berechneten Reflektivität (siehe Abbildung 3.4) zu entnehmen ist, definiert dieser zusätzliche Bragg-Spiegel ein spektrales Fenster hoher Reflektivität. Dieses deckt die typischen Wellenlängen für nichtresonante optische Anregung zwischen  $\lambda = 710$  nm und  $\lambda = 760$  nm ab.

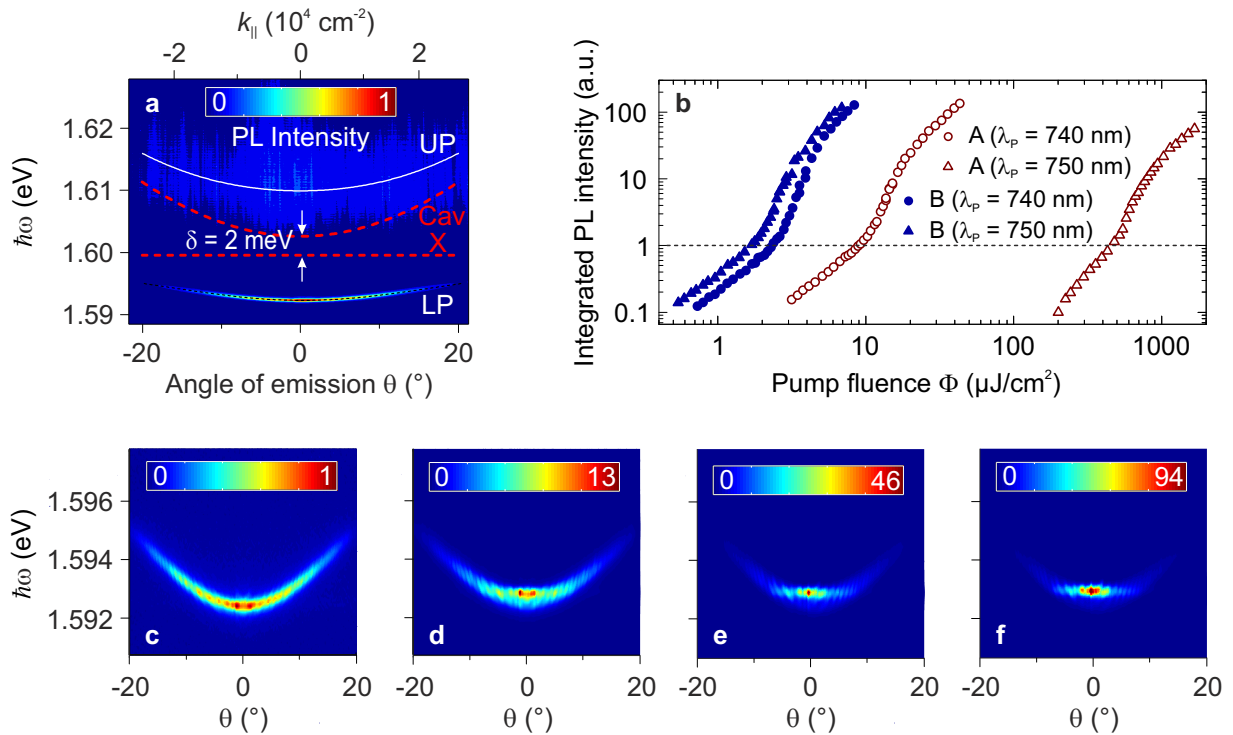
Dieser zusätzliche Bragg-Spiegel am unteren Ende des Mikroresonators reflektiert einen einfallenden optischen Anregeimpuls nach dessen erstem Durchgang durch die Probe. Somit ist eine weitere Absorption in den Quantentrögen möglich. Berechnungen mithilfe eines Transfer-Matrix-Formalismus bestätigen dies. Die Zahl der Photonen des Anregeimpulses, die in den Quantentrögen absorbiert werden, verdoppelt sich in etwa.

## Charakterisierung

Für eine quantitative Charakterisierung beider Proben werden Photolumineszenz-Messungen durchgeführt. Das in Abschnitt 2.1 vorgestellte Titan:Saphir-Lasersystem wird verwendet, um beide Mikroresonatoren mit ultrakurzen NIR-Impulsen optisch nichtresonant anzuregen. Die Anregeimpulse treffen unter einem Winkel von  $20^\circ$  gegen die Oberflächennormale die Probe. Der Fokusbereich auf der Probe beträgt  $35 \mu\text{m}$ . Zunächst werden ungebundene Elektron-Loch-Paare in die Quantentröge injiziert. Nach Verlust ihrer Überschussenergie durch Streuprozesse formen sich Exzitonen, die mit den Resonatorphotonen zu Exziton-Polaritonen koppeln. Die Photolumineszenz der Polaritonen wird mittels energie- und winkelaufgelöster Spektroskopie (siehe Abschnitt 2.3) analysiert.

Abbildung 3.5a zeigt eine exemplarische Messung. An die Photolumineszenz des oberen und unteren Polaritonzweigs ist ihre theoretische Dispersionsrelation numerisch angepasst. Somit können die ungekoppelten Exziton- und Photonmoden, das Rabi-Splitting  $\hbar\Omega = 18 \text{ meV}$  und die spektrale Verstimmung  $\delta = 2 \text{ meV}$  bestimmt werden. In der integrierten Photolumineszenz-Intensität als Funktion des Pumpflusses wird oberhalb eines Schwellwerts ein superlinearer Anstieg berichtet. Dieser wird der Kondensation der Exziton-Polaritonen oberhalb ihrer kritischen Dichte zugeordnet [Kas06b]. Anhand dieses Schwellwerts kann somit die Photolumineszenz-Emission als Vergleich der Injektionseffizienz beider Strukturen herangezogen werden. Um die Abhängigkeit von unterschiedlichen Anregungsbedingungen zu untersuchen, wird die Photolumineszenz für verschiedene Zentralwellenlängen  $735 \text{ nm} \leq \lambda_p \leq 760 \text{ nm}$  der optischen Anregeimpulse bei einer festen vollen Halbwertsbreite  $\text{FWHM} = 10 \text{ nm}$  analysiert. Dieses spektrale Fenster deckt den Bereich ab, der für eine nichtresonante Anregung der Mikroresonatoren beinahe ausschließlich verwendet wird. Er wird durch den unteren Polaritonzweig und die niederenergetischste Bandlücke der Bragg-Spiegel ( $\lambda_{\text{gap}} = 705 \text{ nm}$  für  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  bei  $T_L = 10 \text{ K}$ ) begrenzt.

Abbildung 3.5b zeigt die zeitlich, spektral und winkelintegrierte Photolumineszenz-Emission von Probe A (rote, offene Datenpunkte) und B (blaue, gefüllte Datenpunkte) für zwei exemplarische Pumpwellenlängen  $\lambda_p = 740 \text{ nm}$  (Kreise) und  $\lambda_p = 750 \text{ nm}$  (Dreiecke). Bei einer Erhöhung des Pumpflusses  $\Phi$  zeigt sich das erwartete Schwellwert-Verhalten. Bis zu einem kritischen Pumpfluss  $\Phi_c$  (Schnittpunkt mit der horizontalen gestrichelten Linie in Abbildung 3.5b) ist der Anstieg linear. Darüber zeigt sich ein abrupter Übergang hin zu einer superlinearen Zunahme.  $\Phi_c$  wird in der Literatur mit der kritischen Dichte  $\rho_c$  von Exziton-Polaritonen assoziiert, bei der es zur Ausbildung eines Bose-Einstein-Kondensats kommt [Kas06b]. Dies wird in den winkelaufgelösten Photolumineszenz-Spektren bestätigt, die in den Abbildung 3.5c-f für den Fall  $\lambda_p = 750 \text{ nm}$  gezeigt sind. Bei einem geringen Pumpfluss (Abbildung 3.5c,  $\Phi = 0.4\Phi_c$ ) ist die Photolumineszenz-



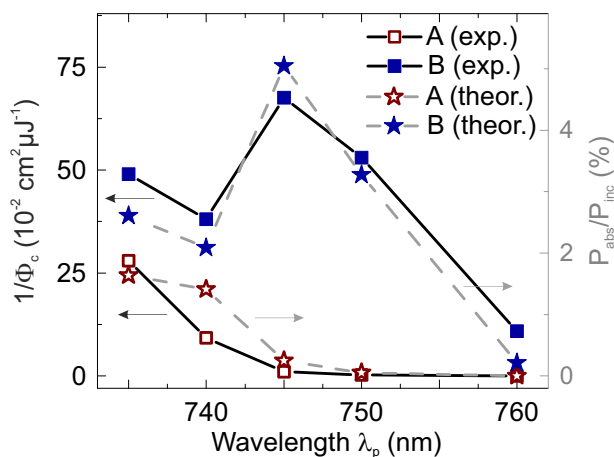
**Abbildung 3.5: Vergleich der Photolumineszenz-Emission der Proben A und B.** **a**, Gemessenes, winkelaufgelöstes Photolumineszenz-Spektrum von Probe B unterhalb der kritischen Dichte. Die Anpassung der Dispersionsrelation an den unteren (LP) und oberen (UP) Polaritonenzweig erlaubt die Angabe der ungekoppelten Exziton (X) und Photonmode (Cav) sowie der spektralen Verstimmung  $\delta$ . **b**, Integrierte Photolumineszenz-Intensität von Probe A (rote offene Datenpunkte) und Probe B (blaue, gefüllte Datenpunkte) als Funktion des Pumpflusses  $\Phi$ . Die Anreizeimpulse (FWHM = 10 nm) sind bei einer Wellenlänge von  $\lambda_p = 740$  nm (Kreise) und  $\lambda_p = 750$  nm (Dreiecke) zentriert. **c-f**, Winkelaufgelöste Photolumineszenz-Spektren bei  $\lambda_p = 750$  nm zeigen bei einer schrittweisen Erhöhung über den Schwellpumpfluss  $\Phi_c = 1.7 \mu\text{Jcm}^{-2}$  die Formation eines Bose-Einstein-Kondensats in Probe B: **c**,  $\Phi = 0.4 \Phi_c$ , **d**,  $\Phi = 1.2 \Phi_c$ , **e**,  $\Phi = 1.4 \Phi_c$ , **f**,  $\Phi = 1.5 \Phi_c$ .

Emission über einen breiten Winkelbereich von  $-20^\circ \leq \Theta \leq 20^\circ$  verteilt. Sobald der Pumpfluss  $\Phi$  auf Werte jenseits des Schwellwertes erhöht wird, kommt es zu einer dramatischen Einschnürung der spektralen Verteilung und des Winkelbereichs der Photolumineszenz-Emission (Abbildungen 3.5d und e;  $\Phi = 1.2\Phi_c$  und  $\Phi = 1.4\Phi_c$ ). Bei einem Pumpfluss von  $\Phi = 1.5\Phi_c$  stammt schließlich die gesamte optische Emission aus einem einzigen Zustand bei einem Emissionswinkel von  $\Theta \approx 0^\circ$  – dem Exziton-Polariton-Kondensat, wie in der Literatur gemutmaßt wird, jedoch nicht zweifelsfrei geklärt ist [Kas06b, Wer09]. Ein quantitatives Maß für die Effizienz der Injektion der Exziton-Polaritonen kann mithilfe von  $1/\Phi_c$  angegeben werden. Diese Größe lässt sich aus

den experimentell gemessenen Photolumineszenz-Kennlinien bestimmen. Wie Abbildung 3.5b entnommen werden kann, ist  $1/\Phi_c$  bei einer Zentralwellenlänge der Anregimpulse von beispielsweise  $\lambda_p = 740$  nm für Probe B um einen Faktor 4 größer als für Probe A. Bei einer Zentralwellenlänge  $\lambda_p = 750$  nm beträgt der Unterschied sogar einen Faktor 270. Abbildung 3.6 fasst dies für alle Photolumineszenz-Messungen zusammen. Probe B erlaubt es, durchgehend höhere Werte von  $1/\Phi_c$  über den gesamten untersuchten Spektralbereich der Anregimpulse zu erreichen. Bemerkenswerterweise steigert das neue Probendesign B im Vergleich zu Probe A den Wert von  $1/\Phi_c$  für  $\lambda_p = 745$  nm, 750 nm und 760 nm um über eine Größenordnung. Ein Grund für diese deutliche Verbesserung sind die zusätzlichen Minima in der Reflexion von Probe B in diesem Spektralbereich. Dies führt zu einer größeren spektral integrierten Absorption der Anregimpulse. Andererseits ist die erreichte Optimierung dem zusätzlichen Bragg-Spiegel am unteren Teil der Probe geschuldet, der einen weiteren Durchgang der Anregimpulse durch die optisch aktive Resonatorschicht erlaubt.

Für einen theoretischen Vergleich wird mittels eines Transfer-Matrix-Formalismus das Verhältnis aus einfallender  $P_{\text{inc}}$  und absorbierter Pumpleistung  $P_{\text{abs}}$  für beide Probentypen theoretisch berechnet (sternförmige Datenpunkte in Abbildung 3.6). Unter Verwendung der experimentell gemessenen Anregimpuls-Spektren kann das Verhältnis  $P_{\text{abs}}/P_{\text{inc}}$  direkt mit dem Wert für  $1/\Phi_c$  verglichen werden. Wie in Abbildung 3.6 zu sehen ist, besteht zwischen den experimentellen Ergebnissen und der Theorie gute Übereinstimmung.

Die deutlich geringeren Schwellpumpflüsse  $\Phi_c$  bei Probe B bestätigen eindrucksvoll die grundsätzliche Idee und Funktionsweise eines asymmetrischen Mikroresonators mit einem zusätzlich implementierten Bragg-Spiegel. Somit ist es nun möglich, den Mikroresonator auch bei größeren Wellenlängen effizient nichtresonant optisch zu pumpen. Für die angestrebten Anrege-



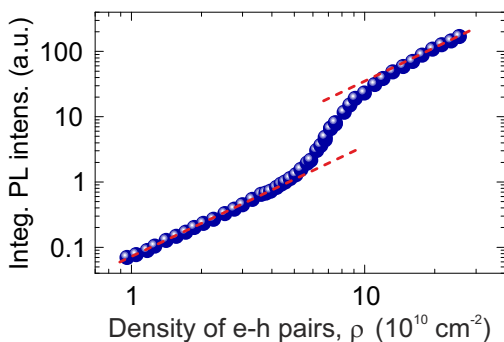
**Abbildung 3.6: Vergleich von tatsächlicher und berechneter Injektionseffizienz.**  $1/\Phi_c$  als Maß für die experimentell bestimmte Injektionseffizienz der Exziton-Polaritonen für beide Probentypen, A (rote, offene Quadrate) und B (blaue, gefüllte Quadrate), für verschiedene Zentralwellenlängen  $\lambda_p$  der Anregimpulse mit einer Bandbreite von 10 nm (FWHM). Das berechnete Verhältnis aus absorbierter und einfallender Pumpleistung  $P_{\text{abs}}/P_{\text{inc}}$  (sternförmige Datenpunkte) wurde mittels eines Transfer-Matrix-Formalismus bestimmt.

THz-Abtast-Experimente kann das Potential des Titan:Saphir-basierten Lasersystems voll ausgeschöpft werden, da es grundsätzlich möglich wird, die Mikroresonatoren an die spektralen Limitierungen der Laserquelle anzupassen. Außerdem kann der lokale Anstieg der Gittertemperatur  $T_L$  reduziert werden, der durch den optischen Anregimpuls verursacht wird, denn die freien Ladungsträger können mit weniger Überschussenergie relativ zum unteren Polaritonzweig injiziert werden. Das vorgestellte neue Konzept dieses Mikroresonators erlaubt es, bei deutlich niedrigeren Pumpflüssen als bisher den Übergang in den sich abrupt formenden makroskopischen Zustand zu erreichen, dessen Eigenschaften, Ursprung und Natur es zu klären gilt.

### 3.3 Der photonische Anteil eines Exziton-Polariton-Kondensats

Zunächst soll die kritische Dichte an injizierten ungebundenen Elektron-Loch-Paaren bestimmt werden, jenseits welcher es zum beschriebenen nichtlinearen Anstieg der Photolumineszenz-Emission kommt. Durch die energie- und winkelaufgelöste Analyse der Photolumineszenz kann der photonische Anteil der zerfallenen Exziton-Polaritonen untersucht werden. Zusätzlich erhält man aus dem absorbierten Pumpfluss die Dichte  $\rho$  der injizierten freien Ladungsträger in den Quantentrögen. Hierzu wird der in Abschnitt 3.2 vorgestellte Mikroresonator mittels 20 fs langer Anregimpulse optisch angeregt. Die Photonenergie ist an das erste Reflektivitätsminimum auf der hochenergetischen Flanke des Stopbandes angepasst, um eine effiziente Injektion ungebundener Elektron-Loch-Paare zu gewährleisten und beträgt 1.65 eV ( $\cong 751$  nm).

Der superlineare Anstieg der Intensität (siehe Abbildung 3.7) oberhalb einer kritischen Dichte von  $\rho_c = 6 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  kann laut Literatur auf stimulierte bosonische Streuung der Polaritonen im Rahmen der Formation eines Bose-Einstein-Kondensats zurückgeführt werden [Kas06b, Car13] – was jedoch bisher nicht zweifelsfrei belegt und umstritten ist. Deshalb wird im Folgenden der Materieanteil des Exziton-Polariton-Gases bei diesem Übergang charakterisiert.



**Abbildung 3.7: Photonische Komponente kondensierender Exziton-Polaritonen.** Zeitlich, spektral und winkelintegrierte Photolumineszenz-Intensität als Funktion der Dichte  $\rho$  der optisch injizierten Elektron-Loch-Paare. Rot gestrichelte Linien: Optische Führung zur Betonung des linearen Anstiegs der Photolumineszenz-Intensität unter- und oberhalb der Kondensation der Exziton-Polaritonen bei einer kritischen Dichte von etwa  $\rho_c = 6 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . Die Gittertemperatur beträgt 10 K.

### 3.4 Materieanteil eines Exziton-Polariton-Kondensats

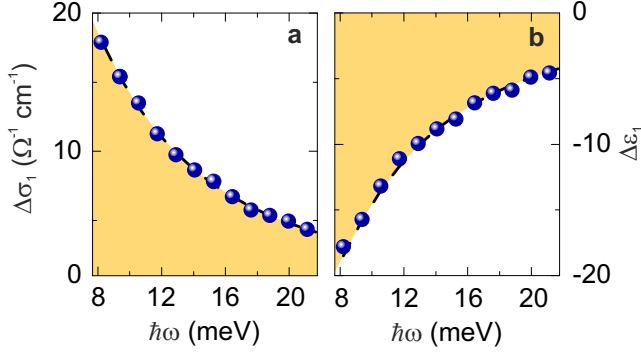
Nun soll der Materieanteil der Exziton-Polaritonen sowie deren Entstehung und Zerfall untersucht werden. Dadurch soll geklärt werden, ob es sich bei dem beobachteten nichtlinearen Verhalten in der Photolumineszenz-Emission tatsächlich um ein Bose-Einstein-Kondensat aus Exziton-Polaritonen handelt. Hierfür wird gleichzeitig zur Interband-Photolumineszenz der exzitonische Anteil der Exziton-Polaritonen untersucht. Um Informationen über diesen zu erlangen, wird die THz-Antwortfunktion des Mikroresonators als Funktion der Verzögerungszeit  $t_{pg}$  zwischen dem optischem Anrege- und dem THz-Abtastimpuls aufgezeichnet, wie es ausführlich in Kapitel 2.2 erläutert wird. Der Fokus des THz-Abtastimpulses ist einen Faktor 2 kleiner als der des Anregeimpulses, um homogene Bedingungen zu garantieren. Die Wellenformen des Referenztransienten und dessen pumpinduzierter Änderung erlauben es, mithilfe eines Transfer-Matrix-Formalismus aus der Transferfunktion  $t_E(\omega, t_{pg})$  die komplexwertige dielektrische Antwortfunktion  $\Delta\varepsilon(\omega, t_{pg})$  der optisch angeregten GaAs-Quantentröge zu extrahieren (siehe Kapitel 2.2.3). Dieser Ansatz schließt die exakte Struktur des Mikroresonators und die linearen, dielektrischen Funktionen der verschiedenen  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Verbindungen mit ein [Pal85, Pal91]. Aus der dielektrischen Antwortfunktion der Quantentröge können wiederum nach der Beziehung

$$\Delta\varepsilon(\omega, t_{pg}) = \Delta\varepsilon_1(\omega, t_{pg}) + \frac{i}{\varepsilon_0\omega} \Delta\sigma_1(\omega, t_{pg}) \quad (3.13)$$

die Realteile der pumpinduzierten Änderung der dielektrischen Funktion  $\Delta\varepsilon_1$  und der optischen Leitfähigkeit  $\Delta\sigma_1$  bestimmt werden.

#### 3.4.1 Hochtemperatur-Antwortfunktion

Als ein erster Test wird die dielektrische Antwortfunktion des Mikroresonators bei einer Temperatur von  $T_L = 150\text{ K}$  aufgenommen. Die thermische Energie in Höhe von  $13\text{ meV}$  übersteigt hier die vorhergesagte Bindungsenergie  $E_B = 10\text{ meV}$  von Exzitonen in GaAs-Quantentrögen mit einer Dicke von  $7\text{ nm}$  [Bas82]. Demnach wird erwartet, dass die Antwortfunktion durch ungebundene Elektron-Loch-Paare und nicht durch Exzitonen dominiert wird. Es werden GaP-Kristalle mit einer Dicke von  $200\text{ }\mu\text{m}$  als THz-Emitter und -Detektor verwendet, um den Spektralbereich von  $8\text{ meV}$  bis  $22\text{ meV}$  abzudecken. Die experimentell gewonnenen Daten sind in Abbildung 3.8 gezeigt und können nahezu perfekt durch ein Drude-Modell beschrieben werden [Dru00].



**Abbildung 3.8: THz-Antwort bei  $T_L = 150$  K.** **a**, Realteil der pumpinduzierten Änderung der optischen Leitfähigkeit  $\Delta\sigma_1$  und **b**, korrespondierender Realteil der dielektrischen Antwortfunktion  $\Delta\varepsilon_1$  des Mikroresonators bei  $t_{pg} = 50$  ps. Blaue Kugeln: Experimentelle Daten. Schwarz gestrichelte Linie: Drude-Modell. Angepasste Ladungsträgerdichte  $\rho_{e-h} = 6.1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  und Streurrate  $\Gamma_D = 11$  THz.

Die dielektrische Antwortfunktion lautet hiernach:

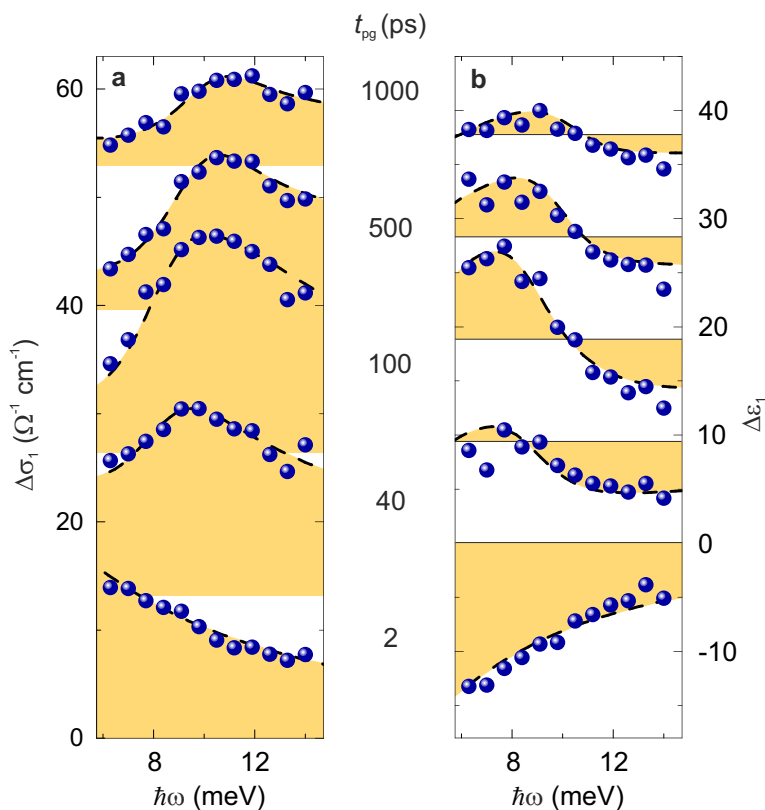
$$\Delta\varepsilon(\omega) = \frac{\rho_{e-h} e^2}{d_w \mu^* \varepsilon_0} \frac{1}{(\omega^2 + i\Gamma_D \omega)} \quad (3.14)$$

Hierbei ist  $\rho_{e-h}$  die Flächendichte der freien Ladungsträger je Quantentrog,  $\mu^*$  ihre effektive reduzierte Masse und  $\Gamma_D$  ihre Streuzeit.  $d_w = 7$  nm beschreibt die Dicke eines Quantentroges. Durch die Übereinstimmung von Experiment und Modell bestätigt sich einerseits die Annahme, dass die dielektrische Antwortfunktion ausschließlich durch ungebundene Elektron-Loch-Paare dominiert wird und sich somit keine starke Licht-Materie-Wirkung ausbilden kann. Andererseits wird verifiziert, dass der verwendete Transfer-Matrix-Formalismus das untersuchte System korrekt beschreibt und analysiert.

### 3.4.2 Dynamik des Exziton-Reservoirs und Mehr-Komponenten-Modell

In einem nächsten Schritt wird überprüft, ob sich die Formation von gebundenen Elektron-Loch-Paaren abzeichnet, wenn die Gittertemperatur auf  $T_L = 10$  K abgesenkt wird. Zum Zeitpunkt  $t_{pg} = 0$  ps erfolgt wiederum die nichtresonante Injektion freier Ladungsträger in die GaAs-Quantentröge durch einen Anregeimpuls mit einer Photonenergie von  $\hbar\omega = 1.65$  eV. Da eine  $1s-2p$ -Übergangsenergie der Exzitonen von etwa  $E_B = 9$  meV vorhergesagt wird [Bas82], wird der Spektralbereich der THz-Abtastimpulse durch die Verwendung von 200  $\mu\text{m}$  dicken ZnTe-Kristallen daran entsprechend angepasst (siehe Abbildung 2.4). Abbildung 3.9 zeigt die ermittelten Spektren der Ferninfrarot-Antwort für verschiedene Pumpverzögerungszeiten  $t_{pg}$  unterhalb der kritischen Teilchendichte  $\rho_c$ .

Für eine Verzögerungszeit  $t_{pg} = 2$  ps deuten die monotone Abnahme (Zunahme) von  $\Delta\sigma_1$  ( $\Delta\varepsilon_1$ ) auf eine Drude-Antwort der injizierten freien Ladungsträger hin [Kai03, Hub05]. Zu spä-



**Abbildung 3.9: Zeitaufgelöste THz-Antwort der Formation und Abkühlung des Exziton-Reservoirs.** **a**, Realteil der pumpinduzierten Änderung der optischen Leitfähigkeit  $\Delta\sigma_1$  und **b**, korrespondierender Realteil der dielektrischen Antwortfunktion  $\Delta\varepsilon_1$  des Mikroresonator zu verschiedenen Verzögerungszeiten  $t_{pg}$  nach nichtresonanter Photoinjektion ungebundener Elektron-Loch-Paare mit einer Dichte  $\rho_1 = 5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2} < \rho_c$ . Blaue Kugeln: Experimentelle Daten. Schwarz gestrichelte Linie: Mehr-Komponenten-Modell, welches gleichzeitig an  $\Delta\sigma_1$  und  $\Delta\varepsilon_1$  angepasst wird. Die extrahierten Dichten der Exzitonen  $\rho_x$  und ungebundenen Elektron-Loch-Paare  $\rho_{e-h}$  sind in Abbildung 3.10 dargestellt.

teren Verzögerungszeiten formiert sich in  $\Delta\sigma_1$  ein klares Maximum bei einer Photonenergie von etwa  $\hbar\omega = 9 \text{ meV}$ , begleitet von einer deutlichen dispersiven Signatur in  $\Delta\varepsilon_1$ . Diese THz-Absorption kann zweifelsohne auf die resonante Anregung des  $1s$ - $2p$ -Übergangs von Exzitonen mit großen Impulsvektoren  $k_{||}$  zurückgeführt werden (siehe Abbildung 3.2b). Diese erfahren keine energetische Renormierung und formen das Exziton-Reservoir. Die experimentell beobachtete  $1s$ - $2p$ -Übergangsenergie beträgt  $9 \text{ meV}$  und stimmt sehr gut mit den Erwartungen überein [Bas82, Gur93, Oel94]. Die THz-Absorption in diesem Spektralbereich kann damit als Maß für die  $1s$ -Exzitondichte interpretiert werden. Aus der Amplitude dieser Resonanz, die sich in der dielektrischen Antwortfunktion abzeichnet, wird die Dynamik der Exzitondichte ersichtlich. Diese



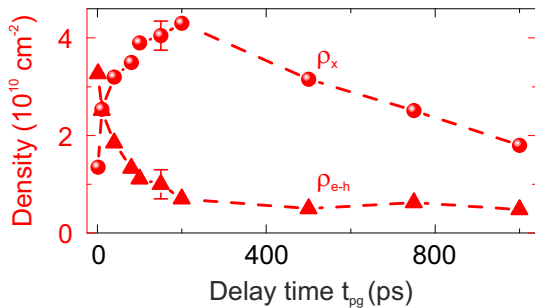
nimmt auf einer Zeitskala von etwa 100 ps zu, bevor sich eine Zerfalldynamik im Nanosekunden-Bereich anschließt. Interessanterweise kann man eine spektrale Verschiebung dieser Exzitonlinie von  $\hbar\omega = 9$  meV bei  $t_{pg} = 40$  ps zu  $\hbar\omega = 11$  meV bei  $t_{pg} = 1$  ns ausmachen. Dies kann auf das dynamische Abkühlen der Reservoir-Exzitonen zurückgeführt werden: Die Quasiteilchen relaxieren von Zuständen mit großen Impulsvektoren  $k_{||}$  hin zu einer Engstelle am Wendepunkt der Dispersionsrelation des unteren Polaritonzweigs (siehe Abbildung 3.2b) [Car13]. Als effiziente Relaxations-Mechanismen sind Polariton-Phonon-Streuung, Polariton-Elektron-Streuung und Polariton-Polariton-Streuung zu nennen [Kav07]. Aufgrund des zunehmenden Einflusses der starken Licht-Materie-Wechselwirkung kommt es zu einer deutlichen Nicht-Parabolizität des unteren Polaritonzweigs und somit zu einer spektralen Blauverschiebung der  $1s$ - $2p$ -Übergangsenergie.

Für eine quantitative Beschreibung der experimentellen Daten werden diese mit einem Mehr-Komponenten-Modell verglichen. Dieses berücksichtigt für die Beschreibung der dielektrischen Antwortfunktion ungebundene Elektron-Loch-Paare und Exzitonen [Kai03, Hub05]:

$$\Delta\varepsilon(\omega) = \Delta\varepsilon_x(\omega) + \Delta\varepsilon_{e-h}(\omega) \quad (3.15)$$

Durch  $\Delta\varepsilon_x(\omega)$  wird der Änderung der dielektrischen Funktion aufgrund des internen  $1s$ - $2p$ -Übergangs der Reservoir-Exzitonen Rechnung getragen.  $\Delta\varepsilon_{e-h}(\omega)$  beschreibt die Drude-Antwort freier Ladungsträger. Eine detaillierte Beschreibung des Modells ist in Anhang A zu finden. Durch die Anpassung der  $1s$ - $2p$ -Übergangsenergie können gleichzeitig  $\Delta\sigma_1$  und  $\Delta\varepsilon_1$  für alle Verzögerungszeiten  $t_{pg}$  sehr gut reproduziert werden (Abbildung 3.9, schwarz gestrichelte Linien). Eine quantitative Zusammenfassung der aus dem Modell extrahierten Dichten der freien Ladungsträger  $\rho_{e-h}$  und der Reservoir-Exzitonen  $\rho_x$  ist in Abbildung 3.10 dargestellt.

Während die Dichte der freien Ladungsträger unmittelbar nach der optischen Anregung deutlich überwiegt, nimmt diese für Verzögerungszeiten  $t_{pg} \geq 200$  ps auf einen Anteil von unter 20% ab. Dies erklärt sich durch die Formation der Reservoir-Exzitonen, die bei einer Verzögerungszeit



**Abbildung 3.10: Dynamik gebundener und ungebundener Elektron-Loch-Paare.** Dichte der freien Ladungsträger,  $\rho_{e-h}$  (rote Dreiecke) und Reservoir-Exzitonen,  $\rho_x$  (rote Kugeln), als Funktion der Verzögerungszeit  $t_{pg}$ . Die Werte wurden durch die Anpassung des Mehr-Komponenten-Modells an die in Abbildung 3.9 gezeigten Daten gewonnen.

$t_{\text{pg}} = 200$  ps eine maximale Dichte von  $\rho_x = 0.8 \cdot \rho_1$  besitzen. Anschließend folgt der Zerfall der Exzitonen auf einer Nanosekunden-Zeitskala [Kai03].

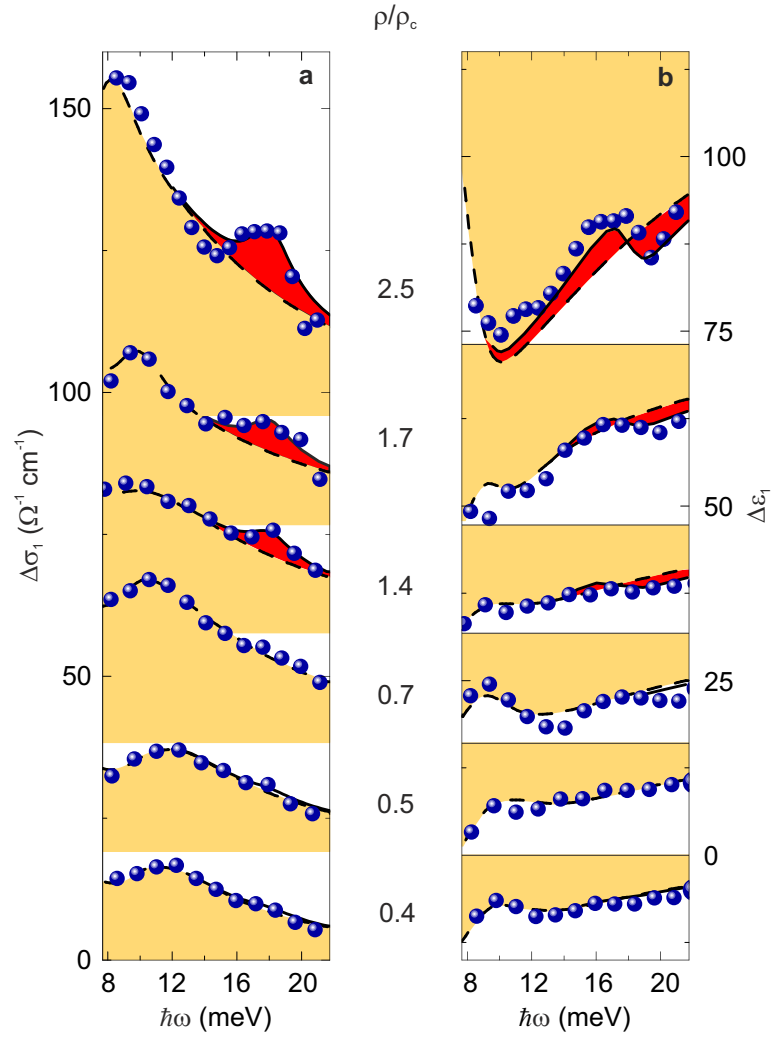
### 3.4.3 Intrapolaritonische Übergänge und beginnender Mott-Übergangs

Bei einer Erhöhung des Pumpflusses und der damit verbundenen Zunahme der Ladungsträgerdichte würde es erwartungsgemäß zu einem Mott-Übergang kommen. Hier unterbleibt aufgrund der starken Coulomb-Abschirmung die Formation von gebundenen Elektron-Loch-Paaren, bedingt durch die hohe Ladungsträgerdichte. Folglich kann sich das Regime der starken Licht-Materie-Wechselwirkung nicht ausbilden. Das beobachtete Schwellwertverhalten in der Photolumineszenz-Emission müsste dann auf konventionelles Photon-Lasing aufgrund von Besetzungsinversion und nicht auf Exziton-Polariton-Kondensation zurückgeführt werden [But02]. Photon-Lasing im Regime der schwachen Licht-Materie-Wechselwirkung würde erwartungsgemäß zu einer Drude-ähnlichen THz-Antwort führen, anstatt des Auftretens exzitonischer Signaturen (siehe Abbildung 3.8). Bei der Ausbildung eines makroskopischen Quantenobjekts, eines Bose-Einstein-Kondensats aus Exziton-Polaritonen, würden Exzitonen sowie die starke Licht-Materie-Wechselwirkung weiterhin bestehen bleiben. Um diese äußerst entscheidende Frage zu klären, wird eine systematische Studie der dielektrischen Antwortfunktion in Abhängigkeit vom Pumpfluss und somit von der Ladungsträgerdichte durchgeführt (siehe Abbildung 3.11).

Unterhalb der kritischen Dichte  $\rho_c$  zeigt sich in der pumpinduzierten Änderung der optischen Leitfähigkeit  $\Delta\sigma_1$  ein breites Maximum bei einer Photonenergie von etwa 10 meV bis 12 meV (siehe Abbildung 3.11a). An derselben Stelle tritt im Realteil der dielektrischen Antwortfunktion  $\Delta\varepsilon_1$  eine dispersive Signatur auf (siehe Abbildung 3.11b). Diese THz-Absorption kann wiederum auf den  $1s$ - $2p$ -Übergang der Reservoir-Exzitonen zurückgeführt werden. Die experimentellen Daten können durch das Mehr-Komponenten-Modell nahezu perfekt reproduziert werden. Eine Erhöhung des Pumpflusses jenseits des Schwellwerts führt zu dem bereits beschriebenen superlinearen Intensitätsanstieg der Photolumineszenz (siehe Abbildung 3.7).

In der THz-Antwort bleibt die Signatur der  $1s$ - $2p$ -Exziton-Resonanz auch oberhalb der kritischen Dichte erhalten. Die Existenz der Reservoir-Exzitonen zeigt, dass kein abrupter Mott-Übergang stattfindet und die starke Licht-Materie-Wechselwirkung somit weiterhin besteht.

Zusätzlich manifestiert sich in der THz-Antwortfunktion eine spektakuläre, zusätzliche, bisher unbeobachtete Signatur des Polariton-Kondensats: Jenseits der kritischen Dichte  $\rho_c$  weichen die experimentellen Daten deutlich vom angepassten Mehr-Komponenten-Modell ab. Bei einer Photonenergie von etwa 17 meV – weit oberhalb jedes internen Übergangs der Reservoir-Exzitonen

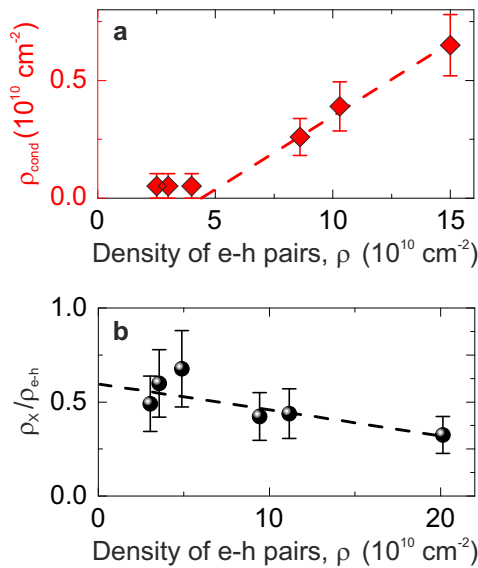


**Abbildung 3.11: Dichteabhängige Formation eines Exziton-Polariton-Kondensats.** **a**, Realteil der pumpinduzierten Änderung der optischen Leitfähigkeit  $\Delta\sigma_1$  und **b**, korrespondierender Realteil der dielektrischen Antwortfunktion  $\Delta\varepsilon_1$  als Funktion der Anregungsdichte  $\rho/\rho_c$  für eine feste Verzögerungszeit  $t_{\text{pg}} = 50$  ps nach nichtresonanter Photoinjektion ungebundener Elektron-Loch-Paare. Blaue Kugeln: Experimentelle Daten. Schwarz gestrichelte Linie: Mehr-Komponenten-Modell, welches gleichzeitig an  $\Delta\sigma_1$  und  $\Delta\varepsilon_1$  angepasst wird. Rote Flächen: Eine Lorentzkurve (FWHM = 3 meV) hebt die Abweichung der experimentellen Daten vom Mehr-Komponenten-Modell hervor, die aufgrund des Polaritonen-Kondensats bei  $k_{\parallel} = 0$  hervorgerufen wird. Die extrahierten Dichten der ungebundenen Elektron-Loch-Paare  $\rho_{e-h}$ , der Reservoir-Exzitonen  $\rho_x$  und der kondensierten Polaritonen  $\rho_{\text{cond}}$  sind in Abbildung 3.12 dargestellt.

– tritt ein zusätzliches Maximum in  $\Delta\sigma_1$  und eine entsprechende dispersive Signatur in  $\Delta\varepsilon_1$  auf (rote Flächen in Abbildung 3.11). Die Energie dieser Resonanz stimmt exakt mit der berechne-

ten Energie des Übergangs von kondensierten Polaritonen bei  $k_{\parallel} = 0$  in den  $2p$ -Zustand überein. Zusätzlich zur energetischen  $1s$ - $2p$ -Separation der ungekoppelten Exzitonen in Höhe von 9 meV kommt es zu einem Beitrag von weiteren 8 meV (siehe Abbildung 3.2b). Dieser resultiert aus der Renormierung des unteren Polaritonzweigs unter Berücksichtigung der spektralen Verstimmung  $\delta = 2$  meV und der Rabi-Aufspaltung  $\hbar\Omega = 18$  meV. Diese zusätzliche THz-Absorption tritt für Dichten  $\rho < \rho_c$  unterhalb des Schwellwerts für Kondensation nicht auf, sondern kann nur bei einer makroskopischen Besetzung des unteren Polaritonzweigs bei  $k_{\parallel} = 0$ , oberhalb der kritischen Dichte  $\rho_c$ , beobachtet werden. Diese Signatur in der dielektrischen Antwortfunktion liefert den ersten zweifelsfreien Beweis für ein Bose-Einstein-Kondensat von Exziton-Polaritonen am Minimum des unteren Polaritonzweigs und zeigt den Übergang des Systems in die kondensierte Phase an. Darüber hinaus markieren diese experimentellen Daten die erstmalige, direkte Beobachtung der internen Freiheitsgrade eines Festkörper-basierten Bose-Einstein-Kondensats.

Durch die Anpassung des Mehr-Komponenten-Modells an die experimentellen Daten lassen sich die Dichten der freien Ladungsträger  $\rho_{e-h}$  sowie der Reservoir-Exzitonen  $\rho_x$  extrahieren. Außerdem erhält man durch eine spektrale Integration der Lorentz-Kurven (rote Flächen in Abbildung 3.11), welche die Abweichung der Messdaten vom Mehr-Komponenten-Modell hervorheben, eine Abschätzung der Dichte  $\rho_{\text{cond}}$  der bei  $k_{\parallel} = 0$  kondensierten Polaritonen. Alle so gewonnenen Werte sind in Abbildung 3.12 gezeigt. Die Anregungsdichte für eine beginnende makroskopische Besetzung des unteren Polaritonzweigs bei  $k_{\parallel} = 0$  kann mit  $\rho = (5 \pm 1) \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  angegeben werden (siehe Abbildung 3.12a). Dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit der kritischen Dichte  $\rho_c$  überein, die aus den Photolumineszenz-Messungen extrahiert wurde (siehe Abbildung



**Abbildung 3.12: Dichte der kondensierten Polaritonen und beginnender Mott-Übergang.** a, Dichte  $\rho_{\text{cond}}$  der bei  $k_{\parallel} = 0$  kondensierten Polaritonen, als Funktion der Dichte  $\rho$  der injizierten Ladungsträger, numerisch bestimmt durch spektrale Integration der Lorentz-Kurve (rote Fläche) in Abbildung 3.11. Gestrichelte Linie: Zur optischen Führung. b, Verhältnis  $\rho_x/\rho_{e-h}$  der Dichte der Reservoir-Exzitonen zur Dichte freier Ladungsträger als Funktion von  $\rho$ , extrahiert aus der Anpassung des Mehr-Komponenten-Modells an die in Abbildung 3.11 gezeigten Daten. Gestrichelte Linie: Zur optischen Führung.

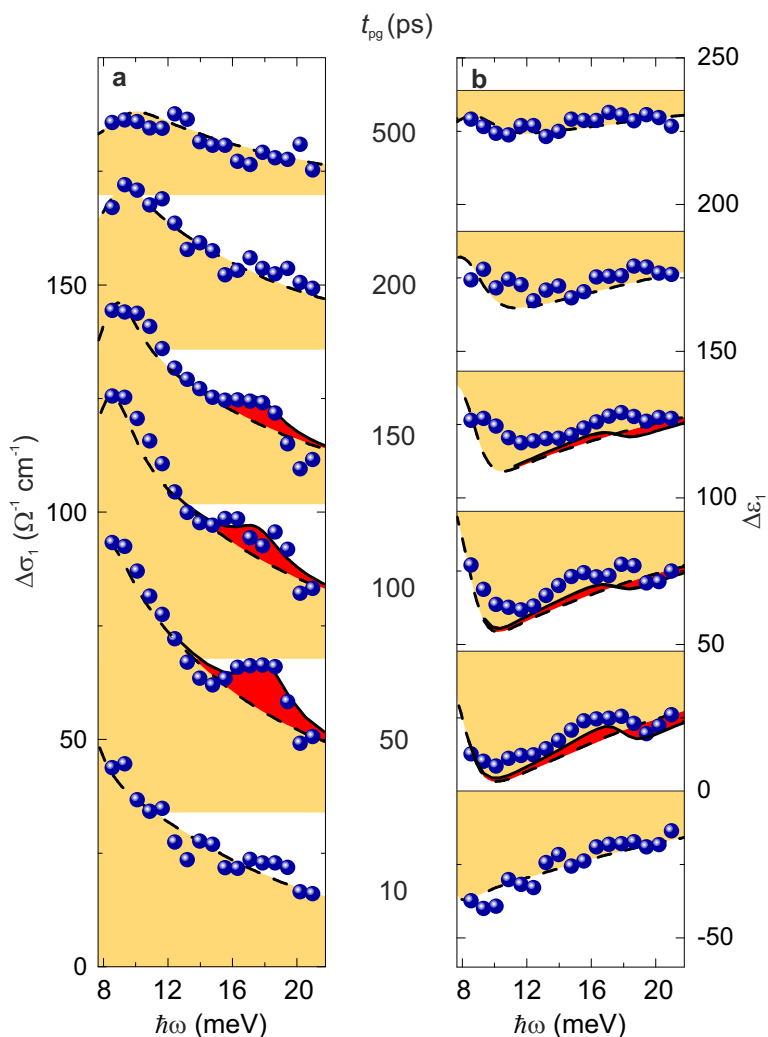
3.7). Die maximale Dichte  $\rho_{\text{cond}}$ , die im Rahmen der Messreihe erreicht werden konnte, beträgt  $\rho_{\text{cond}} = 6.5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ . Das entspricht etwa 4% aller optisch injizierten Elektron-Loch-Paare.

In der vorgestellten Studie ist die maximale Dichte der injizierten Ladungsträger durch die Ausgangsleistung des Lasersystems begrenzt. Alle bisher gezeigten Daten wurden unterhalb der Schwelle für Kondensation oder im Regime des Exziton-Polariton-Kondensats gewonnen. Vor dem Hintergrund der Pumpflussabhängigkeit (siehe Abbildungen 3.11 und 3.12) kann man sich die Frage stellen, wie das Regime der starken Licht-Materie-Wechselwirkung bei extrem hohen Pumpflüssen in das Regime des Photon-Lasings übergeht [Den03, Kas08, Tem12, Tso12] und wie sich dies in der dielektrischen Antwortfunktion äußert. Aus den Messungen lässt sich das Verhältnis von gebundenen zu ungebundenen Elektron-Loch-Paaren sowie dessen Dichtedynamik extrahieren, wie in Abbildung 3.12b gezeigt. Die Analyse bestätigt, dass für alle hier experimentell zugänglichen Pumpflüsse immer eine nennenswerte Exziton-Population vorhanden ist. Trotzdem deutet sich für zunehmende Teilchendichten eine Verschiebung des Verhältnisses hin zugunsten der ungebundenen Elektron-Loch-Paare an. Dieser Befund dürfte auf einen langsam einsetzenden, dichte-getriebenen Mott-Übergang hinweisen. Dies soll jedoch in zukünftigen Experimenten näher untersucht werden.

#### 3.4.4 Formationsdynamik des Kondensats und Hinweise auf stimulierte bosonische Streuung

In einem weiteren Schritt wird untersucht, auf welchen Zeitskalen sich die Formation und der Zerfall der makroskopischen Polariton-Population abspielt. Hierzu wird die THz-Antwortfunktion bei einer festen Anregungsdichte  $\rho_2 = 15 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2} > \rho_c$  oberhalb der Schwelle für Kondensation als Funktion der Pumpverzögerungszeit  $t_{\text{pg}}$  untersucht. Die gewonnenen Messergebnisse sind in Abbildung 3.13 dargestellt.

Für frühe Verzögerungszeiten ( $t_{\text{pg}} < 10 \text{ ps}$ ) wird die Änderung der dielektrischen Funktion durch die Drude-Antwort freier Ladungsträger dominiert, ähnlich wie bei der Anregungsdichte  $\rho_1 < \rho_c$  unterhalb der kritischen Ladungsträgerdichte (siehe Abbildung 3.9). Im jetzt untersuchten Fall bleibt jedoch ein größerer Teil der freien Ladungsträger auch zu späteren Zeiten  $t_{\text{pg}}$  ungebunden. Wiederum kann auch eine beginnende Formation von Reservoir-Exzitonen festgestellt werden. Das entsprechende Maximum in der Änderung der optischen Leitfähigkeit  $\Delta\sigma_1$  und die dispersive Signatur in  $\Delta\varepsilon_1$  treten für eine Verzögerungszeit von  $t_{\text{pg}} = 50 \text{ ps}$  bei einer Photonenergie von  $\hbar\omega = 9 \text{ meV}$  auf. Hiernach schließt sich wieder eine spektrale Blauverschiebung an, ähnlich zur Situation bei Teilchendichten unterhalb der Schwelle (siehe Abbildung 3.9). Die zeitliche Dynamik



**Abbildung 3.13: Zeitaufgelöste THz-Antwort eines Exziton-Polariton-Kondensats.** **a**, Realteil der pumpinduzierten Änderung der optischen Leitfähigkeit  $\Delta\sigma_1$  und **b**, korrespondierender Realteil der dielektrischen Antwortfunktion  $\Delta\varepsilon_1$  in Abhängigkeit von Pumpverzögerungszeit  $t_{pg}$  bei einer Anregungsdichte  $\rho_2 = 15 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2} > \rho_c$  oberhalb der kritischen Dichte  $\rho_c$ . Blaue Kugeln: Experimentelle Daten. Schwarz gestrichelte Linie: Mehr-Komponenten-Modell, welches gleichzeitig an  $\Delta\sigma_1$  und  $\Delta\varepsilon_1$  angepasst wird. Rote Flächen: Eine Lorentzkurve (FWHM = 3 meV) hebt die Abweichung der experimentellen Daten vom Mehr-Komponenten-Modell hervor, welche aufgrund des Polariton-Kondensats bei  $k_{||} = 0$  hervorgerufen wird. Die extrahierten Dichten der ungebundenen Elektron-Loch-Paare  $\rho_{e-h}$ , der Reservoir-Exzitonen  $\rho_x$ , der kondensierten Polaritonen  $\rho_{\text{cond}}$ , sowie deren Dynamik sind in Abbildung 3.14 dargestellt.

von  $\rho_{e-h}$  und  $\rho_x$ , die aus dem angepassten Modell extrahiert werden können, sind in Abbildung 3.14 gezeigt. Während sich hier der Anteil der freien Ladungsträger qualitativ vom Fall einer

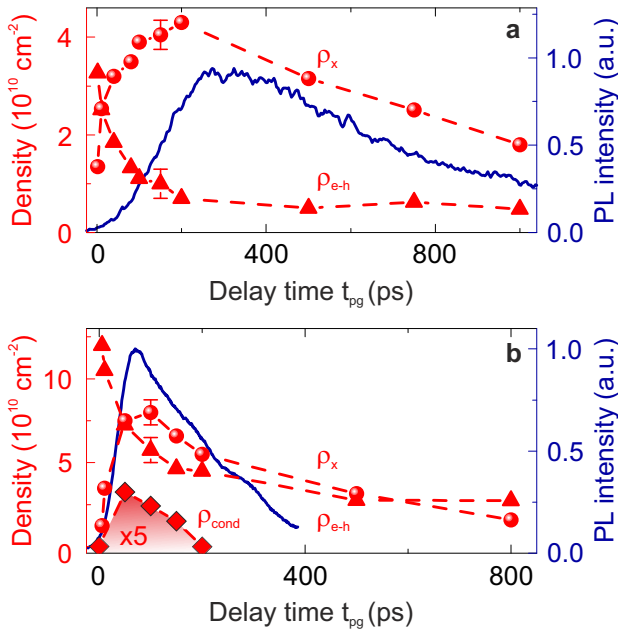
geringen Anregungsdichte (Abbildung 3.10) unterscheidet, bestätigt die Existenz von Reservoir-Exzitonen wiederum das Regime der starken Licht-Materie-Wechselwirkung.

Besonders spektakulär ist darüber hinaus, dass es für Verzögerungszeiten  $50 \text{ ps} < t_{\text{pg}} < 150 \text{ ps}$  erneut zum Auftreten einer zusätzlichen, deutlichen und reproduzierbaren THz-Absorption kommt. Diese liegt energetisch bei einer Photonenergie von  $\hbar\omega = 17 \text{ meV}$  und ist gleichermaßen in  $\Delta\sigma_1$  und  $\Delta\varepsilon_1$  zu erkennen (rote Flächen in Abbildung 3.13). Die Signatur lässt sich wieder durch eine makroskopische Besetzung des unteren Polaritonzweiges bei  $k_{\parallel} = 0$  erklären und legt die Dynamik des Übergangs in die kondensierte Phase offen.

### Vergleich mit zeitaufgelösten Photolumineszenz-Messungen

In einem weiteren Schritt wird die zeitliche Dynamik der freien Ladungsträger, der Reservoir-Exzitonen und der kondensierten Polaritonen mit der zeitaufgelösten, spektral integrierten Photolumineszenz verglichen. Diese komplementären Messungen wurden mithilfe einer Streak-Kamera durchgeführt und liefern Aussagen über die Zerfalldynamik des photonischen Anteils von Polaritonen mit kleinen Impulsen  $k_{\parallel}$ . Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.14 gezeigt, zusammen mit der aus den THz-Messungen extrahierten Zeitdynamik.

Bei einer Anregungsdichte  $\rho_1$  unterhalb der Schwelle (Abbildung 3.14a) folgt die Photolumineszenz-Intensität der zeitlichen Dynamik der Dichte  $\rho_x$  der Reservoir-Exzitonen mit einer Zeit-



**Abbildung 3.14: Zeitliche Dynamik ober- und unterhalb der Schwelle.** a, Dichte der freien Ladungsträger,  $\rho_{e-h}$  (rote Dreiecke), und Reservoir-Exzitonen,  $\rho_x$  (rote Kugeln), als Funktion der Verzögerungszeit  $t_{\text{pg}}$ . Die Anregungsdichte beträgt  $\rho_1 < \rho_c$ . Die Daten werden mit zeitaufgelöster Photolumineszenz verglichen (blau durchgezogene Linie). Die Werte wurden durch die Anpassung des Modells an die in Abbildung 3.9 gezeigten Daten gewonnen. b, Entsprechende Daten wie in a, jedoch für eine Anregungsdichte  $\rho_1 > \rho_c$  oberhalb der Schwelle, extrahiert aus den in Abbildung 3.13 gezeigten Daten.  $\rho_{\text{cond}}$  ist die Dichte der kondensierten Polaritonen.

verzögerung von etwa mehr als 100 ps. Dies ist auf Streuprozesse mit akustischen Phononen zurückzuführen, die nötig sind, damit die Reservoir-Exzitonen zu optisch hellen Zuständen mit beinahe verschwindenden Impulsen  $k_{||}$  relaxieren.

Im Gegensatz dazu zeigen die Daten oberhalb der Schwelle (Abbildung 3.14b), dass die exzitoni-sche und die photonische Komponente der kondensierten Polaritonen innerhalb der Fehlergrenzen dieselbe zeitliche Dynamik aufweisen. Dies lässt folgern, dass beide vom selben makroskopischen Ursprung, dem Bose-Einstein-Kondensat, herrühren. Interessanterweise zeigt ein Vergleich der Dichte der Reservoir-Exzitonen  $\rho_x$  ober- und unterhalb der Schwelle, dass die Abnahme von  $\rho_x$  in Gegenwart der kondensierten Phase für  $t_{pg} < 200$  ps beschleunigt ist. Dieser Befund könnte ein direkter Nachweis eines weiteren spektakulären Quantenphänomens sein: Stimulierte bosonische Streuung von Exzitonen in den makroskopisch besetzten Zustand bei  $k_{||}$  sein, was eine effiziente Entvölkerung des Exziton-Reservoirs zur Folge hätte.

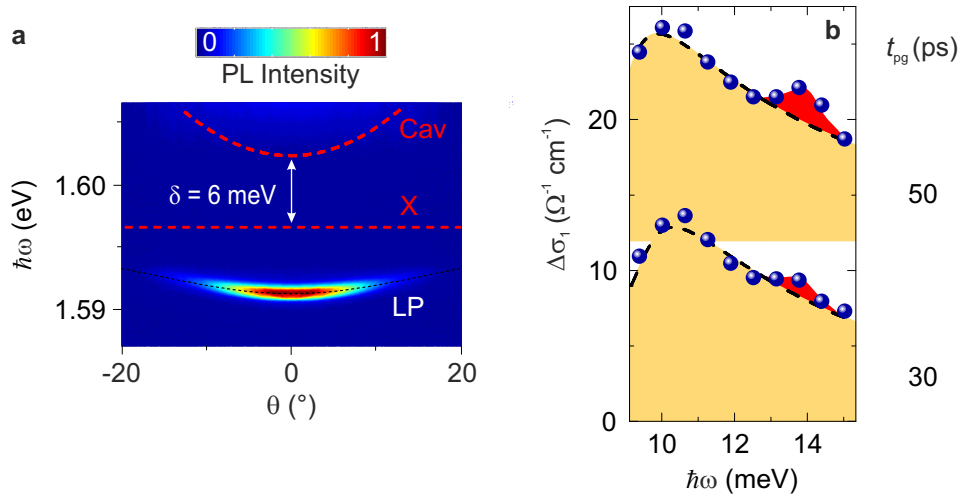
### 3.4.5 Dielektrische Antwortfunktion bei geänderter spektraler Verstimmung

Als ein weiterer Test wird die dielektrische Antwortfunktion eines Mikroresonators mit einer geänderten spektralen Verstimmung  $\delta$  untersucht. Es wird erwartet, dass sich die intrapolaritonische Absorption bei  $k_{||} = 0$  als Funktion von  $\delta$  energetisch verschiebt. Eine variable spektrale Verstimmung  $\delta$  lässt sich durch ein laterales Verfahren der Probe realisieren (siehe hierzu Abschnitt 3.2).

Konkret besitzt die jetzt untersuchte Probenposition eine spektrale Verstimmung von  $\delta = 6$  meV, wie sich aus der Analyse der winkelaufgelösten Photolumineszenz-Messung bei einer geringen Anregungsdichte  $\rho = 0.2 \cdot \rho_c$  (siehe Abbildung 3.15a) ergibt. Im Vergleich zur vorhergehenden Probe führt die jetzt größere spektrale Verstimmung  $\delta$  zu einem reduzierten Energieabstand von 5 meV zwischen dem Polariton-Kondensat und dem  $1s$ -Grundzustand des ungekoppelten Exzitons. Die erwartete Übergangsenergie zwischen dem Kondensat und dem  $2p$ -Zustand beträgt somit 14 meV.

Die Änderung der optischen Leitfähigkeit  $\Delta\sigma_1$  (Abbildung 3.15b) zeigt für eine Anregungsdichte  $\rho = 1.4 \cdot \rho_c$  oberhalb der Schwelle und Verzögerungszeiten  $t_{pg} = 30$  ps und 50 ps tatsächlich ein entsprechendes charakteristisches Maximum bei einer Photonenergie  $\hbar\omega = 14$  meV. Dieser experimentelle Befund ist ein weiterer Beweis dafür, dass diese THz-Absorption tatsächlich dem intrapolaritonischen Übergang zwischen dem Kondensat bei  $k_{||} = 0$  und dem  $2p$ -Zustand des Exzitons zuzuordnen ist. Zusätzlich kann das dominierende Maximum bei einer Photonenergie von 9 meV wiederum dem  $1s$ - $2p$ -Übergang der ungekoppelten Reservoir-Exzitonen zugewiesen





**Abbildung 3.15: Photolumineszenz und THz-Antwort eines Polariton-Kondensats bei geänderter spektraler Verstimmung.** **a**, Winkelaufgelöstes Photolumineszenz-Spektrum und numerisch angepasste Dispersionsrelation des unteren Polaritonzweigs (LP), sowie daraus extrahierte ungekoppelte Exziton- (X) und Resonatormode (Cav), sowie die spektrale Verstimmung  $\delta = 6$  meV. **b**, Realteil der pumpinduzierten Änderung der optischen Leitfähigkeit  $\Delta\sigma_1$  für zwei verschiedene Pumpverzögerungszeiten  $t_{pg} = 30$  ps und 50 ps bei einer Anregungsdichte  $\rho = 1.4 \cdot \rho_c$  oberhalb der Schwelle. Blaue Kugeln: Experimentelle Daten. Schwarz gestrichelte Linie: Mehr-Komponenten-Modell. Die roten Flächen dienen zur Hervorhebung der Abweichung der experimentellen Daten vom Mehr-Komponenten-Modell, hervorgerufen durch das Exziton-Polariton-Kondensat bei  $k_{||} = 0$ .

werden und deren Existenz in der kondensierten Phase erneut bestätigen.

In diesem Kapitel wurde ausgearbeitet, wie durch THz-Intrabandspektroskopie die internen Freiheitsgrade eines kondensierenden Exziton-Polariton-Gases erstmals und direkt untersucht werden können. Unterhalb der kritischen Dichte zeigt sich die Formation von Reservoir-Exzitonen aus einem Elektron-Loch-Plasma sowie deren anschließender Zerfall. Bei Ladungsträgerdichten jenseits der Schwelle, ab welcher die Photolumineszenz-Emission aus einem einzigen Zustand resultiert, zeigt sich weiterhin die spektrale Antwort der Reservoir-Exzitonen. Eine erstmalig beobachtete zusätzliche Absorption klärt fundamentale Fragen bezüglich dieses Festkörper-Kondensats: Sie lässt auf eine makroskopische Besetzung des unteren Polaritonzweigs in Form eines Bose-Einstein-Kondensats schließen. Die Beobachtungen liefern neue Beweise dafür, dass sich die starke, kohärente Emission, welche mit einer dynamischen Kondensation assoziiert wird, fundamental von der physikalischen Ursache einer Oberflächenemitters (VCSEL) unterscheidet. Bei letzterem herrscht das Regime der schwachen Licht-Materie-Wechselwirkung mit der ausschließlichen Existenz freier Ladungsträger vor, was hier definitiv nicht der Fall ist.

Interne Übergänge von Exzitonen hinterlassen eindeutige, charakteristische Fingerabdrücke in der THz-Antwort des untersuchten Systems. Die Eigenschaften und die Zeitdynamik von Exzitonen sind auch in einer weiteren, höchst aktuellen Materialklasse weitestgehend unverstanden. Die Ergebnisse dieser Studie folgen im nächsten Kapitel.

# Interne Struktur und ultraschnelle Dynamik von Exzitonen in einer Monolage WSe<sub>2</sub>

Atomar dünne, zweidimensionale Kristalle haben die Materialwissenschaften in jüngster Zeit revolutioniert [Gei07, Wan12, Xia14]. Konkret werden für TMDC-Monolagen vielversprechende neue optoelektronische Anwendungen vorhergesagt, was deren direkter Bandlücke im sichtbaren Spektralbereich geschuldet ist [Mak10, Spl10, Kor11, Wan12, Bri13, Ton13, Kop14]. Die optischen und elektronischen Eigenschaften der TMDCs werden durch sehr stark gebundene und deshalb bei Raumtemperatur stabile Exzitonen dominiert [Mak12, Ber13, Mak13, Ber14, Che14, He14, Kum14, Str15, Uge14, Ye14]. Deren interne Struktur und Bindungsenergie [Che14], Symmetrie [Ber13, Ber14, Str15], Vielteilchen-Effekte [Kum14] und dynamische Prozesse sind teilweise unverständlich und werden sehr kontrovers diskutiert. Alle bisherigen Studien hierzu basieren auf der Interbandspektroskopie, wodurch nur die optisch hellen Exzitonen, mit verschwindenden Schwerpunktsimpulsen, experimentell zugänglich werden.

Um ein fundamentales Verständnis der TMDCs zu etablieren, wird hier ein gänzlich anderer, direkter Ansatz verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit wird erstmals der experimentelle Zugang zu allen  $1s$ -A-Exzitonen – mit beliebigen Schwerpunktsimpulsen  $K$ , innerhalb und außerhalb des Lichtkegels – realisiert. Es sei angemerkt, dass in der Studie ausschließlich A-Exzitonen betrachtet werden, welche nach optischer Anregung aus dem höchstenergetischen Valenzband resultieren. Der sogenannte Lichtkegel markiert den Bereich der Dispersionsrelation, innerhalb welchem die Impulserhaltung bei Interbandübergängen durch das Photon erfüllt wird und die Exzitonen somit effizient strahlend zerfallen können. Nach der resonanten Injektion der Exzito-

nen eröffnen phasenstarre Multi-THz-Impulse im mittleren Infrarot einen Zugang zur internen  $1s$ - $2p$ -Resonanz der Exzitonen. Dadurch können quantitative Schlüsse über Oszillatorstärken, Übergangsenergien, Dichten und Linienbreiten der Exzitonen gezogen werden. Zusätzlich kann durch die experimentellen Untersuchungen der außerordentliche Stellenwert des Materialsystems unterstrichen werden: Die Zerfalldynamik der Exzitonen zeigt eine erstmals beobachtete, ultraschnelle, strahlende Annihilation von optisch hellen Exzitonen mit beinahe verschwindenden Schwerpunktsimpulsen auf einer Zeitskala von lediglich 150 fs. Für optisch dunkle Exzitonen schließt sich auf längeren Zeitskalen nichtstrahlende Auger-Rekombination an. Die Ergebnisse vermitteln ein umfassendes Bild von Exzitonen und führen einen neuen Freiheitsgrad für Quantenkontrolle, Optoelektronik und Valleytronic ein [Mak12, Zen12, Cao12, Jon13, Yua14, Kim14]. Die gewonnenen Erkenntnisse wurden in *Nature Materials* [Poe15b] veröffentlicht. Die Studie schaffte es darüber hinaus auf die Titelseite der Ausgabe vom September 2015. Des Weiteren wurde durch einen “News and Views”-Artikel [Mar15] darauf aufmerksam gemacht. Die Diskussion von Kapitel 4 folgt der Veröffentlichung [Poe15b].

## 4.1 Das Übergangsmetaldichalkogenid WSe<sub>2</sub>

Im Gegensatz zum vorhergehenden Kapitel werden für die Exzitonen in TMDC-Monolagen äußerst hohe Bindungsenergien von über 200 meV vorhergesagt. Um den physikalischen Grund hierfür verstehen zu können, werden im Folgenden zunächst die Struktur sowie die optischen und elektronischen Eigenschaften der TMDCs am Beispiel des verwendeten WSe<sub>2</sub> erklärt.

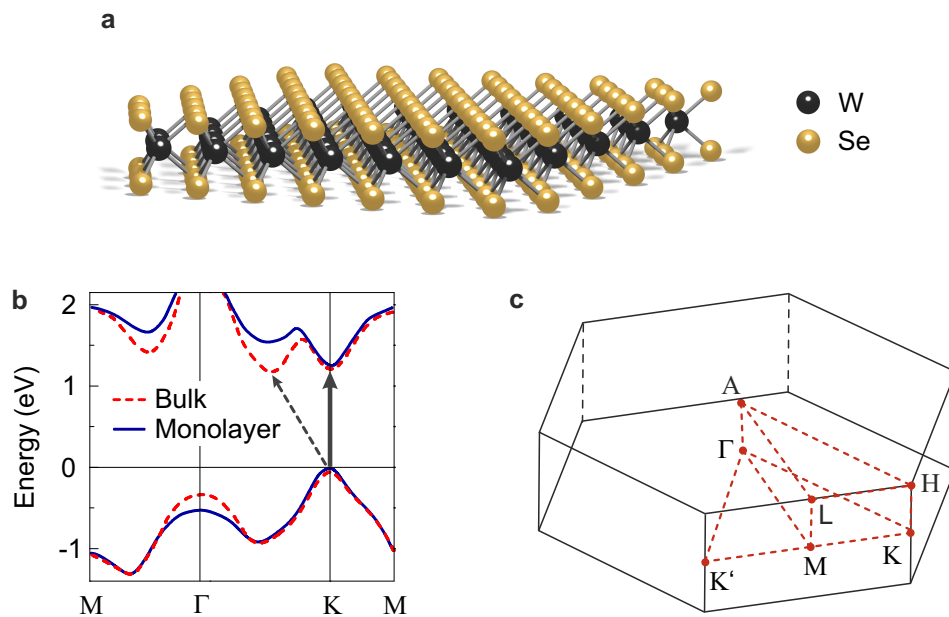
### Kristallstruktur

Wolframdiselenid (WSe<sub>2</sub>) ist ein Vertreter der Materialklasse der TMDCs. Diese zeichnen sich durch eine schichtförmige Kristallstruktur aus und werden durch die chemische Strukturformel  $MX_2$  beschrieben. Hierbei ist M ein Übergangsmetall, wie etwa Wolfram (W), Molybdän (Mo) oder Titan (Ti). X symbolisiert ein chemisches Element aus der Gruppe der Kalkbildner, wie beispielsweise Schwefel (S) oder Selen (Se). Starke kovalente Bindungen zwischen den Atomen der beiden Sorten führen zu Schichten der Form X-M-X, einer Monolage (siehe Abbildung 4.1a). Darin schließt sich jeweils eine Schicht der hexagonal angeordneten Kalkbildner-Atome ober- und unterhalb einer ebenfalls hexagonal angeordneten Atomschicht des Übergangsmetalls an. Die Monolagen untereinander sind hingegen nur schwach Van-der-Waals-gebunden, ähnlich wie bei Graphen. Diese Anisotropie der Bindungsstärke erlaubt die Herstellung lateral großer und

atomar dünner Schichten mittels mechanischer Exfoliation. Die Dicke einer Monolage WSe<sub>2</sub> wurde mittels Rasterkraftmikroskopie zu 6.7 Å [Ben11] beziehungsweise 7 Å [Ton13] bestimmt.

## Elektronische Bandstruktur

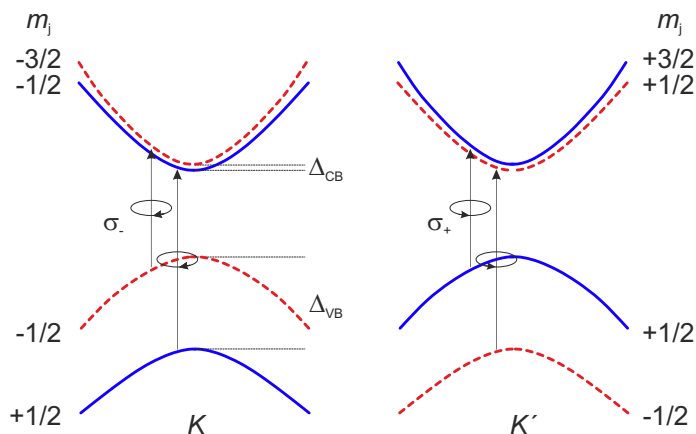
Die elektronische Bandstruktur von WSe<sub>2</sub> als Volumenhalbleiter ist bereits seit langem bekannt [Bro72]. Erst seit der Entdeckung von Graphen im Jahre 2004 [Nov04] und den damit verbundenen revolutionären neuen elektronischen Eigenschaften wurde das Interesse an atomar dünnen Schichten geweckt. In der Folge wurden auch erste Bandstruktur-Rechnungen für WSe<sub>2</sub> durchgeführt [Leb09]. Hier wurde vorhergesagt, dass für WSe<sub>2</sub>, wie auch für alle anderen TMDCs, ein Übergang von einer indirekten Bandlücke, im Fall des Volumenhalbleiters, zu einer direkten Bandlücke, im Fall einer Monolage, stattfindet (siehe Abbildung 4.1b). Die Berechnungen zeigen, dass sich das Maximum des Valenzbandes am K-Punkt der Brillouin-Zone (siehe Abbildung 4.1c) befindet. Dies gilt sowohl für den Volumenkristall als auch für eine Monolage.



**Abbildung 4.1: WSe<sub>2</sub> - Monolage und Volumenkristall.** a, Schematische Darstellung einer Monolage WSe<sub>2</sub>. b, Im Falle einer Monolage (blau durchgezogene Linie) befindet sich am K-Punkt der Brillouin-Zone ein direkter Bandübergang, der durch den schwarzen, durchgezogenen Pfeil verdeutlicht wird. Ein mehrlagiger Kristall (rot gestrichelte Linie) weist hingegen eine indirekte Bandlücke auf (schwarz gestrichelter Pfeil). c, Dreidimensionale Brillouin-Zone eines WSe<sub>2</sub>-Volumenkristalls mit den Positionen der Hochsymmetrie-Punkte. Entnommen aus [Sah13].

Das Minimum des Leitungsbandes liegt für den Volumenkristall in der  $\Gamma$ -K-Richtung. Für die Monolage hingegen befindet es sich am K-Punkt, womit diese ein Halbleiter mit direkter Bandlücke ist. Im Jahr 2010 wurde dies experimentell mittels Photolumineszenz-Messungen verifiziert [Spl10, Mak10]. Hier werden zunächst optisch ungebundene Elektron-Loch-Paare in die Monolage injiziert. Nach deren energetischer Relaxation wird ihre strahlende Annihilation spektroskopisch aufgelöst. Beim Übergang vom TMDC-Volumenmaterial zur Monolage lässt sich eine dramatische Steigerung der Quanteneffizienz feststellen. Für WSe<sub>2</sub> beläuft sich der Unterschied auf einen Faktor größer 1000. Aufgrund der Verbreiterung der exzitonenischen Niveaus, unter anderem bedingt durch ihre endlichen Lebensdauer, lässt sich die exakte Größe der Bandlücke experimentell jedoch nur schwer feststellen. Es kommt zu einer Verschmelzung der exzitonenischen Absorptionslinien mit der Leitungsbandkante [He14]. Theoretisch berechnete Werte für die Größe der direkten optischen Bandlücke streuen deutlich und liegen im Bereich zwischen 1.4 eV und 2.4 eV [Sah13, He14, Klo14, Wan15a].

Aus Symmetriegründen befindet sich auch am K'-Punkt der Brillouin-Zone im Fall der WSe<sub>2</sub>-Monolage eine direkte Bandlücke [Zhu11]. Unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung spalten außerdem das Valenz- und das Leitungsband an den K- und K'-Punkten auf (siehe Abbildung 4.2) [Liu13]. Die Größen der Aufspaltungen wurden zu  $\Delta_{\text{VB}} = 466$  meV und zu  $\Delta_{\text{CB}} = 36$  meV berechnet und stimmen mit experimentellen Ergebnissen überein [Zha13]. Zusätzlich führt die fehlende Inversionssymmetrie der Monolage zu einer gegensätzlichen Aufspaltung bezüglich des Spin-Freiheitsgrads an den K- und K'-Punkten, wie in Abbildung 4.2 gezeigt. Dies führt dazu, dass zirkular polarisiertes Licht, je nach Helizität, mit einer Photonenergie im Bereich der direkten optischen Bandlücke selektiv Elektronen entweder am K- oder am



**Abbildung 4.2: Valleytronics.** Die niederenergetischsten Leitungsbander und höchstenergetischen Valenzbänder am K- und K'-Punkt mit der z-Komponente  $m_j$  des Gesamtbahndrehimpulses. Der Spin-Freiheitsgrad ist an die Position des Leitungsbandminimums im reziproken Raum gekoppelt. Durch links-zirkular polarisiertes Licht wird nur das Leitungsbandminimum am K-Punkt, durch rechts-zirkular polarisiertes Licht das Leitungsbandminimum am K'-Punkt bevölkert. Nach [Mak12]

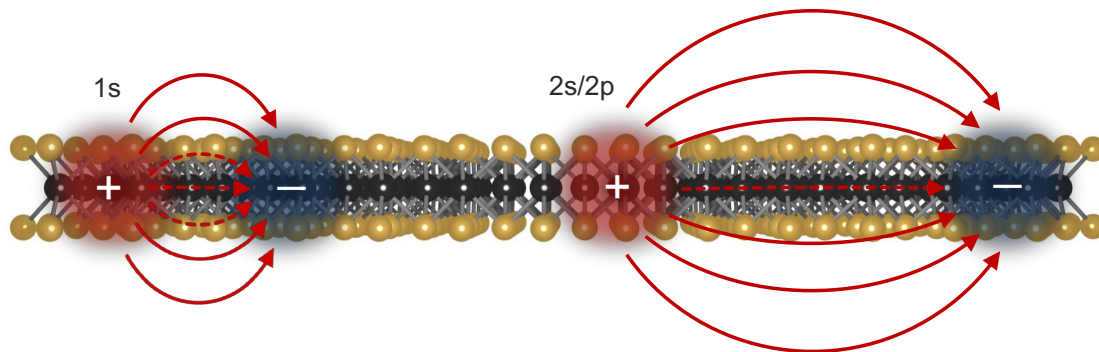
K'-Punkt der Brillouin-Zone anregt. Diese Helizität-Sensitivität in Bezug auf den Kristall-Impuls wird durch das Portemanteau-Wort *Valleytronics* zusammengefasst.

## 4.2 Ein direkter Zugang zu Exzitonen in WSe<sub>2</sub>-Monolagen

Mit den Elektronen lassen sich bei entsprechender Wahl der Polarisation des optischen Anregungsimpulses somit selektiv Exzitonen am K- und/oder am K'-Punkt der Brillouin-Zone erzeugen. A-Exzitonen werden durch Interbandanregung eines Elektrons aus dem obersten Valenzband ins Leitungsband generiert, B-Exzitonen entsprechend bei einem Übergang ausgehend vom energetisch nächst tiefer liegenden Valenzband. Aufbauend auf den Ergebnissen von Abschnitt 3.1, in dem die wichtigsten theoretischen Grundlagen von Exzitonen erläutert wurden, folgen nun die Besonderheiten der Exzitonen in TMDC-Monolagen, im konkreten Fall WSe<sub>2</sub>. Die offenen Fragen sowie das entwickelte, experimentelle Konzept zur Lösung dieser wird anschließend vorgestellt.

In Volumenkristallen anorganischer Halbleiter beläuft sich die Bindungsenergie von Exzitonen typischerweise auf wenige meV. Dies liegt an der geringen effektiven Masse der Ladungsträger und der dielektrischen Abschirmung. In TMDC-Monolagen hingegen führt die Zweidimensionalität zu einer Einschränkung der Bewegungsfreiheit der Ladungsträger. Daraus resultiert eine deutlich verringerte dielektrische Abschirmung. Bindungsenergien der Exzitonen von über 0.2 eV sind die Folge [Ber13, Mak13, Ber14, Che14, He14, Str15, Uge14, Ye14, Wan15a].

Da diese gebundenen Zustände somit auch bei Raumtemperatur stabil sind, dominieren sie viele optische und elektronische Eigenschaften der TMDC-Monolagen. Deshalb ist ein detailliertes mikroskopisches Verständnis für mögliche zukünftige Anwendungen absolut unumgänglich. Die räumlich inhomogene dielektrische Umgebung, die die Exzitonen aufgrund der Zweidimensionalität der Monolage erfahren (siehe Abbildung 4.3), hat eine weitere Konsequenz. Für größere Hauptquantenzahlen  $n$  und einen somit größeren Bohrradius des Exzitons ragt ein zunehmend größerer Teil der Feldlinien des Elektron-Loch-Dipols aus der Ebene heraus. Diese erfahren somit eine geringere dielektrische Abschirmung als die Feldlinien, die in der Monolage verlaufen. Man spricht von einer sogenannten nichtlokalen dielektrischen Abschirmung, der durch die funktionale Form des Wechselwirkungspotentials Rechnung getragen werden muss. Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem Elektron und dem Loch folgt nicht mehr einem klassischen Coulomb-Potential der Form  $V_{\text{eh}}(\eta) = -\frac{e^2}{\epsilon\eta}$ . Hierbei ist  $\eta$  der Abstand zwischen Elektron und Loch. Somit können die exzitonischen Energieniveaus nicht mehr durch eine Rydberg-ähnliche Abfolge beschrieben werden [Ber13, Che14, He14, Ye14].



**Abbildung 4.3: Nichtlokale dielektrische Abschirmung.** Schematische Darstellung des 1s- und des 2s/2p-Zustands von Exzitonen in der inhomogenen dielektrischen Umgebung einer TMDC-Monolage. Nach [Che14]

Experimentell wurde dieser Sachverhalt bereits mittels Messung des Reflexionskontrastes [Che14] festgestellt. Weitere experimentelle Zugänge zur internen Struktur der Exzitonen liefern Kombinationen aus Ein- und Zwei-Photon-Absorption [He14, Wan15a], Rastertunnelmikroskopie [Uge14] oder Photostrom-Spektroskopie [Klo14]. Für die energetische Separation des 1s- und des 2p-Zustands werden experimentelle Werte zwischen 141 meV und 161 meV angegeben [He14, Wan15a]. Darüber hinaus zeichnen sich in diesen Studien spektrale Fingerabdrücke geladener Exzitonen, sogenannter Trionen, ab.

Alle bisherigen Untersuchungen basieren auf Interbandspektroskopie, bei der die strahlende Rekombination ausschließlich optisch heller Exzitonen mit einem beinahe verschwundenen Schwerpunktsimpuls  $K \approx 0$  detektiert wird. [Ber13, Jon13, Mak13, Lui14, Xia14, Ye14, Wan15a]. Durch Streuprozesse kann jedoch ein Großteil der Exzitonen Zustände mit endlichen Schwerpunktsimpulsen  $K$  einnehmen, was sie für diese Art von Experimenten unzugänglich, das heißt optisch dunkel macht. Darüber hinaus wertet Interbandanregung die Einhüllendenfunktionen der gebundenen Elektron-Loch-Paare bei verschwindendem Elektron-Loch-Abstand aus. Der Absorptionskoeffizient  $\alpha_{\text{IB}}$  für Ein-Photon-Interbandübergänge wird gemäß folgender Gleichung beschrieben [Hau09]:

$$\alpha_{\text{IB}}(\omega) \propto |d_{\text{cv}}|^2 \sum_{\chi} |\Psi_{\chi}(\boldsymbol{\eta} = 0)|^2 \quad (4.1)$$

Hierbei ist  $d_{\text{cv}}$  das Interbandmatrixelement, das mittels der Blochwellen im Ein-Elektronenbild für das Leitungs- und Valenzband bestimmt wird.  $\Psi_{\chi}(\boldsymbol{\eta} = 0)$  stellt die Einhüllendenfunktion der Exzitonen dar, die durch die Quantenzahl  $\chi$  charakterisiert wird. Wichtig hierbei ist, dass die



Einhüllendenfunktion nur bei verschwindendem Abstand  $\eta$  zwischen Elektron und Loch ausgewertet wird. Somit bedarf es - übertragen auf den Impulsraum - sehr komplexer Bandstruktur-Rechnungen [Ye14], um die Übergangsdipolmomente zu bestimmen und quantitative Informationen über Teilchendichten, Vielteilchen-Wechselwirkungen und die ultraschnelle Dynamik zu extrahieren.

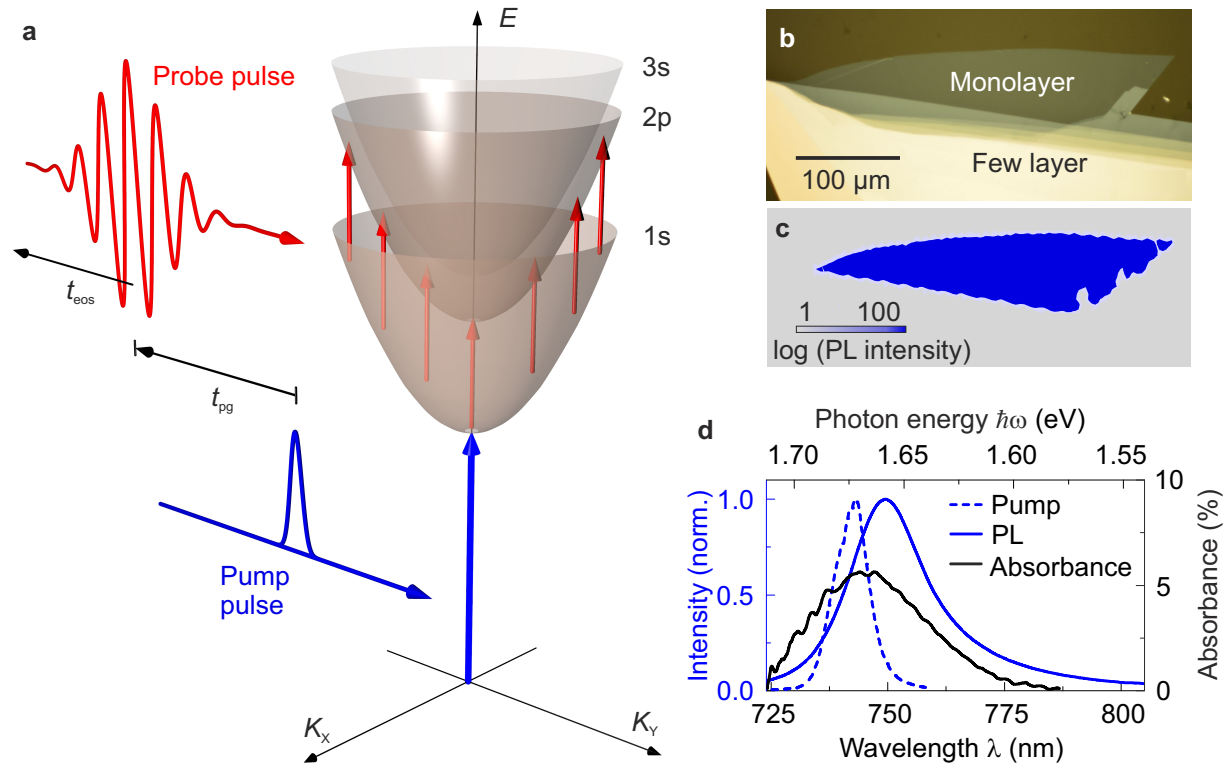
Dieses Problem lässt sich jedoch elegant umgehen: In Kapitel 3 wurde eindrucksvoll demonstriert, wie mithilfe phasenstarrer THz-Impulse interne Übergänge von Exzitonen und Exziton-Polaritonen direkt und resonant untersucht werden können. Die offenen Fragen bezüglich der Exzitonen in TMDC-Monolagen sind exakt die selben: Die innere Struktur, Dichten von Exzitonen, die Zeitdynamik, Vielteilchen-Wechselwirkung und so weiter lassen sich ebenfalls direkt durch den selben experimentellen Ansatz klären: Mittels zeitaufgelöster Anrege-THz-Abtast-Spektroskopie. Das genaue experimentelle Vorgehen muss hier speziell an die TMDC-Monolagen angepasst werden, wie in Kapitel 4.3 ausführlich erläutert wird. Dieser Zugang repräsentiert die erste direkte und gleichzeitige Untersuchung von optisch hellen und dunklen  $1s$ -Exzitonen mit beliebigen Schwerpunktsimpulsen  $K$ , ohne dabei auf deren strahlendem Zerfall zu basieren. Der intraexzitonische Absorptionskoeffizient im Mittelinfrarot  $\alpha_{\text{IE}}(\omega)$  hängt empfindlich vom räumlichen Profil der Einhüllendenfunktion der Exzitonen ab, jedoch nicht vom Interbanddipolmoment, dessen exakte Berechnung im Allgemeinen sehr schwierig ist:

$$\alpha_{\text{IE}}(\omega) \propto \sum_{\chi} |\langle \Psi_{\chi} | \eta | \Psi_{1s} \rangle|^2 \quad (4.2)$$

Der Absorptionskoeffizient im Mittelinfrarot erlaubt es, ein detailliertes Bild von den Eigenschaften der Exzitonen in einer TMDC-Monolage zu gewinnen, ähnlich wie im Fall der kondensierenden Exziton-Polaritonen in Kapitel 3. Wie dort so können auch hier quantitative Aussagen über die  $1s$ - $2p$ -Übergangsenergien, Oszillatorstärken, Teilchendichten, Vielteilchen-Wechselwirkung und die ultraschnelle Dynamik getroffen werden.

### 4.3 Probenherstellung, Probencharakterisierung und experimenteller Ansatz

Die verwendeten WSe<sub>2</sub>-Monolagen werden mittels mechanischer Exfoliation eines Volumenkristalls hergestellt. Hierfür wird ein jüngst entwickelter deterministischer Transfer auf ein CVD-Diamant-Fenster [CG14] verwendet. Erst dadurch ist es möglich, Flocken von Monolagen mit einer lateralen Größe von mindestens  $70 \times 70 \mu\text{m}$  herzustellen, womit homogene Bedingungen für die



**Abbildung 4.4: Intraband- und Interbandspektroskopie einer WSe<sub>2</sub>-Monolage.** **a**, Schematische Dispersionsrelation (braune Paraboloiden) von Exzitonen mit verschiedenen Quantenzahlen als Funktion ihres Schwerpunktsimpulses  $K = \sqrt{K_x^2 + K_y^2}$ . Im zeitaufgelösten Anrege-Abtast-Experiment werden zunächst  $1s$ -A-Exzitonen durch einen  $90$  fs langen NIR-Impuls (blau) resonant bei  $K = 0$  injiziert. Nach einer variablen Zeitverzögerung  $t_{pg}$  tastet ein Transient im mittleren Infrarot (rote Wellenform) den internen  $1s$ - $2p$ -Übergang aller existierender Exzitonen, unabhängig von deren Schwerpunktsimpuls  $K$ , ab. Die Wellenform des Abtastimpulses wird als Funktion der Verzögerungszeit  $t_{eos}$  direkt mithilfe ultrabreitbandiger elektro-optischer Detektion aufgenommen. **b**, **c**, Lichtmikroskopieaufnahme (**b**) und Kartographie der räumlichen Photolumineszenz-Intensität (**c**) einer exfolierten WSe<sub>2</sub>-Monolage auf einem viskoelastischem Substrat vor (**b**) und nach (**c**) dem Transfer auf ein Diamant-Substrat. **d**, Gemessenes Photolumineszenz-Spektrum (blau durchgezogene Linie) der Monolage bei Anregung mit einem Dauerstrich-Laser bei einer Wellenlänge von  $532$  nm. Blau gestrichelte Linie: Spektrum der verwendeten ultrakurzen optischen Anregeimpulse. Schwarz durchgezogene Linie: Gemessenes Absorptionsspektrum der  $1s$ -A-Exzitonen.

optischen Fernfeldexperimente gewährleistet werden können. Eine einzelne Monolage wird mittels optischer Lichtmikroskopie (siehe Abbildung 4.4b) und Kartographie der Photolumineszenz (siehe Abbildung 4.4c) identifiziert. Das experimentell gemessene Photolumineszenz-Spektrum bei Raumtemperatur (siehe Abbildung 4.4d, blau durchgezogene Linie) weist ein Maximum bei

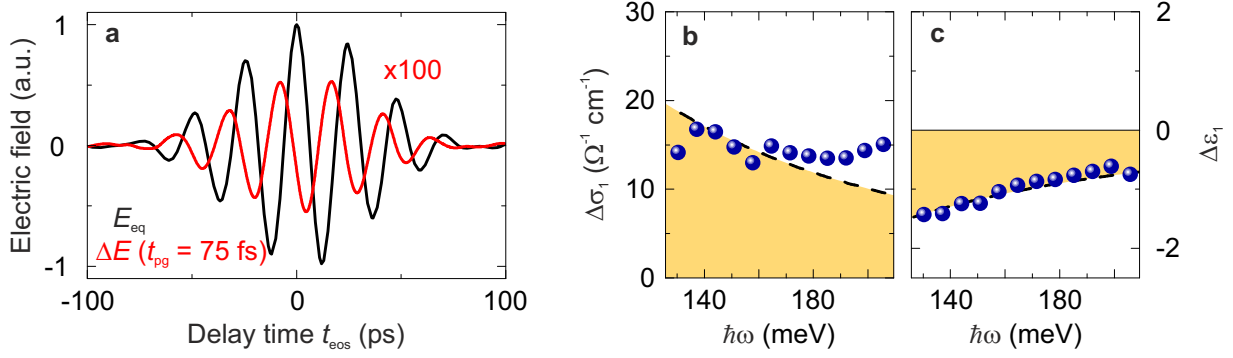
einer Wellenlänge von 750 nm und eine spektrale Breite (FWHM) von 20 nm auf. Die Stokes-Verschiebung im Vergleich zum Maximum der Absorption (siehe Abbildung 4.4d, schwarz durchgezogene Linie) beträgt 6 nm. Dies sind klare Indizien für den  $1s$ -Zustand des A-Exzitons in einer Monolage WSe<sub>2</sub> [Ton13].

Für die experimentellen Studien werden ultrakurze Laserimpulse mit einer Dauer von 12 fs und einer Zentralwellenlänge von 800 nm verwendet, die von dem in Abschnitt 2.1 vorgestellten Titan:Saphir-Lasersystem zur Verfügung gestellt werden. Ein erster Teil der Impulse wird mithilfe eines optischen Filters spektral auf eine Zentralwellenlänge von 742 nm und eine spektrale Breite (FWHM) von 9 nm angepasst (siehe Abbildung 4.4d, blau gestrichelte Linie). Dies gewährleistet eine selektive und resonante Injektion von  $1s$ -A-Exzitonen bei  $K = 0$ . Die optischen Anregeimpulse werden auf die Monolage fokussiert. Ihre Dauer beträgt 90 fs und ihre Polarisation ist linear, falls nicht explizit anders angegeben. Das Überlapp-Integral vom Spektrum des Anregeimpulses und dem Absorptionsspektrum der Monolage liefert, unter Berücksichtigung des Pumpflusses  $\Phi$ , die Zahl der in der Monolage absorbierten Photonen des Anregeimpulses. Dies wird in Abschnitt 4.5.4 näher erläutert.

Ein zweiter Teil der NIR-Impulse generiert mittels optischer Gleichrichtung in einem 50  $\mu\text{m}$  dicken AGS-Emitterkristall phasenstarre Multi-THz-Impulse im mittleren Infrarot (siehe Abbildungen 2.4c und d). Diese decken einen Energiebereich von 125 meV bis 210 meV ab, was den erwarteten Energiebereich des  $1s$ - $2p$ -Übergangs widerspiegeln. Der beugungsbegrenzte Durchmesser des Abtastfokus (FWHM  $< 35 \mu\text{m}$ ) ist deutlich kleiner als die Größe der Monolage und der Durchmesser der optischen Anregung, um die Untersuchung einer homogen angeregten Probenfläche zu gewährleisten. Mithilfe elektro-optischer Detektion lässt sich der Abtastimpuls nach absoluter Amplitude und Phase aufgelöst als Funktion der Verzögerungszeit  $t_{\text{eos}}$  darstellen. Durch Vergleich der Transienten durch die angeregte und unangeregte Probe lassen sich die optischen Antwortfunktionen  $\Delta\sigma_1$  und  $\Delta\varepsilon_1$  extrahieren. Dazu wird ein Transfer-Matrix-Formalismus [Fur92, Bor99, Ulb11] zu Hilfe genommen (siehe hierzu auch Abschnitt 2.2.3). Die Gittertemperatur der Probe  $T_L$  beträgt stets 295 K, falls nicht explizit anders angegeben.

## 4.4 Drude-Antwort eines WSe<sub>2</sub>-Volumenkristalls

In einem ersten Schritt wird zunächst die Mittelinfrarot-Antwort eines WSe<sub>2</sub>-Volumenkristalls bei Raumtemperatur untersucht. Mithilfe von Rasterkraftmikroskopie kann die Dicke des untersuchten Volumenkristalls zu 20 nm bestimmt werden. Durch einen optischen Anregeimpuls mit einer Zentralwellenlänge von 742 nm und einem Pumpfluss von  $\Phi = 42 \mu\text{Jcm}^{-2}$  werden ungebundene



**Abbildung 4.5: Drude-Antwort eines WSe<sub>2</sub>-Volumenkristalls.** **a**, Wellenform des THz-Abtastimpulses  $E_{\text{eq}}$  (schwarz) nach Transmission durch einen 20 nm dicken WSe<sub>2</sub>-Volumenkristall. Rote Wellenform: Pumpinduzierte Änderung  $\Delta E$  bei einer Verzögerungszeit  $t_{\text{pg}} = 75$  fs nach optischer Anregung durch einen 90 fs langen Impuls mit einer Zentralwellenlänge von 742 nm und einer Breite von 10 nm FWHM (siehe Abbildung 4.4d). Der Pumpfluss beträgt  $\Phi = 42 \mu\text{Jcm}^{-2}$ . **b**, Realteil der pumpinduzierten Änderung der optischen Leitfähigkeit  $\Delta\sigma_1$  im mittleren Infrarot als Funktion der Photonenergie  $\hbar\omega$ . **c**, Entsprechender Realteil der dielektrischen Antwortfunktion  $\Delta\varepsilon_1$ . Blaue Kugeln: Experimentelle Daten. Schwarz gestrichelte Linie: Drude-Modell, gleichzeitig an  $\Delta\sigma_1$  und  $\Delta\varepsilon_1$  angepasst. Es kann eine Streuzeit von 42 fs und eine Dichte freier Ladungsträger von  $4.3 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$  extrahiert werden.

Elektron-Loch-Paare nichtresonant injiziert, das heißt energetisch deutlich oberhalb der indirekten Bandlücke von 1.2 eV [Upa68]. Abbildung 4.5a zeigt für eine Verzögerungszeit  $t_{\text{pg}} = 75$  fs den Feldverlauf des THz-Impulses, der durch den unangeregten Volumenkristall transmittiert wurde ( $E_{\text{eq}}$ , schwarz), und dessen pumpinduzierte Änderung ( $\Delta E$ , rot).

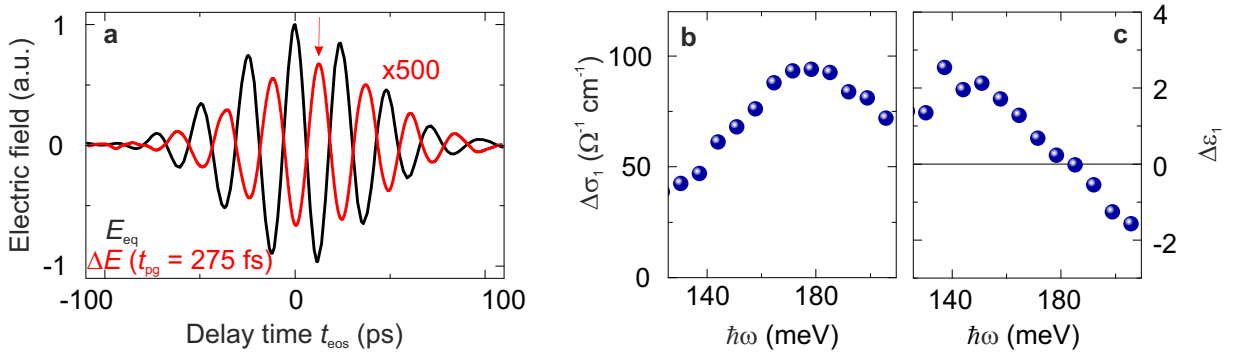
Der Feldverlauf von  $\Delta E$  entspricht qualitativ dem des Referenztransienten  $E_{\text{eq}}$ , lediglich mit einer Phasenverschiebung von  $\pi/2$ . Die Maxima von  $\Delta E$  treten gleichzeitig mit den Nulldurchgängen des Referenztransienten  $E_{\text{eq}}$  auf, was einer zeitlichen Verschiebung der Abtastimpulse hin zu früheren Zeiten entspricht. Dieses Antwortverhalten ist charakteristisch für ein Drude-Gas, bestehend aus ungebundenen Elektron-Loch-Paaren. Dieses verändert die effektive optische Dicke der Probe. Die vorliegenden zeitaufgelösten Daten erlauben es, die volle komplexwertige dielektrische Antwortfunktion der angeregten Probe zu extrahieren (siehe Abschnitt 2.2.3). Damit erhält man auch die Änderung der optischen Leitfähigkeit  $\Delta\sigma_1$  und der dielektrischen Funktion  $\Delta\varepsilon_1$ .

Wie in den Abbildungen 4.5b und c zu sehen ist, lassen sich die experimentellen Daten durch ein angepasstes Drude-Modell qualitativ gut reproduzieren. Hierbei kann eine Streuzeit von 42 fs und eine Dichte freier Ladungsträger von  $4.3 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$  extrahiert werden.

## 4.5 Zeitaufgelöste Mittelinfrarot-Antwort einer WSe<sub>2</sub>-Monolage

### 4.5.1 Intraexzitonische Übergänge

Als nächster Schritt wird die photoinduzierte Mittelinfrarot-Antwort einer WSe<sub>2</sub>-Monolage aufgenommen. Im Gegensatz zum Volumenkristall werden bei einer Welllänge der optischen Anregimpulse von  $742 \pm 4.5$  nm selektiv 1s-A-Exzitonen in die Monolage injiziert. Hier zeigt sich zwischen dem Referenztransienten  $E_{\text{eq}}$  und der pumpinduzierten Änderung  $\Delta E$  eine Phasenverschiebung von  $\pi$  (siehe Abbildung 4.6a).



**Abbildung 4.6: Mittelinfrarot-Antwort einer WSe<sub>2</sub>-Monolage.** **a**, Wellenform des Abtastimpulses  $E_{\text{eq}}$  (schwarz) nach Transmission durch die Monolage und pumpinduzierte Änderung  $\Delta E$  (rot) bei einer Verzögerungszeit  $t_{\text{pg}} = 275$  fs nach selektiver, resonanter Injektion von 1s-Exzitonen bei Raumtemperatur. Der rote Pfeil indiziert das Maximum von  $\Delta E(t_{\text{eos}})$ . **b**, Realteil der pumpinduzierten Änderung der optischen Leitfähigkeit  $\Delta\sigma_1$  im mittelinfraroten Spektralbereich als Funktion der Photonenergie  $\hbar\omega$ . **c**, Entsprechender Realteil der dielektrischen Antwortfunktion  $\Delta\epsilon_1$ . Blaue Kugeln: Experimentelle Daten.

Dieser Unterschied ist ein erstes klares Indiz dafür, dass die Antwort nicht von einem Gas ungebundener Elektron-Loch-Paare, sondern vom Treiben einer Resonanz resultiert. Diese Behauptung wird des Weiteren in der pumpinduzierten Änderung der Realteile der optischen Leitfähigkeit (siehe Abbildung 4.6b) und der dielektrischen Funktion (siehe Abbildung 4.6c) bestätigt:

In  $\Delta\sigma_1$ , das proportional zum Absorptionskoeffizienten im mittleren Infrarot ist, zeigt sich ein breites Maximum, wohingegen  $\Delta\epsilon_1$  eine dispersive Form mit einem Nulldurchgang bei einer Photonenergie von etwa 180 meV aufweist. Diese Spektren unterscheiden sich deutlich von der Drude-ähnlichen Antwort ungebundener Elektron-Loch-Paare, wie sie nach nichtresonanter optischer Anregung eines WSe<sub>2</sub>-Volumenkristalls oberhalb dessen Bandlücke zu beobachten ist (siehe Abschnitt 4.4). Diese erstmalig gewonnenen Messdaten deuten auf einen resonanten Dipolübergang hin. Ein Vergleich der Übergangsenergie mit Literaturwerten bekräftigt den Verdacht, dass

hier die Existenz eines neuen und bisher noch nicht direkt beobachteten exzitonischen Quantenübergangs in einer TMDC-Monolage beobachtet wird: Der intraexzitonische  $1s$ - $2p$ -Übergang.

In der Literatur findet man für die  $1s$ - $2p$ -Übergangsenergie einen Wert von 160 meV [He14] beziehungsweise 140 meV [Wan15a]. Diese Diskrepanz könnte möglicherweise durch eine unterschiedlich starke effektive dielektrische Abschirmung des Potentials der exzitonischen Bindung hervorgerufen werden. Dies wird durch die in den Untersuchungen verwendeten unterschiedlichen Substrate [Che14] bedingt. Darüber hinaus könnten Adatome die Größe der Übergangsenergie beeinflussen. Für eine quantitative Analyse wird im Rahmen dieser Arbeit ein theoretisches Modell entwickelt, das auf einem zweidimensionalen Wasserstoffmodell basiert und Effekte der nichtlokalen dielektrischen Abschirmung bei TMDC-Monolagen berücksichtigt. Dieses wird nun im Folgenden detailliert vorgestellt.

#### 4.5.2 Zweidimensionales Wannier-Exziton-Modell

Wie bereits in Abschnitt 4.2 angedeutet, muss das Wechselwirkungspotential  $V_{\text{eh}}(\eta)$ , das die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch beschreibt, die nichtlokale dielektrische Abschirmung berücksichtigen. Nur so können die Bindungsverhältnisse der Exzitonen in TMDC-Monolagen korrekt beschrieben werden. Diese nichtlokale Abschirmung resultiert aus der räumlichen Inhomogenität der dielektrischen Umgebung der Monolage (siehe Abbildung 4.3). Es lässt sich zeigen, dass das Wechselwirkungspotential  $V_{\text{eh}}(\eta)$ , anstatt eines klassischen Coulomb-Potentials, hier durch ein Potential der Form

$$V_{\text{eh}}(\eta) = -\frac{\pi e^2}{2\eta_0} \left[ Z_0 \left( \frac{(1 + \varepsilon_s)\eta}{2\eta_0} \right) - Y_0 \left( \frac{(1 + \varepsilon_s)\eta}{2\eta_0} \right) \right] \quad (4.3)$$

gegeben ist [Che14]. Dabei ist  $\varepsilon_s$  die relative Permittivität des Substrats und  $\eta_0$  die sogenannte Abschirmlänge in Abwesenheit eines Substrats. Diese Größe wird anschließend noch ausführlicher erläutert. Desweiteren bezeichnen  $Z_0$  die Struve-Funktion nullter Ordnung und  $Y_0$  die Neumann-Funktion nullter Ordnung. Das Wechselwirkungspotential  $V_{\text{eh}}(\eta)$  ist proportional zu  $-1/\eta$  für große Abstände  $\eta$  zwischen Elektron und Loch, jedoch proportional zu  $\log(\eta)$  für kleine Abstände  $\eta$  und weicht in diesem Fall somit von einem klassischen Coulomb-Potential ( $\propto -1/\eta$ ) ab.

In der Zweiteilchen-Schrödinger-Gleichung für Wannier-Exzitonen muss das klassische Coulomb-Potential durch das modifizierte Potential der nichtlokal abgeschirmten Wechselwirkung  $V_{\text{eh}}(\eta)$

(Gleichung (4.3)) ersetzt werden [Czy08]:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2(m_l^* + m_v^*)} \nabla_{\mathbf{X}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu^*} \nabla_{\boldsymbol{\eta}}^2 + V_{\text{eh}}(\eta) \right) \psi(\mathbf{X}, \boldsymbol{\eta}) = (E_x - E_{\text{gap}}) \psi(\mathbf{X}, \boldsymbol{\eta}) \quad (4.4)$$

Hierbei ist  $\mathbf{X}$  die Schwerpunktskoordinate des gebundenen Elektron-Loch-Paars. Mittels eines Produktansatzes für die Wellenfunktion des Exzitons  $\psi(\mathbf{X}, \boldsymbol{\eta}) = e^{i\mathbf{K}\mathbf{X}} F(\boldsymbol{\eta})$  lässt sich dessen Relativbewegung separieren. Die Schrödingergleichung hierfür lautet:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu^*} \nabla_{\boldsymbol{\eta}}^2 + V_{\text{eh}}(\eta) \right) F(\boldsymbol{\eta}) = \underbrace{\left( E_x - E_{\text{gap}} - \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2(m_l^* + m_v^*)} \right)}_{=: \tilde{E}} F(\boldsymbol{\eta}) \quad (4.5)$$

Gleichung (4.5) lässt sich in Polarkoordinaten  $(r, \varphi)$  durch

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu^*} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) + V_{\text{eh}}(r) \right] F(r, \varphi) = \tilde{E} F(r, \varphi) \quad (4.6)$$

ausdrücken. Da das Wechselwirkungspotential  $V_{\text{eh}}(r)$  rotationssymmetrisch ist, das heißt unabhängig vom Winkel  $\varphi$ , lässt sich eine Separation der Variablen durchführen:

$$F(r, \varphi) = R(r) \Gamma(\varphi) \quad (4.7)$$

Eingesetzt in Gleichung (4.6) erhält man für

$$\Gamma(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{il\varphi}, \quad (4.8)$$

mit der Drehimpulsquantenzahl  $l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . Die  $s$ -artigen Zustände besitzen die Drehimpulsquantenzahl  $l = 0$ ,  $p$ -artige Zustände  $l = \pm 1$  und so weiter. Der radiale Teil  $R(r)$  der Wellenfunktion  $F(r, \varphi)$  löst die Gleichung

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} R(r) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} R(r) + \left\{ \frac{2\mu^*}{\hbar^2} [\tilde{E} - V_{\text{eh}}(r)] - \frac{l^2}{r^2} \right\} R(r) = 0 \quad (4.9)$$

Diese kann durch die Substitution

$$R(r) = r^{-1/2} u(r) \quad (4.10)$$

in eine eindimensionale Schrödinger-Gleichung umgeformt werden:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu^*} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_{\text{eff}}(r) \right] u(r) = \tilde{E}u(r) \quad (4.11)$$

$V_{\text{eff}}(r)$  wird als effektives Potential bezeichnet und ist gegeben durch

$$V_{\text{eff}}(r) = V_{\text{eh}}(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu^*r^2} \left( l^2 - \frac{1}{4} \right) \quad (4.12)$$

Die eindimensionale Schrödinger-Gleichung (siehe Gleichung (4.11)) kann für ein klassisches Coulomb-Potential  $V_{\text{eh}}(r) = -\frac{e^2}{\epsilon r}$  analytisch gelöst werden. Hierbei ist  $\epsilon = 4.5$  die dielektrische Konstante der Monolage [Kum12]. Man erhält die in Gleichung (3.4) dargestellten Energieeigenwerte eines Exzitons in zwei Dimensionen. Für den Fall des nichtlokal abgeschirmten Wechselwirkungspotentials (Gleichung (4.3)) kann die Schrödinger-Gleichung (Gleichung (4.11)) nur numerisch gelöst werden. Die Energieeigenwerte  $\tilde{E}$  der gebundenen Zustände sind negativ und quantisiert, das heißt  $\tilde{E} = E_{n,l}$  mit der Hauptquantenzahl  $n = 1, 2, \dots$  und der Drehimpulsquantenzahl  $l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Die Energieniveaus des Exzitons werden durch folgende Gleichung beschrieben:

$$E_{\text{x}}(K) = E_{\text{gap}} + \frac{\hbar^2 K^2}{2(m_l^* + m_v^*)} + E_{n,l} \quad (4.13)$$

Die Entartung der Eigenwerte  $E_{n,l}$  bezüglich der Drehimpulsquantenzahl  $l$  ist hier aufgehoben. Dies liegt an der funktionalen Form des modifizierten Wechselwirkungspotentials, das in diesem Fall nicht proportional zu  $1/r$  ist.

Die Übergangsenergie  $E_{\text{res}}$  des intraexzitonischen  $1s$ - $2p$ -Übergangs beträgt:

$$E_{\text{res}} := |E_{1s} - E_{2p}| \quad (4.14)$$

An dieser Stelle sei nochmals erwähnt, dass diese unabhängig vom Schwerpunktsimpuls  $K$  der Exzitonen ist (siehe Abbildung 4.4a).

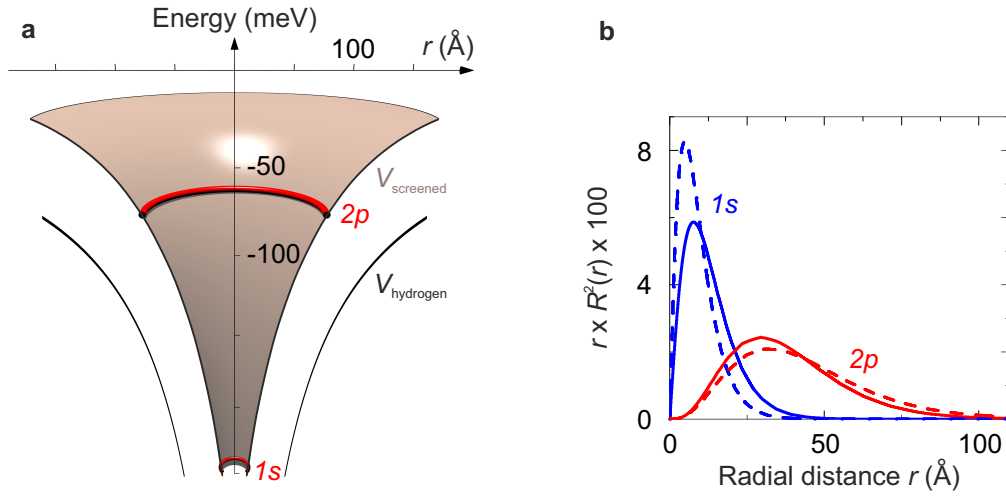
Aus der numerischen Lösung der eindimensionalen Schrödinger-Gleichung (4.11) lassen sich unter Berücksichtigung des nichtlokal abgeschirmten Potentials die Wellenfunktionen  $F_{1s,2p}$  und die Energieeigenwerte  $E_{1s,2p}$  (siehe Gleichung (4.13)) berechnen. Hierfür wird eine dielektrische Konstante des Diamantsubstrates von  $\epsilon_s = 5.64$  angenommen und die Abschirmlänge  $\eta_0$  so angepasst, dass die berechnete  $1s$ - $2p$ -Übergangsenergie  $E_{\text{res}}$  mit dem experimentell bestimmten



Wert für die intrinsische Übergangsenergie von 170 meV übereinstimmt. Eine Abschirmlänge von  $\eta_0 = 27 \text{ \AA}$  erweist sich hier als Optimum. Andererseits kann  $\eta_0$  auch mit Hilfe der Beziehung

$$\eta_0 = \frac{\varepsilon_2^2 - 1}{2\varepsilon_2} d_{\text{eff}} \quad (4.15)$$

berechnet werden [Zha14], wobei  $\varepsilon_2 = \sqrt{\varepsilon_{\perp}\varepsilon_{\parallel}}$  und  $d_{\text{eff}} = d \cdot \sqrt{\varepsilon_{\perp}/\varepsilon_{\parallel}}$  die effektive Schichtdicke ist. Mit den Komponenten des statischen dielektrischen Tensors für einen WSe<sub>2</sub>-Volumenkristall,  $\varepsilon_{\perp} = 11.7$  und  $\varepsilon_{\parallel} = 8.7$  und der Dicke der Monolage  $d = 7 \text{ \AA}$  erhält man eine Abschirmlänge von  $30 \text{ \AA}$ , was gut mit dem im Rahmen des Modells angenommenen Wert steht [Kum12]. Aus der numerischen Berechnung ergeben sich dann die Energieeigenwerte des Exzitons in einer Monolage WSe<sub>2</sub> zu  $E_{1s} = -245 \text{ meV}$ , was der Bindungsenergie des Exzitons entspricht und zu  $E_{2p} = -75 \text{ meV}$ . Neben diesen Energieeigenwerten sind in Abbildung 4.7a das nichtlokal abgeschirmte Wechselwirkungspotential  $V_{\text{screened}}$  und zum Vergleich ein klassisches Coulomb-Wechselwirkungspotential  $V_{\text{hydrogen}}$  gezeigt. Die numerisch berechneten radialen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten  $rR^2(r)$  des Elektrons relativ zum Loch sind für den  $1s$ - und den  $2p$ -Zustand



**Abbildung 4.7:** Nichtlokal abgeschirmtes Wechselwirkungspotential einer WSe<sub>2</sub>-Monolage. **a**, Wechselwirkungspotential  $V_{\text{screened}}$  einer WSe<sub>2</sub>-Monolage unter Berücksichtigung der nichtlokalen dielektrischen Abschirmung (braune Hyperfläche). Im Vergleich dazu deutet  $V_{\text{hydrogen}}$  ein klassisches Coulomb-Wechselwirkungspotential an. Die berechneten Energieeigenwerte des Exzitons,  $E_{1s} = -245 \text{ meV}$  und  $E_{2p} = -75 \text{ meV}$ , werden durch die roten Linien beschrieben. **b**, Numerisch berechnete radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $rR^2(r)$  des Elektrons relativ zum Loch für den  $1s$ - (blau) und den  $2p$ -Zustand (rot) unter Annahme einer klassischen Coulomb-Wechselwirkung (gestrichelte Linien) und des nichtlokal abgeschirmten Wechselwirkungspotentials (durchgezogene Linien).

des Exzitons für beide Potentiale in Abbildung 4.7b gegenübergestellt. Der deutliche Unterschied unterstreicht die Notwendigkeit, die räumlich inhomogene dielektrische Abschirmung zu berücksichtigen.

Die exzitonische  $1s$ - $2p$ -Intrabandoszillatorstärke  $f_{1s-2p}$  ist unter Berücksichtigung der Entartung des  $2p$ -Zustandes ( $l = \pm 1$ ) gegeben durch [Bra03, Kai09]:

$$f_{1s-2p} = \frac{2\mu^*}{\hbar^2} E_{\text{res}} |\langle F_{2p} | \hat{x} | F_{1s} \rangle|^2 \quad (4.16)$$

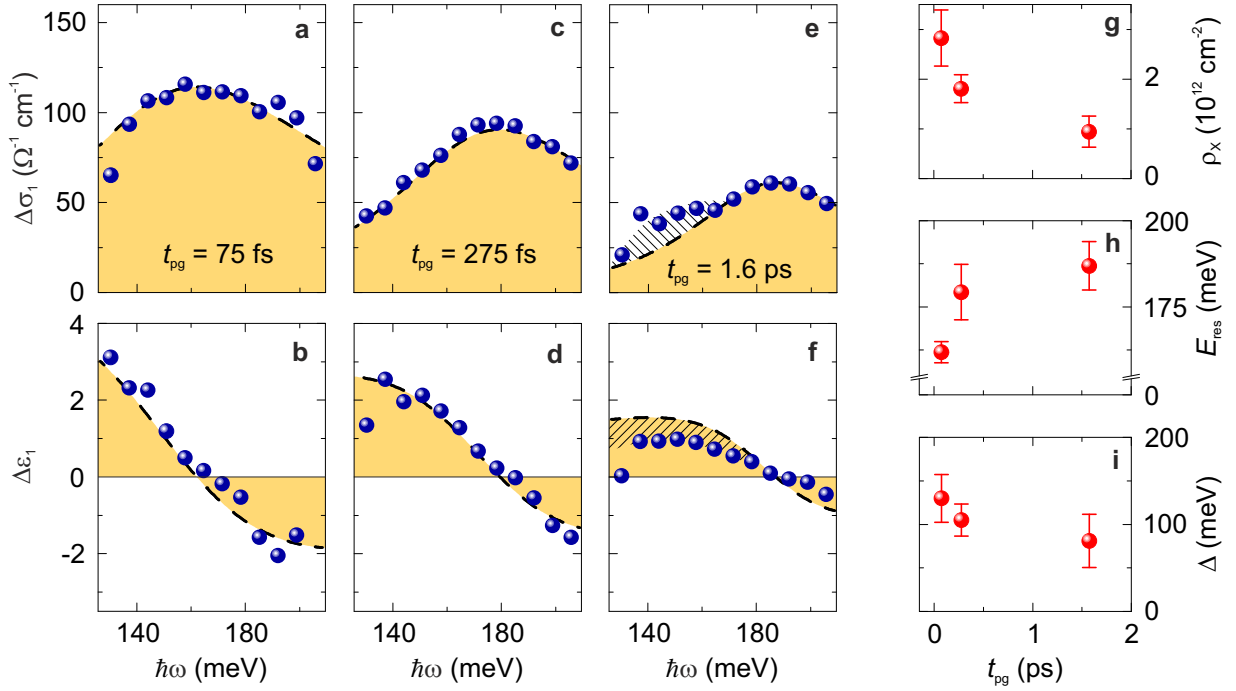
Dabei beschreiben  $F_{1s,2p} = R_{1s,2p} \cdot \Gamma_{1s,2p}$  die Wellenfunktionen (siehe Gleichung (4.7)), die durch die Gleichung ((4.5)) beziehungsweise (4.6) bestimmt sind. Unter Annahme der numerisch berechneten Wellenfunktionen  $F_{1s,2p}$ , der effektiven reduzierten Masse des Exzitons  $\mu^* = 0.167m_0$  [Wan15b] und der  $1s$ - $2p$ -Übergangsenergie  $E_{\text{res}} = 170$  meV ergibt sich eine Oszillatorstärke von  $f_{1s-2p} = 0.32$ . Um gleichzeitig sowohl den Real- als auch den Imaginärteil der experimentell bestimmten dielektrischen Antwortfunktion durch das ausgearbeitete theoretische Wannier-Exziton-Modell reproduzieren zu können, wird die berechnete Oszillatorstärke  $f_{1s-2p}$  als konstant angenommen und eine phänomenologische Lorentz-Verbreiterung eingeführt. Hierzu wird die dielektrische Antwortfunktion des intraexzitonischen  $1s$ - $2p$ -Übergangs als Lorentz-Oszillator modelliert [Iba08]:

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon(\omega, t_{\text{pg}}) &= \Delta\varepsilon_1(\omega, t_{\text{pg}}) + \frac{i}{\varepsilon_0\omega} \Delta\sigma_1(\omega, t_{\text{pg}}) \\ &= \frac{\rho_x e^2}{d\mu^* \varepsilon_0} \cdot \frac{f_{1s-2p}}{\frac{E_{\text{res}}^2}{\hbar^2} - \omega^2 - i\omega\Delta} \end{aligned} \quad (4.17)$$

Somit können aus der Anpassung des Modells an die experimentellen Daten gleichzeitig die Dichte der  $1s$ -Exzitonen  $\rho_x$ , die Resonanzfrequenz  $E_{\text{res}}$  und die Linienbreite  $\Delta$  des  $1s$ - $2p$ -Übergangs bestimmt werden.

### 4.5.3 Zeitaufgelöste dielektrische Antwortfunktion der Exzitonen

Die Abbildungen 4.8a-f zeigen die experimentellen Daten der pumpinduzierten Antwort zu drei verschiedenen Verzögerungszeiten  $t_{\text{pg}}$  nach resonanter Injektion von  $1s$ -Exzitonen in eine Monolage WSe<sub>2</sub> bei Raumtemperatur. Obwohl der qualitative spektrale Verlauf bei  $t_{\text{pg}} = 275$  fs und  $t_{\text{pg}} = 1.6$  ps gleich ist zu dem bei einer frühen Pumpverzögerungszeit  $t_{\text{pg}} = 75$  fs, so sind trotzdem zu späteren Zeiten  $t_{\text{pg}}$  die Amplitude von  $\Delta\sigma_1$  und die Stärke der Steigung von  $\Delta\varepsilon_1$  verringert, die Resonanz spektral etwas geschmälert und zusätzlich blauverschoben.



**Abbildung 4.8: Zeitaufgelöste Antwort des intraexzitonschen  $1s$ - $2p$ -Übergangs.** a, c, e, Realteil der pumpinduzierten optischen Leitfähigkeit  $\Delta\sigma_1$  einer WSe<sub>2</sub>-Monolage nach resonanter, selektiver Injektion von  $1s$ -Exzitonen als Funktion der Photonenergie  $\hbar\omega$ , für drei verschiedene Verzögerungszeiten  $t_{pg} = 75$  fs,  $275$  fs,  $1.6$  ps (Pumpfluss  $\Phi = 16 \mu\text{Jcm}^{-2}$ ). b, d, f, Entsprechender Realteil der dielektrischen Antwortfunktion  $\Delta\varepsilon_1$ . Blaue Kugeln: Experimentelle Daten. Schwarz gestrichelte Linie: Zweidimensionales Wannier-Exziton-Modell, gleichzeitig an  $\Delta\sigma_1$  und  $\Delta\varepsilon_1$  angepasst. Die schwarze Schraffur in e und f soll die Abweichung der experimentellen Daten vom Modell hervorheben. Die extrahierten Werte für die Dichte der  $1s$ -Exzitonen  $\rho_x$ , die  $1s$ - $2p$ -Übergangsenergie  $E_{\text{res}}$  und die Linienbreite  $\Delta$  sind in g, h und i gezeigt.

Das theoretische Modell beschreibt für frühe Verzögerungszeiten die beiden Antwortfunktionen nahezu perfekt (siehe Abbildungen 4.8a-d). Hierzu muss für  $t_{pg} = 75$  fs eine Übergangsenergie von  $E_{\text{res}} = 162$  meV und für  $t_{pg} = 275$  fs ein Wert von  $E_{\text{res}} = 179$  meV angenommen werden. Darüber hinaus stimmt die Dichte der  $1s$ -A-Exzitonen bei  $t_{pg} = 75$  fs, die aus dieser Messung extrahiert werden kann, mit der Dichte der absorbierten Photonen des Anregeimpulses in Höhe von  $\rho_a = (2.8 \pm 0.4) \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  überein (siehe hierzu auch Abschnitt 4.3). Wenn die nichtlokale dielektrische Abschirmung vernachlässigt würde, wäre die Oszillatorstärke  $f_{1s-2p}$  um einen Faktor sechs kleiner und die extrahierte Dichte der Exzitonen  $\rho_x$  würde somit unphysikalisch große Werte annehmen. Diese Tatsache bestätigt eine Reihe von Annahmen: Bei der Resonanz handelt es sich um den hier erstmalig direkt beobachteten intraexzitonschen  $1s$ - $2p$ -Übergang einer Monolage WSe<sub>2</sub>. Der

optische Anregeimpuls injiziert ausschließlich  $1s$ -Exzitonen, die alle für den THz-Abtastimpuls zugänglich sind, und die Berücksichtigung der inhomogenen dielektrischen Umgebung ist für die theoretische Beschreibung essentiell.

Wie aus den extrahierten Parametern des Modells ersichtlich wird (siehe Abbildungen 4.8g-i), zeichnet sich auf einer Sub-Pikosekunden-Zeitskala qualitativ eine klare Dynamik des Übergangs ab. So beträgt die Dichte der Exzitonen anfangs  $\rho_x(t_{\text{pg}} = 75 \text{ fs}) = 2.8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , bereits nach 1.6 ps nur mehr  $\rho_x(t_{\text{pg}} = 1.6 \text{ ps}) = 1.0 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . Die spektrale Verjüngung der Resonanz lässt sich durch die extrahierten Parameter ebenfalls in Zahlen ausdrücken. Die Linienbreite  $\Delta$  nimmt von 130 meV ( $t_{\text{pg}} = 75 \text{ fs}$ ) über 105 meV ( $t_{\text{pg}} = 275 \text{ fs}$ ) zu 81 meV ( $t_{\text{pg}} = 1.6 \text{ ps}$ ) ab. Im Gegenzug nimmt die Resonanzfrequenz zu:  $E_{\text{res}}(t_{\text{pg}} = 75 \text{ fs}) = 162 \text{ meV}$ ,  $E_{\text{res}}(t_{\text{pg}} = 275 \text{ fs}) = 179 \text{ meV}$ ,  $E_{\text{res}}(t_{\text{pg}} = 1.6 \text{ ps}) = 187 \text{ meV}$ . Dies lässt sich durch die geringer werdende Exzitondichte erklären. Dadurch nimmt die gegenseitige Coulomb-Abschirmung der Exzitonen ab, deren Bindungsenergie nimmt leicht zu und damit auch die intraexzitonische  $1s$ - $2p$ -Übergangsenergie.

Eine zusätzliche, reproduzierbare Feinstruktur bei einer Verzögerungszeit von  $t_{\text{pg}} = 1.6 \text{ ps}$  in einem spektralen Fenster von 125 meV bis 165 meV (schwarze Schraffur in den Abbildungen 4.8e und f) lässt sich durch das Modell nicht erklären. Dies ist möglicherweise auf die Formation von lokalisierten Exzitonen oder Trionen zurückzuführen, was, analog zum Wasserstoffanion, zu zusätzlichen elektronischen Resonanzen führt [Xia14, Mak13, Ye14, Ber13, Jon13, Lui14]. Die folgende Argumentationskette zeigt, weshalb das dominante spektrale Merkmal in der dielektrischen Antwortfunktion dennoch nicht auf Trionen zurückzuführen ist:

1. Der optische Anregeimpuls ist spektral an die hochenergetische Flanke der Interbandabsorption des  $1s$ -Exzitons angepasst (siehe Abbildung 4.4d). Bei einer berechneten Bindungsenergie der Trionen von etwa 30 meV [Jon13] wird erwartet, dass diese somit nicht direkt durch die optische Anregung generiert werden. Streuprozesse sind nötig, um die Überschussenergie abzubauen. Diese Prozesse laufen jedoch nur bei tiefen Temperaturen effizient ab, was hier nicht der Fall ist und zum zweiten Argument führt.
2. Die Experimente werden bei Raumtemperatur durchgeführt, wohingegen alle andere Studien zu Trionen bei tiefen Temperaturen stattfanden [Jon13, Wan15b, Sri15]. Hierbei wird auch festgestellt, dass bei Temperaturen oberhalb von 200 K die Photolumineszenz, die auf Trionen zurückzuführen ist, aufgrund deren thermischer Dissoziation verschwindet [Wan14].
3. Die Dichte der Hintergrund-Dotierung der verwendeten WSe<sub>2</sub>-Probe ist relativ gering. Nach [Fan13] wird erwartet, dass diese unter einem Wert im Bereich von  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  liegt. Dies ist mehr als eine Größenordnung kleiner als die Dichte der optisch injizierten, neutralen Exzitonen.

Selbst bei tiefen Temperaturen könnte sich aus rechnerischen Gründen nur ein kleiner Teil der Exzitonen zu Trionen binden.

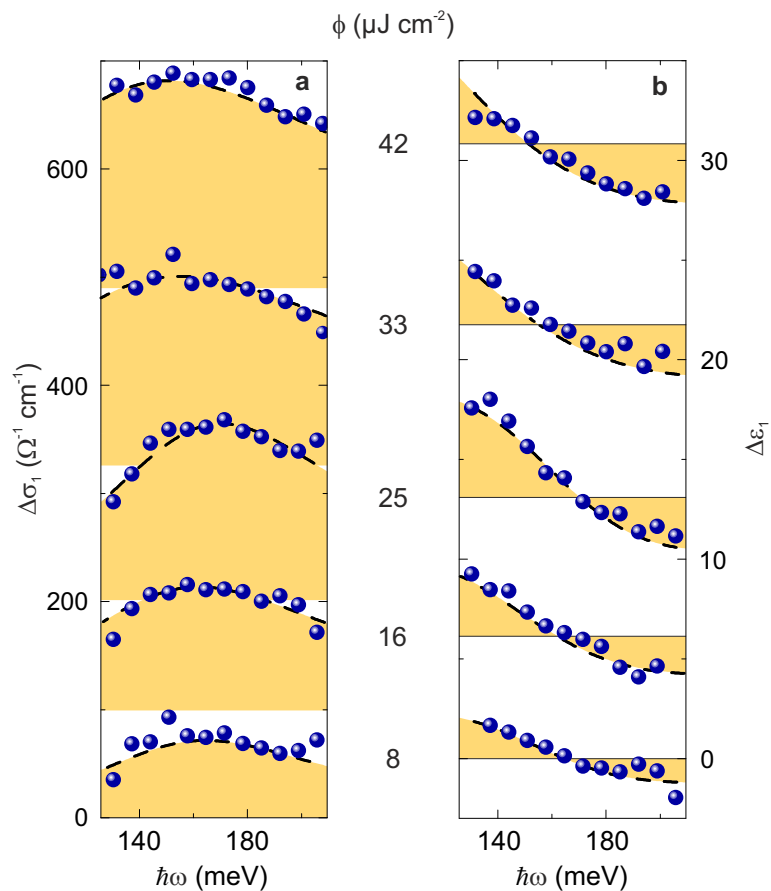
4. Die spektrale Antwort der optisch angeregten Monolage kann quantitativ durch den  $1s$ - $2p$ -Übergang neutraler Exzitonen sehr gut reproduziert werden. Die Tatsache, dass das Modell gleichzeitig sowohl  $\Delta\sigma_1$  als auch  $\Delta\varepsilon_1$  reproduzieren muss, setzt sehr hohe Maßstäbe an dieses. Außerdem wird erwartet, dass die von den Trionen verursachte Feinstruktur komplexere Formen aufweist, ähnlich dem Wasserstoffanion. Die in den Abbildungen 4.8e und f auftretende, zusätzliche Signatur könnte ein erster Hinweis auf Trionen sein, jedoch ist das spektrale Gewicht zu gering, um Schlüsse über deren Struktur oder Dynamik ziehen zu können.

In einem nächsten Schritt wird nun die Abhängigkeit der dielektrischen Antwort vom Pumpfluss  $\Phi$  und somit von der Dichte der injizierten  $1s$ -Exzitonen untersucht, um deren Zusammenhang zu bestimmen.

#### 4.5.4 Pumpflussabhängigkeit der dielektrischen Antwortfunktion

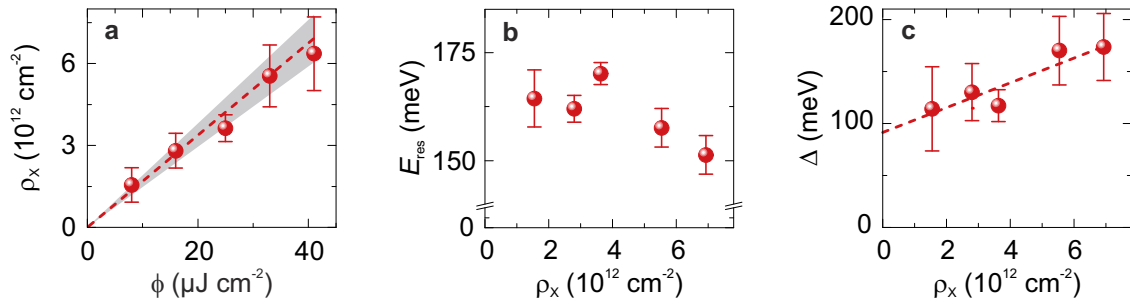
Abbildung 4.9 zeigt die experimentell bestimmte dielektrische Antwortfunktion für fünf verschiedene Pumpflüsse  $\Phi$  bei einer konstanten Pumpverzögerungszeit  $t_{pg} = 75$  fs. Hier zeigt sich, für alle Pumpflüsse  $\Phi$ , eindeutig die intraexzitonische  $1s$ - $2p$ -Signatur anhand des Maximums in  $\Delta\sigma_1$  und des korrespondierenden dispersiven Verlaufs mit Nulldurchgang in  $\Delta\varepsilon_1$ . Das angepasste Wannier-Exziton-Modell reproduziert die gezeigten Datensätze nahezu perfekt. Die extrahierten Parameter sind in Abbildung 4.10 zusammengefasst. Die Dichte der Exzitonen  $\rho_x$  (Abbildung 4.10a, rote Kugeln) stimmt perfekt mit der Dichte der absorbierten Photonen des optischen Anregeimpulses (gestrichelte Linie) überein und zeigt keinerlei Anzeichen einer Sättigung. Mit zunehmender Exzitondichte kommt es zu einer leichten spektralen Rotverschiebung der Übergangsenergie  $E_{res}$  (Abbildung 4.10b) und einer starken Zunahme der Linienbreite  $\Delta$  von 120 meV auf 180 meV (Abbildung 4.10c). Dies kann als Folge einer dichtegetriebenen Renormierung verstanden werden. Dennoch ist die experimentell maximal erreichte Exzitondichte mit  $\rho_x = 6.4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  immer noch etwa eine Größenordnung unterhalb der Mott-Dichte, die unter Annahme einer dichtesten Kugelpackung berechnet wird.

Der genannte Abstand zur Mott-Dichte ist für den räumlich ausgedehnteren  $2p$ -Zustand nicht mehr gültig. Hier kommt es bei den vorherrschenden Anregungsdichten und einem Bohrradius von etwa 3 nm zu einem erheblichen Überlapp benachbarter Exzitonen. Somit könnte Exziton-Exziton-Streuung den  $2p$ -Zustand effizient beeinflussen. Dies spiegelt sich auch in der Linienbreite  $\Delta$  wieder, welche mit geringer werdender Exzitondichte  $\rho_x$  abnimmt (Abbildung 4.10c).



**Abbildung 4.9: Pumpflussabhängigkeit der dielektrischen Antwort einer WSe<sub>2</sub>-Monolage.** **a**, Realteil der pumpinduzierten Änderung der optischen Leitfähigkeit  $\Delta\sigma_1$  als Funktion der Photonenergie nach resonanter Injektion von  $1s$ -Exzitonen für fünf verschiedene Pumpflüsse  $\Phi$ . Die Verzögerungszeit  $t_{\text{pg}} = 75$  fs ist konstant. **b**, Entsprechender Realteil der dielektrischen Antwortfunktion  $\Delta\varepsilon_1$ . Blaue Kugeln: Experimentelle Daten. Schwarz gestrichelte Linie: Zweidimensionales Wannier-Exziton-Modell, gleichzeitig angepasst an  $\Delta\sigma_1$  und  $\Delta\varepsilon_1$ . Die extrahierten Werte für die  $1s$ -Exzitondichte  $\rho_x$ , die Übergangsenergie  $E_{\text{res}}$  und die Linienbreite  $\Delta$  sind in Abbildung 4.10 gezeigt. Die Spektren bei den verschiedenen Pumpflüssen sind für eine klarere Darstellung in vertikaler Richtung verschoben.

Eine lineare Extrapolation der bei  $t_{\text{pg}} = 75$  fs gemessenen Daten hin zu verschwindender Exzitondichte liefert eine intrinsische Linienbreite der Resonanz von 90 meV. Unter der Annahme einer spektralen Verbreiterung des  $1s$ -Zustandes in Höhe von 45 meV (siehe Abbildung 4.4d) und einem ähnlichen Wert für den  $2p$ -Zustand, könnte dieses experimentelle Erkenntnis erklärt werden. Da der  $2p$ -Zustand der Exzitonen mit  $1s$ -Zuständen bei großen Schwerpunktsimpulsen energetisch entartet ist (siehe Abbildung 4.4a), existiert ein großer Phasenraum für Streuung der



**Abbildung 4.10: Dichteabhängige Renormierung des intraexzitonischen Übergangs.** **a**,  $1s$ -Exzitondichte  $\rho_x$  als Funktion des Pumpflusses  $\Phi$ . Rote Kugeln: Extrahierte Werte, aus der Anpassung des zweidimensionalen Wannier-Exziton-Modells an die Antwortfunktion bei einer Verzögerungszeit von  $t_{\text{pg}} = 75$  fs (siehe Abbildung 4.9). Gestrichelte Linie: Dichte der absorbierten Photonen des optischen Anregeimpulses, berechnet aus dem Pumpfluss, der gemessenen Absorptivität der Monolage und dem Spektrum der Anregeimpulse (siehe Abschnitt 4.3 und Abbildung 4.4d). Die graue Fläche berücksichtigt die experimentelle Unsicherheit. **b**, Resonanzfrequenz  $E_{\text{res}}$  und **c**, Linienbreite  $\Delta$  als Funktion der Exzitondichte  $\rho_x$ . Rote Kugeln: Extrahierte Werte, aus der Anpassung des zweidimensionalen Wannier-Exziton-Modells an die Antwortfunktion (siehe Abbildung 4.9). Rot gestrichelte Linie in **c**: Lineare Ausgleichsgerade an die Datenpunkte. Die angegebenen Fehlerbalken repräsentieren ein Konfidenzintervall von 95%.

$2p$ -Exzitonen. Deshalb kann angenommen werden, dass der  $2p$ -Zustand stärker verbreitert ist als der  $1s$ -Zustand. Der Phononstreuung kommt bei der spektralen Verbreiterung des  $2p$ -Zustandes der Exzitonen noch eine Schlüsselrolle zu, wie weiterführend in Abschnitt 4.6.2 zu lesen ist.

## 4.6 Ultraschnelle Dynamik der Exzitonen

Um detaillierte Einblicke in die sich abzeichnenden dynamischen Prozesse zu gewinnen, wird nun die Entwicklung der Exzitondichte als Funktion der Pumpverzögerungszeit  $t_{\text{pg}}$  systematisch untersucht. Hierfür muss nicht für jeden Verzögerungszeitpunkt  $t_{\text{pg}}$  die gesamte Antwortfunktion spektral aufgelöst werden. Es reicht aus, die Amplitude  $\Delta E_{\text{max}}$  des Maximums der pumpinduzierten Änderung (roter Pfeil in Abbildung 4.6a) als Funktion von  $t_{\text{pg}}$  aufzuzeichnen. Für einen nahezu bandbreitebegrenzten Abtastimpuls im mittleren Infrarot, wie im gegenwärtigen Anrege-Abtast-Experiment der Fall, lässt sich zeigen, dass der Betrag von  $\Delta E_{\text{max}}$  proportional zur spektral integrierten Antwortfunktion des Systems ist [Kim12, Por14b]. Dies wird im Folgenden detailliert hergeleitet.

### 4.6.1 Spektral integrierte dielektrische Antwortfunktion

Die komplexwertige, pumpinduzierte Änderung  $\Delta E(\omega, t_{\text{pg}})$  als Funktion der Frequenz  $\omega$  und der Verzögerungszeit  $t_{\text{pg}}$  kann durch eine Fourier-Transformation aus den Daten in der Zeitdomäne berechnet werden. Mathematisch lässt sich  $\Delta E(\omega, t_{\text{pg}})$  als Produkt einer reellwertigen Amplitude  $\Delta S(\omega)$  und einer Exponentialfunktion beschreiben, welche die Phase  $\varphi(\omega)$  enthält:

$$\Delta E(\omega, t_{\text{pg}}) = \Delta S(\omega) \cdot e^{-i\varphi(\omega)} \quad (4.18)$$

Mittels Fourier-Transformation lässt sich  $\Delta E(\omega, t_{\text{pg}})$  zurück in die Zeitdomäne transferieren:

$$\Delta E(t_{\text{eos}}, t_{\text{pg}}) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta S(\omega) e^{-i\varphi(\omega)} \cdot e^{i\omega t_{\text{eos}}} d\omega \quad (4.19)$$

Für einen nahezu bandbreitebegrenzten Abtastimpuls ist die Frequenzabhängigkeit der Phase  $\varphi(\omega)$  linear:

$$\varphi(\omega) = \varphi_0 + t_0 \cdot \omega \quad (4.20)$$

Hierbei repräsentiert  $t_0$  das Maximum von  $\Delta E(t_{\text{eos}}, t_{\text{pg}})$  in der Zeitdomäne. Somit lässt sich die pumpinduzierte Änderung ausdrücken als:

$$\Delta E(t_{\text{eos}}, t_{\text{pg}}) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta S(\omega) e^{-i(\varphi_0 - \omega t_0 + \omega t_{\text{eos}})} d\omega \quad (4.21)$$

Das Maximum des Betrags von  $\Delta E(t_{\text{eos}}, t_{\text{pg}})$  ist bei  $t_{\text{eos}} = t_0$  erreicht, womit sich Gleichung (4.21) umformen lässt zu:

$$\Delta E_{\text{max}}(t_{\text{pg}}) := \Delta E(t_{\text{eos}} = t_0, t_{\text{pg}}) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta S(\omega) d\omega \quad (4.22)$$

In Worten ausgedrückt ist die maximale Amplitude der pumpinduzierten Änderung  $\Delta E_{\text{max}}$  proportional zur spektral integrierten Antwort des Systems. Die Änderung in der Transmission zu frühen Verzögerungszeiten  $t_{\text{pg}}$  wird ausschließlich vom intraexzitonischen  $1s$ - $2p$ -Übergang verursacht, wie der Abbildung 4.8 entnommen werden kann. Deshalb kann  $\Delta E_{\text{max}}$  direkt der spektral integrierten dielektrischen Antwortfunktion  $\int \Delta \varepsilon(\omega, t_{\text{pg}}) d\omega$  zugeordnet werden. Letztere ist wiederum proportional zur Dichte  $\rho_x$  der  $1s$ -Exzitonen, womit gesamt gilt:

$$\Delta E_{\text{max}}(t_{\text{pg}}) \propto \rho_x(t_{\text{pg}}) \quad (4.23)$$



Anstatt den vollen zweidimensionalen Datensatz der Antwortfunktion der Monolage in Abhängigkeit von  $t_{\text{eos}}$  und  $t_{\text{pg}}$  zu bestimmen, kann die Zeitdynamik der  $1s$ -Exzitondichte  $\rho_x$  aus einer eindimensionalen Aufnahme von  $\Delta E_{\text{max}}$  als Funktion der Pumpverzögerungszeit  $t_{\text{pg}}$  abgeleitet werden. Dies ist in Abbildung 4.11 für fünf verschiedene Pumpflüsse  $\Phi$  gezeigt.

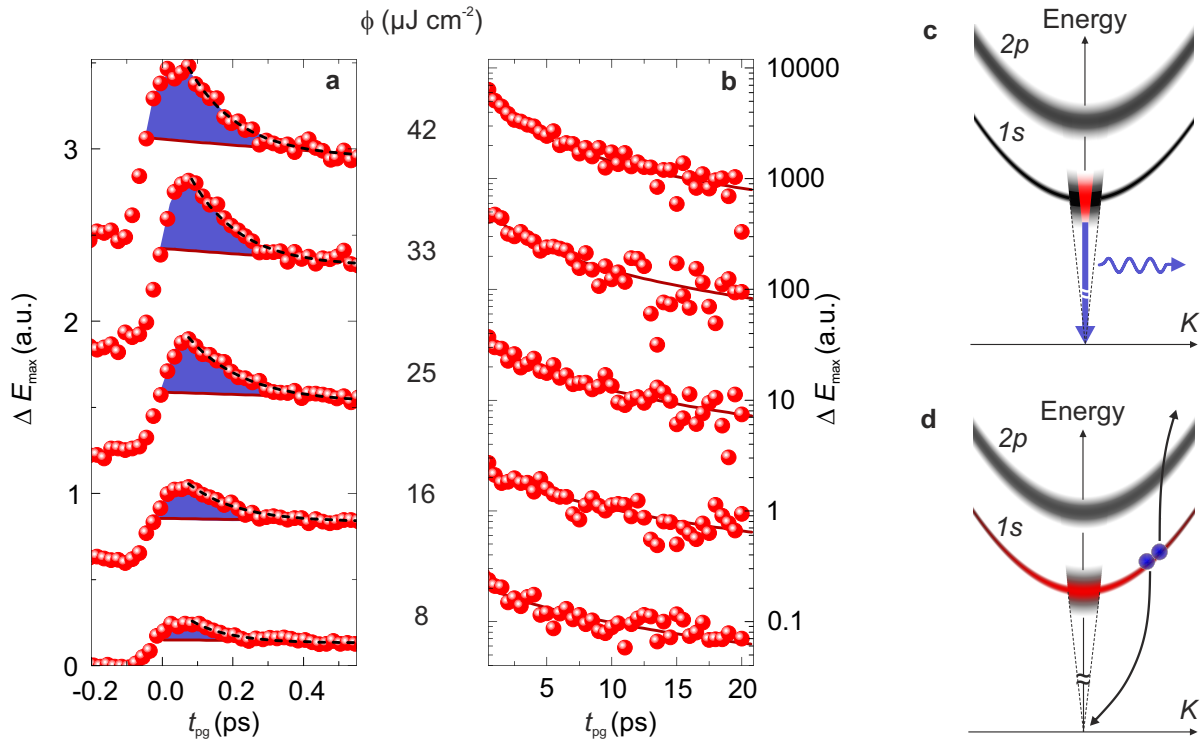
#### 4.6.2 Experimentell beobachtete Zeitdynamik

Pumpflussunabhängig zeigt sich ein rascher Anstieg von  $\rho_x$  innerhalb der zeitlichen Dauer des optischen Pumpimpulses von etwa 90 fs, welcher resonant und selektiv  $1s$ -Exzitonen in die Monolage injiziert. Der sich anschließende Zerfall kann in zwei, sich deutlich voneinander unterscheidende Schritte unterteilt werden: Einer anfänglichen Dynamik auf einer Sub-Pikosekunden-Zeitskala (Abbildung 4.11a, blaue Fläche) schließt sich ein nichtexponentieller Zerfall (Abbildung 4.11b) an, der für spätere Pumpverzögerungszeiten  $t_{\text{pg}} > 0.3$  ps dominiert. Letztere Zerfalldynamik lässt sich sehr gut durch eine bimolekulare Ratengleichung

$$\frac{\partial \rho_x}{\partial t} = -(\gamma/2)\rho_x^2 \quad (4.24)$$

beschreiben (Abbildungen 4.11a und b, rot durchgezogene Linie), wobei für alle verschiedenen Pumpflüsse dieselbe Zerfallskonstante  $\gamma = 0.13 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  extrahiert werden kann. Dieser Wert ist vergleichbar mit den Ergebnissen, die mittels interbandspektroskopischer Untersuchungen anderer TMDCs gewonnen wurden [Kum14]. Dieser bimolekulare Zerfall ist charakteristisch für nichtstrahlende Auger-Rekombination. Deren Effizienz ist durch die reduzierte Dimensionalität und die schwache dielektrische Abschirmung stark erhöht [Kum14]. Wenn man den bimolekularen Zerfall (Abbildungen 4.11a und b, rot durchgezogene Linie) von der Gesamtdichte der Exzitonen abzieht, so ergibt sich zu frühen Verzögerungszeiten eine Teilmenge von Exzitonen (Abbildung 4.11a, blaue Fläche), die exponentiell mit einer Zeitkonstante von  $\tau = 150$  fs zerfällt.

Ultraschnelles Einfangen von Exzitonen oder Streuung kann die extrem schnelle Dynamik nicht verursachen, da diese Effekte die Dichte  $\rho_x$  der Exzitonen nicht ändern würden. Ebenso kann eine ultraschnelle, nichtstrahlende Rekombination von Exzitonen als mikroskopische Ursache ausgeschlossen werden. Dies würde alle Exzitonen betreffen und bis zu deren vollständigen Anihilation andauern, was hier nicht der Fall ist. Da das Verhältnis von schneller und langsamer Dynamik auf allen untersuchten Probenpositionen gleich ist, kann des Weiteren eine mögliche räumliche Inhomogenität der Monolage als Grund verneint werden. Im Gegensatz dazu wurde jedoch für TMDC-Monolagen eine starke, inhärente Inhomogenität des Impulsraums vorhergesagt [Wan15b]:



**Abbildung 4.11: Ultraschnelle Dynamik der Exzitondichte in einer Monolage WSe<sub>2</sub>.** **a**, Das Maximum der pumpinduzierten Änderung  $\Delta E_{\max}$  bei einer konstanten Verzögerungszeit  $t_{\text{eos}} = 12 \text{ fs}$  ist proportional zur Dichte  $\rho_x$  der  $1s$ -Exzitonen.  $\Delta E_{\max}$  ist als Funktion der Pumpverzögerungszeit  $t_{pg} < 0.55 \text{ ps}$  für fünf verschieden große Pumpflüsse  $\Phi$  gezeigt. Die Kurven für die verschiedenen Pumpflüsse  $\Phi$  sind einer klareren Darstellung wegen in vertikaler Richtung verschoben. Rote Kugeln: Experimentelle Daten. Rot durchgezogene Linie: Modell für bimolekularen Zerfall ( $\gamma = 0.13 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ). Blaue Fläche: Teilmenge der  $1s$ -Exzitonen, die eine exponentielle Zerfallsdynamik ( $\tau = 150 \text{ fs}$ ) aufweisen. **b**, Semilogarithmische Darstellung von  $\Delta E_{\max}$ , wie in **a**, nur für Pumpverzögerungszeiten  $t_{pg} > 0.55 \text{ ps}$ . **c**, Schematische Darstellung der ultraschnellen strahlenden Interbandrekombination (blauer Pfeil) von optisch hellen  $1s$ -Exzitonen (rote Fläche) mit verschwindenden Schwerpunktsimpulsen  $K \approx 0$ , die sich innerhalb des Lichtkegels (schwarz gestrichelte Linie) befinden. **d**, Nichtstrahlende Exziton-Annihilation via Auger-Rekombination (schwarze Pfeile) der optisch dunklen Exzitonen (blaue Kugeln) mit großen Schwerpunktsimpulsen  $K$ .

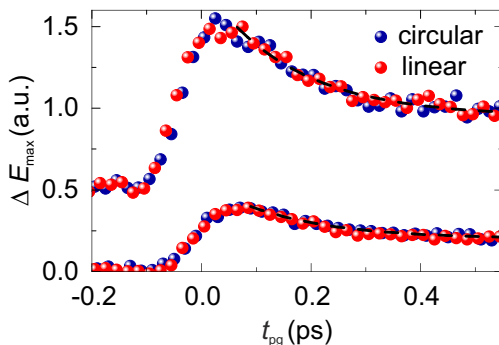
Exzitonen mit beinahe verschwindenden Schwerpunktsimpulsen  $K$  können sehr effizient an Licht koppeln, während Zustände mit großen Impulsen  $K$  optisch dunkel sind. Es wird angenommen, dass das Interbanddipolmoment in TMDC-Monolagen so groß ist, dass hier die strahlende Rekombination schneller abläuft als jeder andere nichtstrahlende Zerfall – im Gegensatz zur Situation in konventionellen anorganischen Halbleitern wie beispielsweise GaAs, bei dem die strahlende Rekombination mindestens zwei Größenordnungen langsamer abläuft. Die extrahierte Zeitkonstante

$\tau$  ist vergleichbar mit dem für den strahlenden Zerfall von Exzitonen in MoS<sub>2</sub> berechneten Wert [Wan15b]. Außerdem wird diese Hypothese durch eine systematische Variation der Pumpwellenlänge (siehe Abschnitt 4.7) und eine detaillierte Analyse der  $1s$ - $2p$ -Linienbreite  $\Delta$  als Funktion der Pumpverzögerungszeit  $t_{pg}$  bestätigt (siehe Abschnitt 4.7).

### Polarisationsabhängigkeit der Zerfalldynamik

Bei der bisher gezeigten Dynamik der Exzitondichte werden durch einen linear polarisierten Anregimpuls Exzitonen gleichermaßen am K- und am K'-Punkt der Brillouin-Zone injiziert [Jon13, Xu14]. In einem nächsten intuitiven Schritt soll dies mit dem Fall zirkularer Polarisation verglichen werden, wodurch selektiv ein Ort des Impulsraums besetzt wird. Wie Abbildung 4.12 zu entnehmen ist, stimmen beide Dynamiken beinahe exakt überein. Beide Datensätze zeigen einen anfänglichen exponentiellen Zerfall mit einer Zeitkonstante von  $\tau = 150$  fs, gefolgt von einer deutlich langlebigeren Komponente. An dieser Stelle sei angemerkt, dass der linear polarisierte THz-Abtastimpuls weder spin- noch valley-selektiv ist und alle Exzitonen mit beliebigen Schwerpunktsimpulsen  $K$  abtastet. Somit wäre eine (teilweise) Valley-Depolarisation, hervorgerufen durch Elektron-Loch-Wechselwirkung [Yu14], nur dann sichtbar, wenn dadurch die Dichte der Exzitonen direkt beeinflusst werden würde.

Es werden hier zwei Extremfälle untersucht: Eine drastische Imbalance bei der Besetzung beider Bandextrema am K- beziehungsweise K'-Punkt der Brillouin-Zone im Falle zirkularer Polarisation und eine gleichmäßige, anfänglich kohärente Besetzung bei linearer Polarisation. Die Tatsache, dass in der experimentell beobachteten Zeitdynamik für beide Szenarien keinerlei Unterschied erkennbar ist, lässt schließen, dass die Valley-Depolarisation in keinem Fall der Grund für den schnellen anfänglichen Zerfall sein kann. Darüber hinaus zeigt sich in der Dynamik von  $\Delta E_{\max}$  eine langlebiger Komponente mit einem charakteristischen bimolekularen Zerfall - sowohl für eine lineare, als auch für eine zirkulare Polarisation des optischen Anregimpulses. Dies lässt fol-

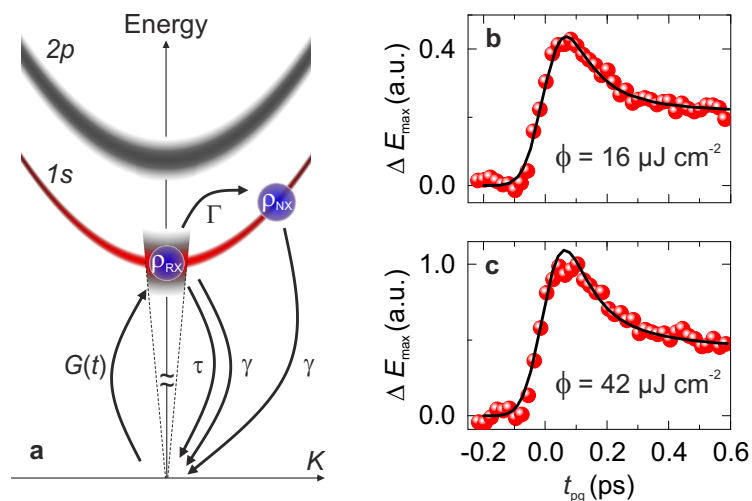


**Abbildung 4.12: Ultraschnelle Dynamik der Exzitondichte für lineare und zirkulare Polarisation des Anregimpulses.**  $\Delta E_{\max}$  als Funktion der Pumpverzögerungszeit  $t_{pg}$  für zwei verschiedene Pumpflüsse  $\Phi = 16 \mu\text{Jcm}^{-2}$  (untere Kurven) und  $\Phi = 41 \mu\text{Jcm}^{-2}$  (obere Kurven, vertikaler Versatz für bessere Sichtbarkeit). Blaue (rote) Kugeln: Gemessene Daten für zirkulare (lineare) Polarisation des Anregimpulses. Schwarze Kurve: Exponentieller Zerfall, wie in Abbildung 4.11a beschrieben.

gern, dass die beobachtete Dynamik nicht von einer vorherrschenden Valley-Polarisation, sondern ausschließlich von der Exzitondichte abhängt. Um eine ganzheitliche, quantitative Beschreibung vornehmen zu können, wird im Folgenden ein mikroskopisches Ratengleichungsmodell entwickelt, das alle relevanten Generations- und Zerfallsmechanismen der 1s-Exzitonen berücksichtigt. Dadurch lassen sich auch Aussagen über den bislang unbekanntem Mechanismus machen, der die Konversion von optisch hellen Exzitonen in optisch dunkle beschreibt.

### 4.6.3 Mikroskopisches Ratengleichungsmodell

Es wird zwischen zwei Teilmengen der 1s-Exzitonen unterschieden, den optisch hellen innerhalb des Lichtkegels und den optisch dunklen mit großen Schwerpunktsimpulsen  $K$ , wie es in Abbildung 4.13a skizziert ist. Die Dichte der optisch hellen Exzitonen, die strahlend zerfallen können, wird mit  $\rho_{RX}$  bezeichnet, während die optisch dunklen Zustände eine Teilchendichte  $\rho_{NX}$  besit-



**Abbildung 4.13: Ratengleichungsmodell.** a, Schematische Darstellung der Dispersionsrelation des Exzitons und Separation der Exzitonen in eine Teilmenge optisch heller 1s-Zustände (Dichte  $\rho_{RX}$ ) mit kleinen Impulsen  $K$  innerhalb des Lichtkegels (schwarz gestrichelte Linie) und nichtstrahlender, optisch dunkler Zustände (Dichte  $\rho_{NX}$ ) mit großen Impulsen  $K$ .  $G(t)$  beschreibt die Generationsrate durch den pumpinduzierten Interbandübergang,  $\tau$  ist die Zeitkonstante für die strahlende Rekombination.  $\Gamma$  kennzeichnet die Rate für Intradbandstreuung von 1s-Exzitonen via Exziton-Phonon-Wechselwirkung und  $\gamma$  ist die Rate der Exziton-Annihilation, verursacht durch den nichtstrahlenden Auger-Zerfall. b,  $\Delta E_{\max}$  als Funktion der Pumpverzögerungszeit  $t_{pg}$  für einen Pumpfluss  $\Phi = 16 \mu\text{J cm}^{-2}$ . Rote Kugeln: Experimentelle Daten, schwarze Linie: Ratengleichungsmodell mit  $\tau = 150 \text{ fs}$ ,  $\gamma = 0.13 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $\Gamma = 3.7 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ . c, Entsprechende Daten für einen Pumpfluss  $\Phi = 42 \mu\text{J cm}^{-2}$  bei ansonsten gleichen Parametern für das Ratengleichungsmodell.

zen. Es sei angemerkt, dass auch die Exzitonen innerhalb des Lichtkegels optisch dunkel sein können, wenn strahlende Rekombination beispielsweise aufgrund von optischen Auswahlregeln bezüglich des Spins verboten ist. Diese Zustände werden im Modell in der Dichte  $\rho_{\text{NX}}$  berücksichtigt. Optisch helle Exzitonen werden durch den Anregeimpuls zunächst resonant bei  $K = 0$  erzeugt und zerfallen anschließend entweder strahlend oder durch Auger-Rekombination. Andererseits kann deren Dichte auch durch Phononstreuung in dunkle Zustände verringert werden. Alle vier Mechanismen, die  $\rho_{\text{RX}}$  betreffen, sind in Abbildung 4.13a skizziert und werden durch folgende Differentialgleichung beschrieben:

$$\frac{d\rho_{\text{RX}}}{dt} = G(t) - \frac{1}{\tau}\rho_{\text{RX}} - \frac{1}{2}\gamma(\rho_{\text{RX}} + \rho_{\text{NX}})^2 - \Gamma\rho_{\text{RX}} \quad (4.25)$$

Dabei beschreibt die zeitabhängige Funktion  $G(t)$  die Generation der Exzitonen durch den optischen Anregeimpuls,  $\tau$  die Zeitkonstante des strahlenden Zerfalls,  $\gamma$  die Zerfallskonstante der nichtstrahlenden Auger-Rekombination und  $\Gamma$  die Rate der Phononstreuung. Im Gegensatz dazu werden die optisch dunklen Zustände durch Impulsstreuung, von optisch hellen Zuständen ausgehend, besetzt und zerfallen durch Auger-Rekombination. Die entsprechende Ratengleichung lautet:

$$\frac{d\rho_{\text{NX}}}{dt} = \Gamma\rho_{\text{RX}} - \frac{1}{2}\gamma(\rho_{\text{RX}} + \rho_{\text{NX}})^2 \quad (4.26)$$

Die Gesamtdichte der  $1s$ -Exzitonen, die durch die Analyse des THz-Abtastimpulses zugänglich ist, ist die Summe optisch heller und dunkler Exzitonen:

$$\rho_{\text{x}} = \rho_{\text{RX}} + \rho_{\text{NX}} \quad (4.27)$$

Indem an die experimentell gemessene Zeitdynamik  $\rho_{\text{x}}(t_{\text{pg}})$  die numerische Lösung der gekoppelten Differentialgleichungen angepasst wird, kann die Phononstreurate  $\Gamma$  als freier Parameter bestimmt werden.  $\tau = 150$  fs und  $\gamma = 0.13 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  können bereits aus der abschnittswisen Auswertung von  $\Delta E_{\text{max}}$  (Abbildung 4.11) extrahiert und, neben der Dauer des Anregeimpulses von 90 fs, als bekannt angenommen werden. Wie in den Abbildungen 4.13b und c zu sehen ist, lässt sich die zeitliche Entwicklung der  $1s$ -Exzitondichte (rote Kugeln) sehr gut durch das Ratengleichungsmodell (schwarz durchgezogene Linie) beschreiben. Hierbei kann eine pumpflussunabhängige Phononstreurate  $\Gamma = 3.7 \text{ ps}^{-1}$  extrahiert werden. Dieser so erhaltene Wert lässt sich auf elegante Weise mit kürzlich gemessenen Werten für die Exziton-Beweglichkeit  $\mu$  in  $\text{WSe}_2$

vergleichen [Cui14]. Im Rahmen eines ballistischen Modells gilt für die Exziton-Beweglichkeit:

$$\mu = \frac{e}{\Gamma M^*} \quad (4.28)$$

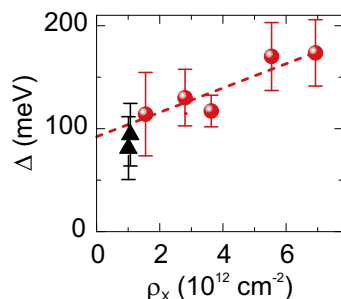
Hierbei beschreibt  $M^* = 0.67m_0$  die effektive Exzitonmasse [Wan15a]. Für eine Phononstreurate  $\Gamma = 3.7 \text{ ps}^{-1}$  ergibt sich bei Raumtemperatur eine Beweglichkeit von  $\mu = 700 \text{ cm}(\text{Vs})^{-1}$ , was gut mit dem Literaturwert von  $\mu = 600 \text{ cm}(\text{Vs})^{-1}$  übereinstimmt [Cui14].

Mithilfe dieses mikroskopischen Modells lässt sich auch eine Obergrenze für die Quantenausbeute bei resonanter Injektion abschätzen. Hierfür muss der zeitintegrierte Wert von  $\rho_{\text{RX}}$  mit der Dichte aller injizierten Exzitonen verglichen werden. Unter der Annahme, dass alle optisch hellen Exzitonen innerhalb des Lichtkegels strahlend rekombinieren, erhält man eine maximale Quantenausbeute von 10%. Bei nichtresonanter Anregung deutlich oberhalb der fundamentalen Bandlücke sollte sich hierfür ein kleinerer Wert ergeben, da hier zusätzliche Prozesse zu Verlusten bei der Exzitonpopulation führen können. Für Exzitondichten, die geringer sind als in der gegenwärtigen Studie, werden nichtstrahlende Zerfallskanäle, wie das Einfangen an Störstellen oder Oberflächenzuständen des Substrats, dominanter als die Auger-Rekombination. Dies kann zu einer drastisch erhöhten Photolumineszenz-Ausbeute führen, wie es in freistehenden TMDCs beobachtet wurde [Mak10]. Diese extrinsischen Effekte können im Rahmen dieses Modells jedoch nicht berücksichtigt werden.

### Experimenteller Hinweis für Intradbandstreuung

Eine weitere Bestätigung für das entwickelte mikroskopische Modell und die Rolle der Phonon-Streuung findet sich bei einer genauen Analyse der Zeitdynamik der  $1s$ - $2p$ -Linienbreite  $\Delta$ .

Wie bereits in Abschnitt 4.5.4 festgestellt und erläutert, zeigt sich hier eine dichteinduzierte Zunahme, wobei ein intrinsischer Wert von etwa 90 meV extrahiert werden kann (Abbildung 4.14). Zu etwa gleichen Teilen tragen hier jeweils die spektralen Verbreiterungen des  $1s$ - und des  $2p$ -



**Abbildung 4.14: Dynamik der  $1s$ - $2p$ -Linienbreite.** Linienbreite  $\Delta$  als Funktion der Exzitondichte  $\rho_x$ . Rote Kugeln: Extrahierte Werte, aus der Anpassung des zweidimensionalen Wannier-Exziton-Modells an die Antwortfunktionen für  $t_{\text{pg}} = 75 \text{ fs}$  (Abbildung 4.9). Schwarze Dreiecke: Werte für die Linienbreite bei Pumpverzögerungszeiten  $t_{\text{pg}} = 0.8 \text{ ps}$  und  $1.6 \text{ ps}$ . Rot gestrichelte Linie: Lineare Ausgleichsgerade an die Datenpunkte für  $t_{\text{pg}} = 75 \text{ fs}$ .

Zustandes bei. Unter Berücksichtigung der ultraschnellen strahlenden Rekombination der optisch hellen Exzitonen lässt sich eine Verbreiterung des  $1s$ -Zustands von etwa 9 meV errechnen. Um diesen Wert sollte sich  $\Delta$  vergrößern, jedoch nur für optisch helle Exzitonen mit  $K \approx 0$ . Obwohl die Linienbreite  $\Delta$  stets von der Breite des  $2p$ -Zustands dominiert wird, ist die Linienbreite eines Ensembles optisch heller Exzitonen zu einer frühen Verzögerungszeit  $t_{pg} = 75$  fs (Abbildung 4.14, rote Kugeln) tendenziell etwas größer als zu späteren Zeiten  $t_{pg} = 0.8$  ps und 1.6 ps (Abbildung 4.14, schwarze Dreiecke), wenn die Exzitonen größtenteils optisch dunkle Zustände besetzen und nicht mehr ultraschnell strahlend zerfallen können.

Die Ergebnisse der untersuchten Zeitdynamik nochmals zusammengefasst: Der optische Anregimpuls injiziert resonant  $1s$ -Exzitonen mit  $K \approx 0$ . Diese können anschließend auf einer extrem kurzen Zeitskala von lediglich 150 fs strahlend rekombinieren oder via Streuung an Phononen oder Hintergrund-Ladungsträgern zu optisch dunklen Zuständen außerhalb des Lichtkegels gelangen. Diese Zustände mit großen Schwerpunktsimpulsen  $K$  können durch den THz-Impuls abgetastet werden, deren strahlende Annihilation ist jedoch geblockt und somit verbleibt Auger-Rekombination als der schnellste Zerfallskanal.

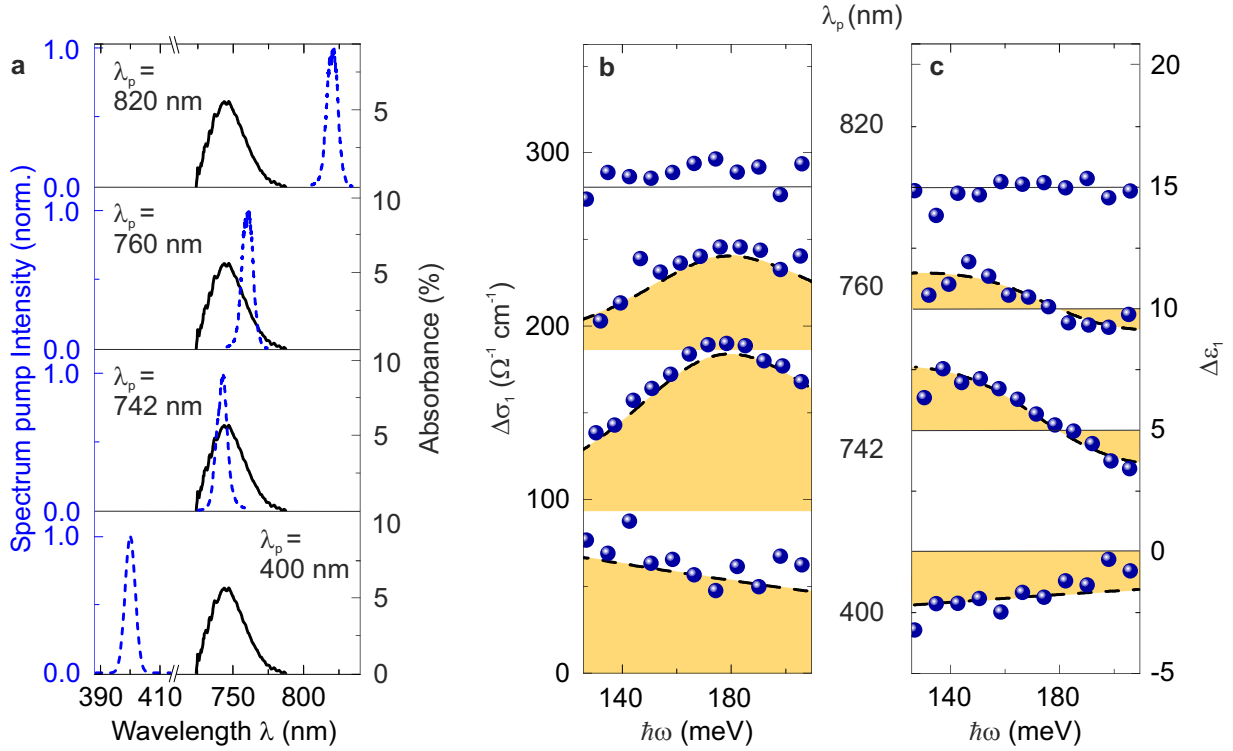
## 4.7 Pumpwellenlängenabhängigkeit der Mittelinfrarot-Antwort und der Zeitdynamik

Bei allen bisher gezeigten Messungen an einer Monolage WSe<sub>2</sub> wurde der optische Anregimpuls spektral an die Absorption des  $1s$ -Exzitons angepasst, um diese ausschließlich und resonant zu injizieren. Nun sollen die bisherigen Behauptungen bezüglich der Zuordnung der Signatur in der dielektrischen Antwortfunktion zum intraexzitonischen  $1s$ - $2p$ -Übergang und der zeitlichen Dynamik der Exzitonen verifiziert werden. Dies erfolgt durch eine systematische Variation der Wellenlänge  $\lambda_p$  der optischen Anregung bei ansonsten gleichen experimentellen Rahmenbedingungen. Hierfür wird die Monolage, zusätzlich zur resonanten Injektion, einmal energetisch deutlich oberhalb und einmal deutlich unterhalb der Bandlücke optisch angeregt.

### Dielektrische Antwortfunktion

Abbildung 4.15 fasst die Antwortfunktion der Monolage WSe<sub>2</sub> zusammen, die mit optischen Impulsen verschiedener Wellenlängen angeregt wird. Alle gezeigten Daten wurden bei Raumtemperatur aufgenommen.

Bei nichtresonanter optischer Anregung der WSe<sub>2</sub>-Monolage deutlich oberhalb der Bandlücke



**Abbildung 4.15: Antwortfunktion einer Monolage WSe<sub>2</sub> bei optischer Anregung bei verschiedenen Wellenlängen  $\lambda_p$ .** **a**, Pumpspektrum (blau gestrichelte Linie) und gemessenes Absorptionsspektrum des  $1s$ -A-Exzitons (schwarz durchgezogene Linie) für verschiedene Pumpwellenlängen (von unten nach oben):  $\lambda_p = 400$  nm, 742 nm, 760 nm, 820 nm. **b**, Realteil der pumpinduzierten Änderung der optischen Leitfähigkeit  $\Delta\sigma_1$  als Funktion der Photonenergie nach optischer Anregung durch einen Anregimpuls mit verschiedenen Wellenlängen  $\lambda_p$ . Für  $\lambda_p = 400$  nm betragen die Verzögerungszeit  $t_{pg} = 500$  fs und der Pumpfluss  $\Phi = 48 \mu\text{Jcm}^{-2}$ , ansonsten  $t_{pg} = 275$  fs und  $\Phi = 16 \mu\text{Jcm}^{-2}$ . **c**, Entsprechender Realteil der dielektrischen Funktion  $\Delta\varepsilon_1$ . Blaue Kugeln: Experimentelle Daten. Schwarz gestrichelte Linie: Für  $\lambda_p = 400$  nm: Drude Modell mit einer Elektron-Loch-Paardichte von  $1.4 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2}$  und einer Streuzeit von 18 fs. Für  $\lambda_p = 742$  nm: Zweidimensionales Wannier-Exziton-Modell, gleichzeitig an  $\Delta\sigma_1$  und  $\Delta\varepsilon_1$  angepasst, mit den extrahierten Parametern  $\rho_x = 1.8 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2}$ ,  $E_{\text{res}} = 179$  meV und  $\Delta = 105$  meV, ebenso für  $\lambda_p = 760$  nm mit den Parametern  $\rho_x = 1.1 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2}$ ,  $E_{\text{res}} = 179$  meV und  $\Delta = 90$  meV. Für  $\lambda_p = 820$  nm ist keine messbare Absorption zu beobachten. Die Kurven, die bei den jeweiligen Wellenlängen  $\lambda_p$  des Anregimpulses aufgenommen wurden, sind für eine klarere Darstellung in vertikaler Richtung verschoben. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

(Pumpwellenlänge  $\lambda_p = 400$  nm, 10 nm FWHM, Abbildung 4.15a) weisen  $\Delta\sigma_1$  (Abbildung 4.15b) und  $\Delta\varepsilon_1$  (Abbildung 4.15c) eine spektrale Form auf, die charakteristisch für ungebundene Elektron-Loch-Paare ist. Ein Drude-Modell (schwarz gestrichelte Linie in den Abbildungen 4.15b und c) reproduziert die experimentelle Antwortfunktion in zufriedenstellender Weise, wenn eine



Elektron-Loch-Paar-Dichte von  $1.4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  und eine Streuzeit von 18 fs angenommen werden. Bei einem Pumpspektrum, das bei einer Wellenlänge von  $\lambda_p = 742 \text{ nm}$  zentriert ist und eine volle Halbwertsbreite von 10 nm besitzt, erfolgt die optische Anregung auf der hochenergetischen Flanke der  $1s$ -Exziton-Absorption (Abbildung 4.15a). Dieses Szenario ist identisch zu den bisher gezeigten Daten, die an einer Monolage  $\text{WSe}_2$  gewonnen wurden (siehe Abbildungen 4.6, 4.8, 4.9). Die spektralen Antwortfunktionen  $\Delta\sigma_1$  (Abbildung 4.15b) und  $\Delta\varepsilon_1$  (Abbildung 4.15c), die bei einer Pumpverzögerungszeit  $t_{\text{pg}} = 275 \text{ fs}$  aufgenommen werden, zeigen die charakteristische Form des exzitonischen  $1s$ - $2p$ -Übergangs. Sowohl  $\Delta\sigma_1$  als auch  $\Delta\varepsilon_1$  können gleichzeitig durch das zweidimensionale Wannier-Exziton-Modell reproduziert werden, wenn ein realistischer Wert für die Exzitonendichte  $\rho_x$  angenommen wird. Alle extrahierten Parameter sind in der Bildunterschrift von Abbildung 4.15 angegeben.

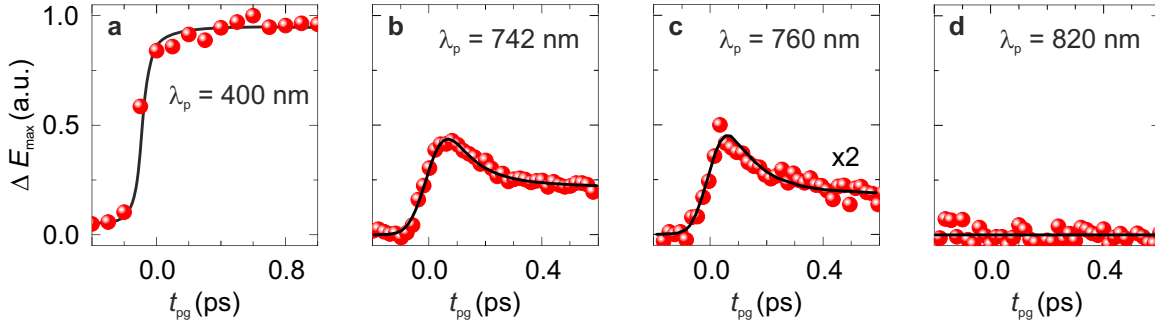
In einem zweiten Schritt wird das Experiment mit einer geringfügig größeren Pumpwellenlänge  $\lambda_p = 760 \text{ nm}$  wiederholt. Dies entspricht einer Anregung auf der niederenergetischen Flanke der  $1s$ -Exziton-Absorption (Abbildung 4.15a). Hier sind die spektralen Antwortfunktionen  $\Delta\sigma_1$  (Abbildung 4.15b) und  $\Delta\varepsilon_1$  (Abbildung 4.15c) sehr ähnlich zum vorhergehenden Fall einer Anregung auf der hochenergetischen Flanke. Aus der Anpassung des Wannier-Exziton-Modells an die experimentell gewonnene dielektrische Antwortfunktion erhält man dieselbe  $1s$ - $2p$ -Übergangsenergie  $E_{\text{res}} = 179 \text{ meV}$ . Das bestätigt die bisherige Annahme, dass die intrinsischen Eigenschaften der Exzitonen (deren  $1s$ - $2p$ -Übergang) für die beobachtete Resonanz verantwortlich sind. Die übrigen Parameter, die mithilfe des angepassten Modells extrahiert werden können, sind in der Bildunterschrift von Abbildung 4.15 angegeben.

Bei einer Anregung der Monolage mit einem bei  $\lambda_p = 820 \text{ nm}$  zentrierten Anregeimpuls kommt es zu keiner messbaren Absorption, da die Pumpwellenlänge energetisch deutlich unterhalb der Interbandresonanz des  $1s$ -Exzitons bei 744 nm liegt (Abbildung 4.15a). Entsprechend verschwinden auch die spektralen Antwortfunktionen  $\Delta\sigma_1$  (Abbildung 4.15b) und  $\Delta\varepsilon_1$  (Abbildung 4.15c).

## Zeitdynamik

Abbildung 4.16 fasst die Zeitdynamik der Elektron-Loch-Paar-Dichte der  $\text{WSe}_2$ -Monolage zusammen, die bei verschiedenen Pumpwellenlängen  $\lambda_p$  optisch angeregt wird. Die Experimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Bei nichtresonanter Anregung mit einer Wellenlänge  $\lambda_p = 400 \text{ nm}$  und einer vollen Halbwertsbreite von 10 nm oberhalb der Bandlücke werden ungebundene Elektron-Loch-Paare (Abbildung 4.15a) in die Monolage injiziert. Die Zeitdynamik der Paar-Dichte (Abbildung 4.16a) un-



**Abbildung 4.16: Populationsdynamik für verschiedene Pumpwellenlängen bei  $T_L = 295$  K.** **a**, Maximum der pumpinduzierten Änderung  $\Delta E_{\max}$  als Funktion der Pumpverzögerungszeit  $t_{pg}$  für nicht-resonante optische Anregung ungebundener Elektron-Loch-Paare oberhalb der Bandlücke mit einer Wellenlänge  $\lambda_p = 400$  nm und einem Pumpfluss  $\Phi = 48 \mu\text{Jcm}^{-2}$ . Rote Kugeln: Experimentelle Daten. Die schwarz durchgezogene Linie dient der optischen Führung. **b**,  $\Delta E_{\max}(t_{pg})$  bei resonanter Injektion von  $1s$ -Exzitonen mit  $\lambda_p = 742$  nm und  $\Phi = 16 \mu\text{Jcm}^{-2}$ . Rote Kugeln: Experimentelle Daten. Schwarz durchgezogene Linie: Ratengleichungsmodell mit  $\tau = 150$  fs,  $\gamma = 0.13 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  und  $\Gamma = 3.7 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ . **c**, Analoge Daten für ein bei  $\lambda_p = 760$  nm zentriertes Pumpspektrum und einen Pumpfluss  $\Phi = 16 \mu\text{Jcm}^{-2}$ . Rote Kugeln: Experimentelle Daten. Schwarz durchgezogene Linie: Ratengleichungsmodell mit  $\tau = 150$  fs,  $\gamma = 0.13 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  und  $\Gamma = 2.5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ . **d**, Für ein Pumpspektrum bei  $\lambda_p = 820$  nm kann keine messbare Antwort im mittelinfraroten Spektralbereich beobachtet werden.

terscheidet sich qualitativ deutlich von der Dynamik, die für resonante Injektion von Exzitonen beobachtet werden kann (Abbildung 4.11). Bei nichtresonanter Anregung zeigt die Dichte einen schnellen Anstieg innerhalb der zeitlichen Dauer des Anregeimpulses von 90 fs und bleibt in dem sich anschließenden Zeitfenster von etwa 10 ps näherungsweise konstant. Weder der ultraschnelle Zerfall mit einer Zeitkonstante von 150 fs noch die bimolekulare Rekombination treten hier auf. Es erfüllt die Erwartungen, denn das Auftreten der strahlenden Annihilation und der Auger-Rekombination setzt die Existenz von Exzitonen voraus, was direkt nach nichtresonanter Anregung nicht der Fall ist.

Die zeitliche Entwicklung der Exzitonendichte bei einem Pumpspektrum mit einer Zentralwellenlänge von  $\lambda_p = 742$  nm und einer vollen Halbwertsbreite von 10 nm (Abbildung 4.16b) zeigt klare Anzeichen der bereits diskutierten Zerfallsmechanismen des Exzitons (Abbildung 4.11). Die optische Anregung ist in diesem Fall spektral an die hochenergetische Flanke der Interbandabsorption des  $1s$ -Exzitons angepasst (Abbildung 4.15b), die dadurch resonant injiziert werden. Auf einen ultraschnellen exponentiellen Abfall mit einer Zeitkonstante von  $\tau = 150$  fs folgt eine bimolekulare Dynamik, die auf Auger-Rekombination schließen lässt. Die schwarz durchgezogene Linie in Abbildung 4.16b zeigt das an die experimentellen Daten angepasste Ratengleichungsmodell. Die

extrahierten Parameter sind in der Bildunterschrift angegeben.

Bei einer etwas größeren Pumpwellenlänge  $\lambda_p = 760$  nm, einer Anregung auf der niederenergetischen Seite der  $1s$ -Exziton-Absorption also (Abbildung 4.15c), ist die beobachtete Dynamik der Exzitondichte (Abbildung 4.16c) sehr ähnlich zu dem in Abbildung 4.16b gezeigten Fall. Hierbei kann die gleiche Zeitkonstante  $\tau = 150$  fs für den strahlenden Zerfall extrahiert werden. Dieses Erkenntnis bestätigt das angenommene mikroskopische Bild, wonach der strahlende Zerfall der Exzitonen für die anfängliche, ultraschnelle Dynamik verantwortlich ist. Man kann feststellen, dass der Anteil der Exzitonen, die innerhalb der ersten 200 fs zerfallen, leicht zunimmt, wenn die Pumpwellenlänge  $\lambda_p$  (bei ansonsten gleichen Bedingungen) von 742 nm (Abbildung 4.16b) auf 760 nm (Abbildung 4.16c) spektral rotverschoben wird. Diese Tatsache kann durch die Anpassung des Ratengleichungsmodells (schwarz durchgezogene Linien in den Abbildungen 4.16b und c) an die experimentellen Daten quantitativ erfasst werden. Hier tritt eine Reduktion der Phononstreurate  $\Gamma$  um einen Faktor 1.5 zu Tage, wenn  $\lambda_p$  von 742 nm auf 760 nm vergrößert wird. Diese reproduzierbare Beobachtung ist wahrscheinlich eine Folge der inhomogenen Verbreiterung des  $1s$ -Zustands, wodurch sich für höherenergetische Zustände ein größerer Phasenraum für Streuung eröffnet. Somit nimmt auch die Phononstreurate zu.

Eine optische Anregung der Monolage bei einer Wellenlänge  $\lambda_p = 820$  nm führt zu keiner messbaren Absorption (Abbildung 4.16d), da die Pumpwellenlänge energetisch deutlich unterhalb der  $1s$ -Exziton-Interbandabsorption liegt (Abbildung 4.15d).

## 4.8 Temperaturabhängigkeit der Mittelinfrarot-Antwort und der Zeitdynamik

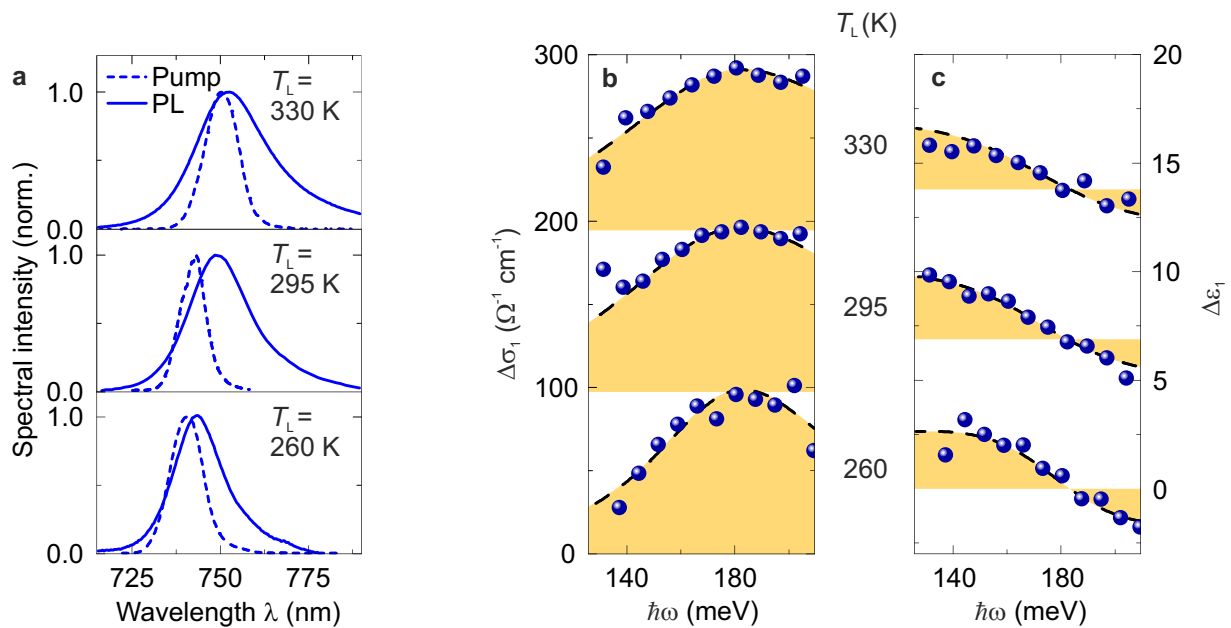
Als ein weiterer Test des mikroskopischen Modells wird im Folgenden die Temperaturabhängigkeit der ultraschnellen Exziton-Antwort im mittleren Infrarot untersucht. Um für alle Temperaturen vergleichbare Anregungsbedingungen zu gewährleisten, wird die Zentralwellenlänge  $\lambda_p$  der optischen Anregungspulse mithilfe verschiedener optischer Filter spektral an die temperaturabhängige  $1s$ -Exziton-Interbandabsorption angepasst.

In Abbildung 4.17 sind die Photolumineszenz-Spektren der Monolage und die angepassten Spektren der Anregungspulse für drei Temperaturen  $T_L = 260$  K, 295 K, 330 K gezeigt. Diese stecken den experimentell zugänglichen Temperaturbereich ab, der durch die technische Spezifizierung des Kryostaten und das Lasersystem bedingt ist.

## Dielektrische Antwortfunktion

Bereits auf den ersten Blick wird klar, dass die dielektrischen Antwortfunktionen  $\Delta\sigma_1$  (Abbildung 4.17b) und  $\Delta\varepsilon_1$  (Abbildung 4.17c) für alle untersuchten Temperaturen qualitativ ähnlich sind.

Das breite Maximum in  $\Delta\sigma_1$  und die dispersive Signatur in  $\Delta\varepsilon_1$  sind Charakteristika für den intraexzitonischen  $1s$ - $2p$ -Übergang und können sehr gut durch das zweidimensionale Wannier-Exziton-Modell reproduziert werden. Die dabei extrahierten Parameter sind in der Bildunterschrift gegeben. Die  $1s$ - $2p$ -Übergangsenergie  $E_{\text{res}}$  erweist sich hierbei als unabhängig im zu-



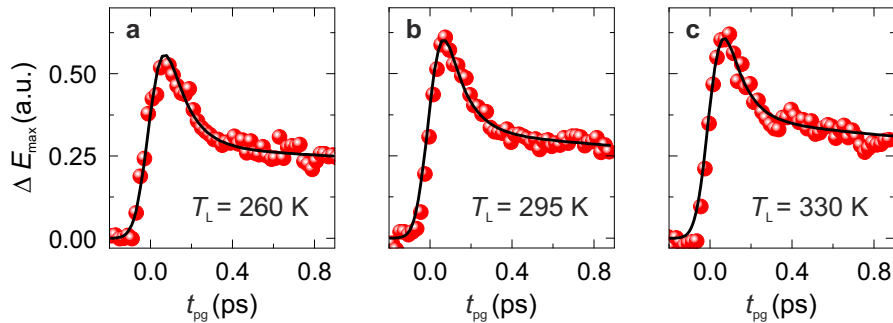
**Abbildung 4.17: Mittelinfrarot-Antwort einer optisch angeregten Monolage WSe<sub>2</sub> bei variierender Gittertemperatur  $T_L$ .** **a**, Gemessene Photolumineszenz-Spektren der Monolage (blau durchgezogene Linien) und angepasste Spektren der optischen Anregungspulse (blau gestrichelte Linien) für drei verschiedene Temperaturen (von unten nach oben)  $T_L = 260$  K, 295 K, 330 K. **b**, Realteil der pumpinduzierten Änderung der optischen Leitfähigkeit  $\Delta\sigma_1$  als Funktion der Photonenergie nach optischer Anregung einer WSe<sub>2</sub>-Monolage bei drei verschiedenen Gittertemperaturen (von unten nach oben)  $T_L = 260$  K, 295 K, 330 K. Bei allen Messungen beträgt die Verzögerungszeit  $t_{\text{pg}} = 275$  fs und der Pumpfluss  $\Phi = 24 \mu\text{Jcm}^{-2}$ . **c**, Entsprechender Realteil der dielektrischen Antwortfunktion  $\Delta\varepsilon_1$ . Blaue Kugeln: Experimentelle Daten. Schwarz gestrichelte Linie: Zweidimensionales Wannier-Exziton-Modell, gleichzeitig angepasst an  $\Delta\sigma_1$  und  $\Delta\varepsilon_1$ . Die extrahierten Werte für die  $1s$ -Exzitondichte  $\rho_x$ , die  $1s$ - $2p$ -Übergangsenergie  $E_{\text{res}}$  und die Linienbreite  $\Delta$  betragen: Für  $T_L = 260$  K:  $\rho_x = 1.86 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ,  $E_{\text{res}} = 183 \text{ meV}$  und  $\Delta = 89 \text{ meV}$ . Für  $T_L = 295$  K:  $\rho_x = 2.53 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ,  $E_{\text{res}} = 183 \text{ meV}$  und  $\Delta = 113 \text{ meV}$ . Für  $T_L = 330$  K:  $\rho_x = 2.62 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ,  $E_{\text{res}} = 183 \text{ meV}$  und  $\Delta = 126 \text{ meV}$ .

gänglichen Temperaturbereich. Im Gegensatz dazu nimmt die Breite  $\Delta$  des Übergangs mit der Temperatur von  $\Delta(260 \text{ K}) = 89 \text{ meV}$  über  $\Delta(295 \text{ K}) = 118 \text{ meV}$  auf  $\Delta(330 \text{ K}) = 126 \text{ meV}$  zu. Dieser Trend suggeriert, dass Phononstreuung eine wichtige Rolle bei der Verbreiterung des exzitonischen  $2p$ -Zustands spielt. Durch eine systematische Untersuchung der zeitlichen Dynamik der Exzitonen kann der Einfluss der Phononstreuung näher untersucht und qualitativ bewertet werden.

## Zeitdynamik

Neben der spektralen Form der dielektrischen Antwortfunktionen bestätigt auch die Dynamik von  $\Delta E_{\text{max}}$ , das proportional zur  $1s$ -Exzitondichte  $\rho_x$  ist, das bis hierher entwickelte, mikroskopische Bild. Die zeitliche Entwicklung der Dichte ist in Abbildung 4.18 für die drei gewählten Temperaturen  $T_L = 260 \text{ K}$ ,  $295 \text{ K}$ ,  $330 \text{ K}$  gezeigt.

In allen Fällen tritt ein anfänglicher ultraschneller Zerfall einer Teilmenge der resonant injizierten Exzitonen auf, gefolgt von einer langsameren, bimolekularen Dynamik. Wichtig ist hierbei, dass die Zeitkonstante für den ultraschnellen Zerfall temperaturunabhängig ist und  $\tau = 150 \text{ fs}$  beträgt – wie es für die strahlende Rekombination optisch heller Exzitonen innerhalb des Lichtkegels auch erwartet wird. Im Gegensatz dazu zeigt sich beim Verhältnis der Anteile von Exzitonen, die der schnellen oder langsamen Zerfallsdynamik folgen, ein klarer Trend. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Teilmenge der Exzitonen, die ultraschnell strahlend rekombinieren, ab.



**Abbildung 4.18: Temperaturabhängige Populationsdynamik.** **a**, Maximum der pumpinduzierten Änderung  $\Delta E_{\text{max}}$  als Funktion der Pumpverzögerungszeit  $t_{\text{pg}}$  bei resonanter optischer Anregung und einer Temperatur  $T_L = 260 \text{ K}$ . Rote Kugeln: Experimentelle Daten. Schwarz durchgezogene Linie: Raten-gleichungsmodell mit  $\tau = 150 \text{ fs}$ ,  $\gamma = 0.13 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $\Gamma = 3.1 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ . **b** und **c**, Analoge Daten bei einer Temperatur  $T_L = 295 \text{ K}$  beziehungsweise  $T_L = 330 \text{ K}$ . Rote Kugeln: Experimentelle Daten. Schwarz durchgezogene Linie: Raten-gleichungsmodell mit  $\Gamma = 3.7 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$  beziehungsweise  $\Gamma = 4.1 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$  bei ansonsten gleichen Parametern. Der Pumpfluss beträgt in allen Messungen  $\Phi = 24 \mu \text{ J cm}^{-2}$ .

Diese Beobachtung wird quantitativ durch die Anpassung des Ratengleichungsmodells an die experimentellen Daten unterstrichen. Die Phononstreurate nimmt von  $\Gamma = 3.1 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$  auf  $\Gamma = 4.3 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$  zu, wenn die Temperatur von  $T_L = 260 \text{ K}$  auf  $T_L = 330 \text{ K}$  erhöht wird. Diese Tatsache betont nochmals die Rolle der Phononen bei der Impulsstreuung der Exzitonen, welche durch die Rate  $\Gamma$  beschrieben wird.

Das im Rahmen dieses Kapitel ausgearbeitete mikroskopische Modell erlaubt es erstmals, die dynamischen Prozesse und die innere Struktur von Exzitonen in TMDC-Monolagen zu verstehen. Zugänglich werden die Exzitonen und deren Eigenschaften erst durch das direkte Abtasten ihrer internen atomähnlichen Übergänge mittels ultrakurzer THz-Impulse. Die Ergebnisse unterstreichen den außerordentlichen Stellenwert des TMDC-Materialsystems und ihr Potential für Licht-Materie gekoppelte Systeme.

## Zusammenfassung und Ausblick

Die interne Struktur und die Dynamik von Exzitonen in atomar dünnen Schichten und in kondensierenden Exziton-Polariton-Gasen bilden den wissenschaftlichen Kern dieser Arbeit. Erstmals kann mithilfe der Kombination von zeitaufgelöster Anrege-THz-Abtast-Spektroskopie und Photolumineszenz-Spektroskopie gleichzeitig ein umfassendes Bild des photonischen und des Materieanteils eines Exziton-Polariton-Kondensats sowie der internen Struktur und der ultraschnellen Dynamik von Exzitonen in einer TMDC-Monolage gezeichnet werden.

Eines der faszinierendsten makroskopischen Quantenphänomene ist zweifelsohne die Bose-Einstein-Kondensation, bei der alle Teilchen ein und denselben Zustand einnehmen. In einem ersten Teil dieser Arbeit können bisher ungeklärte, fundamentale Fragen bezüglich des mikroskopischen Ursprungs sowie der Formations- und Zerfalldynamik eines solchen Exziton-Polariton-Kondensats geklärt werden [Mé14]. Hierfür wird zunächst ein neuartiger, planarer GaAs/AlGaAs-Mikroresonator entworfen, realisiert und anschließend erfolgreich im Rahmen der Experimente verwendet [Poe15a]. Dieser ist speziell für die optische Anregung mit ultrabreitbandigen NIR-Impulsen optimiert. Oberhalb einer kritischen Polaritondichte kann zunächst ein superlinearer Anstieg und ein spektraler Kollaps der Photolumineszenz-Emission beobachtet werden, der in der Literatur der Bose-Einstein-Kondensation von Polaritonen zugeordnet wird [Kas06b].

Im Rahmen dieser Arbeit wird erstmals zusätzlich die interne Feinstruktur der Exziton-Polaritonen anhand des intraexzitonischen  $1s$ - $2p$ -Übergangs direkt und resonant mit Hilfe von ultrakurzen Lichtimpulsen im THz-Spektralbereich abgetastet. Unterhalb der kritischen Polaritondichte, die aus den Photolumineszenz-Messungen bestimmt wird, kann in der dielektrischen Antwortfunktion zunächst ein Plasma aus ungebundenen Ladungsträgern beobachtet werden.

Anschließend zeichnen sich die Formation und der Zerfall von Reservoir-Exzitonen, also Exzitonen mit großen Schwerpunktsimpulsen, ab. An die experimentell bestimmte dielektrische Antwortfunktion wird ein Mehr-Komponenten-Modell angepasst. Dieses schließt sowohl gebundene Elektron-Loch-Paare als auch die Antwort eines Plasmas freier Ladungsträger ein. Somit können hier erstmalig quantitative Aussagen über Teilchendichten, Drude-Streuratzen und intraexzitonische Linienverbreiterungen getroffen werden. Oberhalb der kritischen Polaritondichte kann in der dielektrischen Antwort wiederum zweifelsohne die Existenz von Reservoir-Exzitonen ausgemacht werden. Das schließt einen Mottübergang und Lasertätigkeit als mikroskopische Ursache für das in der Photolumineszenz beobachtete nichtlineare Verhalten aus. In der THz-Antwort manifestiert sich erstmalig ein spektakulärer Hinweis auf die makroskopische Besetzung des unteren Polaritonzweigs in Form einer zusätzlichen spektralen Signatur. Diese tritt ausschließlich bei Teilchendichten oberhalb der Schwelle auf und stimmt mit der erwarteten Übergangsenergie überein. Diese reproduzierbare Absorptionslinie kann weder durch freie Ladungsträger noch durch Reservoir-Exzitonen erklärt werden. Sie lässt sich des Weiteren konsistent mit der spektralen Verstimmung des Mikroresonators verschieben und erlaubt eine quantitative Abschätzung des Anteils der kondensierten Polaritonen in Höhe von etwa 4% aller injizierten Elektron-Loch-Paare. Ein Vergleich mit zeitaufgelösten Photolumineszenz-Messungen bekräftigt darüber hinaus die essentielle Rolle von Streumechanismen bei der Ausbildung des Kondensats und liefert erstmalig direkte Hinweise auf stimulierte bosonische Streuung.

Ein analoger experimenteller Ansatz könnte zukünftig auch bei anderen, faszinierenden Bose-Einstein-Kondensaten, bestehend aus Magnonen, Photonen oder Exzitonen, angewendet werden [Car13]. Außerdem könnten die internen Freiheitsgrade dieser makroskopischen Quantenobjekte mittels hochintensiver THz-Impulse [Sel08, Sch14] kohärent getrieben und kontrolliert werden [Lei08, Wag10, Tom12, Ric13]. Somit ließe sich dieses Festkörper-Kondensat auf kürzesten Zeitskalen von einem optisch hellen in einen optisch dunklen Zustand schalten, sozusagen als quantenbasierter Logikbaustein in der Informationstechnologie der Zukunft.

Interne Freiheitsgrade und die zeitliche Dynamik von Exzitonen waren auch bei einer anderen neuartigen Materialklasse – trotz ihres immensen Potentials – noch völlig unbekannt: Die Übergangsmetallchalkogenide, das Graphen der nächsten Generation. Neben der exakten inneren Struktur waren desweiteren noch Vielteilchen-Wechselwirkung und quantitative Informationen über Oszialltorstärken, Exzitondichten, Linienbreiten und so weiter unklar. Doch die optischen und elektronischen Eigenschaften dieses Materialsystems werden gerade durch die Exzitonen dominiert, weshalb die exakte Kenntnis ihrer Eigenschaften entscheidend ist. Mittels ultrakurzer, phasenstarrer Impulse im mittleren Infrarot kann in einer zweiten Studie erstmals ein umfassendes



---

des Bild von Exzitonen in einer Monolage des TMDCs WSe<sub>2</sub> gezeichnet und die offenen Fragen geklärt werden [Poe15b].

In hochempfindlichen Messreihen werden zunächst  $1s$ -Exzitonen resonant in die WSe<sub>2</sub>-Monolage injiziert. Ihre dielektrische Antwortfunktion wird anschließend durch breitbandige THz-Impulse im mittleren Infrarot zeitaufgelöst extrahiert. Unmittelbar nach der optischen Anregung zeigt sich hier eindeutig eine klare Resonanz bei einer Photonenergie von etwa 170 meV – die erstmalige direkte Beobachtung des internen  $1s$ - $2p$ -Übergangs von Exzitonen in einer Monolage WSe<sub>2</sub>. Diese Zuordnung kann unter Anderem durch eine Variation der Energie der optischen Pumpimpulse verifiziert werden. Ein nach [Che14] adaptiertes Modell, das die inhomogene dielektrische Umgebung der Monolage berücksichtigt, erlaubt die Berechnung der Oszillatorstärke und somit quantitative Aussagen über die Dichte der  $1s$ -Exzitonen, die Linienbreite des  $1s$ - $2p$ -Übergangs sowie dessen Energie. Bei späteren Verzögerungszeiten zeichnet sich möglicherweise ein erster spektraler Fingerabdruck von Trionen oder an Störstellen gebundenen Exzitonen ab. Eine selektive Untersuchung der Exzitudynamik nach deren resonanter Injektion enthüllt einen – experimentell bisher noch nicht beobachteten – ultraschnellen Zerfall optisch heller Exzitonen mit einer Zeitkonstante von lediglich 150 fs. Nichtstrahlende Auger-Rekombination und Exziton-Phonon-Streuung schließen sich dem auf deutlich langsameren Zeitskalen an. Die Anpassung eines eigens entwickelten Ratengleichungsmodells lässt quantitative Aussagen über die Phononstreuung zu. Eine Studie der Temperatur- und Pumpflussabhängigkeit bestätigt das entwickelte mikroskopische Modell und untermauert die Rolle von Phononen für die Impulsstreuung der Exzitonen.

Zukünftig gilt es, das immense Potential der atomar dünnen zweidimensionalen Kristalle auszuschöpfen. Die experimentell nachgewiesene, extrem starke Kopplung der Exzitonen an Licht eröffnet neuartige Perspektiven für quantenelektrodynamische und technologische Anwendungen [Bri13]. Der ultraschnelle strahlende Zerfall der Exzitonen lädt zur starken Licht-Materie-Wechselwirkung und der Kopplung zu Exziton-Polaritonen geradezu ein [Liu15]. Aufgrund der extrem hohen Bindungsenergie der Exzitonen wäre ein Bose-Einstein-Kondensat bei Raumtemperatur denkbar. Dieses könnte dann mittels hochintensiver THz-Impulse von einem optisch hellen in einen optisch dunklen Zustand geschaltet werden, um eine Informationseinheit darin zu speichern, sozusagen als Quantenbit. Dieser ließe sich in weiteren Schritten möglicherweise sogar transportieren oder für komplexere Rechenoperationen weiterverarbeiten. Weitere spektakuläre Vorhersagen eines Phasenübergangs ultradünner TMDC-Schichten einschließlich Hochtemperatur-Supraleitung zeigen zudem die Tragweite des Feldes [Xu15]. Hier könnte durch Anrege-THz-Abtast-Spektroskopie auf einmalige Weise ein Bild gewonnen werden, das sowohl den elektronischen als auch den strukturellen Freiheitsgrad mit einschließt [She07, Por14b].



## Mehr-Komponenten-Modell zur Beschreibung der dielektrischen Antwortfunktion kondensierender Exziton-Polaritonen

Die in den Abbildungen 3.9, 3.11, 3.13 und 3.15 gezeigten experimentellen Daten werden durch ein phänomenologisches Mehr-Komponenten-Modell beschrieben [Kai09]. Dieses berücksichtigt gleichzeitig die dielektrischen Antwortfunktionen sowohl der Reservoir-Exzitonen als auch der ungebundenen Elektron-Loch-Paare mit den dazugehörigen Dichten  $\rho_{e-h}$  und  $\rho_x$ . Unter dieser Annahme lässt sich die pumpinduzierte Änderung der dielektrischen Funktion folgendermaßen darstellen [Kai09]:

$$\Delta\varepsilon_1(\omega) = \Delta\varepsilon_x(\omega) + \Delta\varepsilon_{e-h}(\omega) \quad (\text{A.1})$$

Hierbei beschreibt  $\Delta\varepsilon_x(\omega)$  die Änderung der dielektrischen Funktion aufgrund interner Übergänge der Reservoir-Exzitonen bei großen Schwerpunktsimpulsen  $K$  und  $\Delta\varepsilon_{e-h}(\omega)$  die Drude-Antwort ungebundener Ladungsträger. Letztere wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\Delta\varepsilon_{e-h}(\omega) = \frac{\rho_{e-h}e^2}{d_w\mu^*\varepsilon_0} \frac{1}{(\omega^2 + i\Gamma_D\omega)} \quad (\text{A.2})$$

Hierbei sind  $\rho_{e-h}$  die Dichte,  $\mu^*$  die effektive reduzierte Masse,  $\Gamma_D$  die Streuzzeit der ungebundenen Elektron-Loch-Paare und  $d_w$  die Dicke eines Quantentrogs. Der Anteil der Exzitonen an der

dielektrischen Antwort lautet folgendermaßen:

$$\Delta\varepsilon_x(\omega) = \rho_x \frac{2e^2 a^2}{d_w \hbar^2 \varepsilon_0} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{E_n - E_0}{\left[ \left( \frac{E_n - E_0}{\hbar} \right)^2 - \omega^2 \right] - i\omega \Gamma_{bb}} \left( 1 - \frac{1}{2n+2} \right)^5 \left( 1 - \frac{1}{n} \right)^{2n} n^{-3} \right. \quad (\text{A.3})$$

$$\left. + \int_0^{\infty} \frac{E_0 + E(K)}{\left[ \left( \frac{E_0 + E(K)}{\hbar} \right)^2 - \omega^2 \right] - i\omega \Gamma_{bc}} \frac{a^2 K}{1 + e^{-2\pi/aK}} \frac{\left( \frac{2i+aK}{2i-aK} \right)^{-2i/aK}}{[1 + (aK/2)^2]^4} dK \right\}$$

Hierbei ist  $\rho_x$  die Dichte der Exzitonen je Quantentrog. Der Bohrradius  $a$  und die Bindungsenergie  $E_n$  werden durch

$$a = \frac{4\pi \hbar^2 \varepsilon_0 \varepsilon_s}{e^2 \mu^* \kappa} \quad \text{und} \quad E_n = -\frac{e^2 \eta}{8\pi \varepsilon_0 \varepsilon_s a} (n + 1/2)^{-2} \quad (\text{A.4})$$

beschrieben und skalieren als Funktion der reduzierten effektiven Masse  $\mu^*$ , der statischen dielektrischen Konstante  $\varepsilon_s$  und dem Parameter  $\kappa$ , der das Coulomb-Potential der endlichen Quantentrogbreite anpasst [Eke87].  $\Gamma_{bb}$  und  $\Gamma_{bc}$  sind die Linienverbreiterungen für Übergänge zwischen gebundenen Zuständen mit der Quantenzahl  $n$  beziehungsweise zwischen einem gebundenen Zustand und dem Kontinuum. Die Dispersionsrelation der Exzitonen lautet:

$$E_x(K) = \frac{\hbar^2 K^2}{2M^*} \quad (\text{A.5})$$

Die Dynamik von  $\rho_x$  und  $\rho_{e-h}$  ist in den Abbildungen 3.10, 3.12 und 3.14 gezeigt. Die im Experiment beobachtete spektrale Verschiebung der THz-Absorption, welche dem intraexzitonischen  $1s$ - $2p$ -Zustand zugeordnet wird, wird im Modell durch eine Variation der entsprechenden Separation der exzitonischen Niveaus  $1s$  und  $2p$  erreicht. Ansonsten verbleiben als freie Parameter die Drude-Streuzeit  $\Gamma_D$  der freien Ladungsträger sowie die exzitonischen Linienverbreiterungen  $\Gamma_{bb}$  und  $\Gamma_{bc}$ , welche im Rahmen der Anpassungen nahezu konstant gehalten werden. Somit können die in der THz-Antwort beobachteten Dynamiken verlässlich auf Veränderungen der Dichten  $\rho_x$  und  $\rho_{e-h}$  zurückgeführt werden. Da das phänomenologische Modell gleichzeitig die Realteile der optischen Leitfähigkeit  $\Delta\sigma_1$  und der dielektrischen Funktion  $\Delta\varepsilon_1$  über einen beträchtlichen Spektralbereich reproduzieren muss, sind die extrahierten Größen reproduzierbar und absolut vertrauenswürdig. Eine volle quantenmechanische Beschreibung der THz-Antwort der Exzitonen und der freien Ladungsträger könnte zukünftig tiefer- und weitergehende Erkenntnisse zu Tage fördern [Hau09].

## Veröffentlichungen

C. Poellmann, P. Steinleitner, U. Leierseder, P. Nagler, G. Plechinger, M. Porer, R. Bratschitsch, C. Schüller, T. Korn, und R. Huber, *Resonant internal quantum transitions and femtosecond radiative decay of excitons in monolayer WSe<sub>2</sub>*, Nature Materials **14**, 889 (2015).

C. Poellmann, U. Leierseder, E. Galopin, A. Lemaître, A. Amo, J. Bloch, R. Huber, und J.-M. Ménard, *Microcavity design for low threshold polariton condensation with ultrashort optical pulse excitation*, Journal of Applied Physics **117**, 205702 (2015).

J.-M. Ménard, C. Poellmann, M. Porer, U. Leierseder, E. Galopin, A. Lemaître, A. Amo, J. Bloch, und R. Huber, *Revealing the dark side of a bright exciton-polariton condensate*, Nature Communications **5**, 4648 (2014).

## Vorträge auf internationalen Konferenzen

C. Poellmann, J.-M. Ménard, M. Porer, U. Leierseder, E. Galopin, A. Lemaître, A. Amo, J. Bloch und R. Huber, *Revealing the THz fine structure of an exciton-polariton condensate*, 11th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed Matter and Nano Materials, EXCON 2015, Montreal, Kanada.

C. Poellmann, J.-M. Ménard, M. Porer, U. Leierseder, E. Galopin, A. Lemaître, A. Amo, J. Bloch und R. Huber, *Revealing the THz fine structure of an exciton-polariton condensate*, Optical Terahertz Science and Technology Conference, OTST 2015, San Diego, USA.



# Literaturverzeichnis

- [Abb13] M. Abbarchi, A. Amo, V. G. Sala, D. D. Sonyshkov, H. Flayac, L. Ferrier, I. Sagnes, E. Galopin, A. Lemaître, G. Malpuech, and J. Bloch, *Macroscopic quantum self-trapping and Josephson oscillations of exciton polaritons*, Nature Physics **9**, 275 (2013).
- [Amo09] A. Amo, J. Lefrere, S. Pigeon, C. Adrados, C. Ciuti, I. Carusotto, R. Houdre, E. Giacobino, and A. Bramati, *Superfluidity of polaritons in semiconductor microcavities*, Nature Physics **5**, 805 (2009).
- [And95] M. H. Anderson, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wieman, and E. A. Cornell, *Observation of Bose-Einstein Condensation in a Dilute Atomic Vapor*, Science **269**, 198 (1995).
- [Baj08] D. Bajoni, P. Senellart, E. Wertz, I. Sagnes, A. Miard, A. Lemaitre, and J. Bloch, *Polariton Laser Using Single Micropillar GaAs-GaAlAs Semiconductor Cavities*, Physical Review Letters **100**, 047401 (2008).
- [Bas82] G. Bastard, E. E. Mendez, L. L. Chang, and L. Esaki, *Exciton binding energy in quantum wells*, Physical Review B **26**, 1974 (1982).
- [Bau08] J. J. Baumberg, A. V. Kavokin, S. Christopoulos, A. J. D. Grundy, R. Butté, G. Christmann, D. D. Solnyshkov, G. Malpuech, G. Baldassarri Höger von Högersthal, E. Fel'tin, J.-F. Carlin, and N. Grandjean, *Spontaneous Polarization Buildup in a Room-Temperature Polariton Laser*, Physical Review Letters **101**, 136409 (2008).
- [Ben11] M. M. Benameur, B. Radisavljevic, S. S. J. S. Heron, H. Berger, and A. Kis, *Visibility of dichalcogenide nanolayers*, Nanotechnology **22**, 125706 (2011).

- [Ber13] T. C. Berkelbach, M. S. Hybertsen, und D. R. Reichman, *Theory of neutral and charged excitons in monolayer transition metal dichalcogenides*, Physical Review B **88**, 045318 (2013).
- [Ber14] G. Berghäuser und E. Malic, *Analytical approach to excitonic properties of MoS<sub>2</sub>*, Physical Review B **89**, 125309 (2014).
- [Bha13] P. Bhattacharya, B. Xiao, A. Das, S. Bhowmick, und J. Heo, *Solid State Electrically Injected Exciton-Polariton Laser*, Physical Review Letters **110**, 206403 (2013).
- [Blo30] F. Bloch, *Zur Theorie des Ferromagnetismus*, Zeitschrift für Physik **3-4**, 206 (1930).
- [Bon95] A. Bonvalet, M. Joffre, J. L. Martin, und A. Migus, *Generation of ultrabroadband femtosecond pulses in the mid-infrared by optical rectification of 15 fs light pulses at 100 MHz repetition rate*, Applied Physics Letters **67**, 2907 (1995).
- [Bor99] M. Born, E. Wolf, A. Bhatia, P. Clemmow, D. Gabor, A. Stokes, A. Taylor, P. Wayman, und W. Wilcock, *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*, Cambridge University Press, 7th edition (1999).
- [Bos24] S. Bose, *Plancks Gesetz und Lichtquantenhypothese*, Zeitschrift für Physik **26**, 178 (1924).
- [Boy08] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Elsevier Academic Press (2008).
- [Bra00] T. Brabec und F. Krausz, *Intense few-cycle laser fields: Frontiers of nonlinear optics*, Reviews of Modern Physics **72**, 545 (2000).
- [Bra03] B. H. Bransden und C. J. Joachain, *Physics of Atoms and Molecules*, Prentice Hall (2003).
- [Bri13] L. Britnell, R. M. Ribeiro, A. Eckmann, R. Jalil, B. D. Belle, A. Mishchenko, Y.-J. Kim, R. V. Gorbachev, T. Georgiou, S. V. Morozov, A. N. Grigorenko, A. K. Geim, C. Casiraghi, A. H. C. Neto, und K. S. Novoselov, *Strong Light-Matter Interactions in Heterostructures of Atomically Thin Films*, Science **340**, 1311 (2013).
- [Bro72] R. Bromley, R. Murray, und A. D. Yoffe, *The band structures of some transition metal dichalcogenides. III. Group VIA: trigonal prism materials*, Journal of Physics C: Solid State Physics **5**, 759 (1972).
- [But02] R. Butté, G. Delalleau, A. I. Tartakovskii, M. S. Skolnick, V. N. Astratov, J. J. Baumberg, G. Malpuech, A. Di Carlo, A. V. Kavokin, und J. S. Roberts, *Transition from strong to weak coupling and the onset of lasing in semiconductor microcavities*, Physical Review B **65**, 205310 (2002).



- 
- [Byr14] T. Byrnes, N. Y. Kim, und Y. Yamamoto, *Exciton-Polariton condensates*, Nature Physics **10**, 803 (2014).
- [Cao12] T. Cao, G. Wang, W. Han, H. Ye, C. Zhu, J. Shi, Q. Niu, P. Tan, E. Wang, B. Liu, und J. Feng, *Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulphide*, Nature Communications **3** (2012).
- [Car13] I. Carusotto und C. Ciuti, *Quantum fluids of light*, Reviews of Modern Physics **85**, 299 (2013).
- [CG14] A. Castellanos-Gomez, M. Buscema, R. Molenaar, V. Singh, L. Janssen, H. S. J. van der Zant, und G. A. Steele, *Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping*, 2D Materials **1**, 011002 (2014).
- [Cha04] S. Chatterjee, C. Ell, S. Mosor, G. Khitrova, H. M. Gibbs, W. Hoyer, M. Kira, S. W. Koch, J. P. Prineas, und H. Stolz, *Excitonic Photoluminescence in Semiconductor Quantum Wells: Plasma versus Excitons*, Physical Review Letters **92**, 067402 (2004).
- [Che14] A. Chernikov, T. C. Berkelbach, H. M. Hill, A. Rigosi, Y. Li, O. B. Aslan, D. R. Reichman, M. S. Hybertsen, und T. F. Heinz, *Exciton Binding Energy and Nonhydrogenic Rydberg Series in Monolayer WS<sub>2</sub>*, Physical Review Letters **113**, 076802 (2014).
- [Chr07] S. Christopoulos, G. B. H. von Högersthal, A. J. D. Grundy, P. G. Lagoudakis, A. V. Kavokin, J. J. Baumberg, G. Christmann, R. Butté, E. Feltn, J.-F. Carlin, und N. Grandjean, *Room-Temperature Polariton Lasing in Semiconductor Microcavities*, Physical Review Letters **98**, 126405 (2007).
- [Cui14] Q. Cui, F. Ceballos, N. Kumar, und H. Zhao, *Transient Absorption Microscopy of Monolayer and Bulk WSe<sub>2</sub>*, ACS Nano **8**, 2970 (2014).
- [Czy08] G. Czycholl, *Theoretische Festkörperphysik: Von den klassischen Modellen zu modernen Forschungsthemen*, Springer-Verlag (2008).
- [Dai06] J. Dai, X. Xie, und X.-C. Zhang, *Detection of Broadband Terahertz Waves with a Laser-Induced Plasma in Gases*, Physical Review Letters **97**, 103903 (2006).
- [Dav95] K. B. Davis, M. O. Mewes, M. R. Andrews, N. J. van Druten, D. S. Durfee, D. M. Kurn, und W. Ketterle, *Bose-Einstein Condensation in a Gas of Sodium Atoms*, Physical Review Letters **75**, 3969 (1995).
- [Dem06] S. O. Demokritov, V. E. Demidov, O. Dzyapko, G. A. Melkov, A. A. Serga, B. Hillebrands, und A. N. Slavin, *Bose-Einstein condensation of quasi-equilibrium magnons at room temperature under pumping*, Nature **443**, 430 (2006).

- [Den02] H. Deng, G. Weihs, C. Santori, J. Bloch, und Y. Yamamoto, *Condensation of semiconductor microcavity exciton polaritons*, Science **298**, 199 (2002).
- [Den03] H. Deng, G. Weihs, D. Snoke, J. Bloch, und Y. Yamamoto, *Polariton lasing vs. photon lasing in a semiconductor microcavity*, Proceedings of the National Academy of Sciences **100**, 15318 (2003).
- [Den06] H. Deng, D. Press, S. Götzinger, G. S. Solomon, R. Hey, K. H. Ploog, und Y. Yamamoto, *Quantum Degenerate Exciton-Polaritons in Thermal Equilibrium*, Physical Review Letters **97**, 146402 (2006).
- [Den10] H. Deng, H. Haug, und Y. Yamamoto, *Exciton-polariton Bose-Einstein condensation*, Reviews of Modern Physics **82**, 1489 (2010).
- [Dev12] B. Deveaud, *The behaviour of exciton-polaritons*, Nature Photonics **6**, 205 (2012).
- [Dru00] P. Drude, *Zur Elektronentheorie der Metalle*, Annalen der Physik **306**, 566 (1900).
- [Ein25] A. Einstein, *Quantentheorie des einatomigen idealen Gases - Zweite Abhandlung*, Sitzungsberichte der preussischen Akademie der Wissenschaften (1925).
- [Eke87] U. Ekenberg und M. Altarelli, *Exciton binding energy in a quantum well with inclusion of valence-band coupling and nonparabolicity*, Physical Review B **35**, 7585 (1987).
- [Ell01] R. Ell, U. Morgner, F. X. Kärtner, J. G. Fujimoto, E. P. Ippen, V. Scheuer, G. Angelow, T. Tschudi, M. J. Lederer, A. Boiko, und B. Luther-Davies, *Generation of 5-fs pulses and octave-spanning spectra directly from a Ti:sapphire laser*, Optics Letters **26**, 373 (2001).
- [Fan13] H. Fang, M. Tosun, G. Seol, T. C. Chang, K. Takei, J. Guo, und A. Javey, *Degenerate n-doping of few-layer transition metal dichalcogenides by Potassium*, Nano Letters **13**, 1991 (2013).
- [Fli10] T. Fließbach, *Statistische Physik*, Springer (2010).
- [Fre32] J. I. Frenkel, *Wave Mechanics. Elementary Theory*, Oxford (1932).
- [Fur92] S. Furman und A. Tikhonravov, *Basics of optics of multilayer systems*, Edition Frontieres (1992).
- [Gal99] G. Gallot und D. Grischkowsky, *Electro-optic detection of terahertz radiation*, Journal of the Optical Society of America B **16**, 1204 (1999).
- [Gei07] A. K. Geim und K. S. Novoselov, *The rise of graphene*, Nature Materials **6**, 183 (2007).

- 
- [Gib11] H. M. Gibbs, G. Khitrova, und S. W. Koch, *Exciton-Polariton light-semiconductor coupling effects*, Nature Photonics **5**, 273 (2011).
- [Gui11] T. Guillet, M. Mexis, J. Levrat, G. Rossbach, C. Brimont, T. Bretagnon, B. Gil, R. Butté, N. Grandjean, L. Orosz, F. Réveret, J. Leymarie, J. Zúñiga-Pérez, M. Leroux, F. Semond, und S. Bouchoule, *Polariton lasing in a hybrid bulk ZnO microcavity*, Applied Physics Letters **99**, 161104 (2011).
- [Gur93] M. Gurioli, J. Martinez-Pastor, M. Colocci, A. Bosacchi, S. Franchi, und L. C. Andreani, *Well-width and aluminum-concentration dependence of the exciton binding energies in GaAs/AlGaAs quantum wells*, Physical Review B **47**, 15755 (1993).
- [Hau09] H. Haug und S. W. Koch, *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors*, World Scientific (2009).
- [He14] K. He, N. Kumar, L. Zhao, Z. Wang, K. F. Mak, H. Zhao, und J. Shan, *Tightly Bound Excitons in Monolayer WSe<sub>2</sub>*, Physical Review Letters **113**, 026803 (2014).
- [Hop58] J. J. Hopfield, *Theory of the Contribution of Excitons to the Complex Dielectric Constant of Crystals*, Physical Review **112**, 1555 (1958).
- [Hub00] R. Huber, A. Brodschelm, F. Tauser, und A. Leitenstorfer, *Generation and field-resolved detection of femtosecond electromagnetic pulses tunable up to 41 THz*, Applied Physics Letters **76**, 3191 (2000).
- [Hub01] R. Huber, F. Tauser, A. Brodschelm, M. Bichler, G. Abstreiter, und A. Leitenstorfer, *How many-particle interactions develop after ultrafast excitation of an electron-hole plasma*, Nature **414**, 286 (2001).
- [Hub03] R. Huber, F. Adler, A. Leitenstorfer, M. Beutter, P. Baum, und E. Riedle, *12-fs pulses from a continuous-wave-pumped 200-nJ Ti : sapphire amplifier at a variable repetition rate as high as 4 MHz*, Optics Letters **28**, 2118 (2003).
- [Hub04] R. Huber, *Ultraschneller Aufbau von Coulomb-Korrelationen untersucht mit Femtosekunden-THz-Spektroskopie*, Ph.D. thesis, Technische Universität München (2004).
- [Hub05] R. Huber, R. A. Kaindl, B. A. Schmid, und D. S. Chemla, *Broadband terahertz study of excitonic resonances in the high-density regime in GaAs/AlGaAs quantum wells*, Physical Review B **72**, 161314 (2005).
- [Iba08] H. Ibach und H. Lüth, *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*, Springer (2008).

- [Ima96] A. Imamoglu, R. J. Ram, S. Pau, and Y. Yamamoto, *Nonequilibrium condensates and lasers without inversion: Exciton-polariton lasers*, Physical Review A **53**, 4250 (1996).
- [Jon13] A. M. Jones, H. Yu, N. J. Ghimire, S. Wu, G. Aivazian, J. S. Ross, B. Zhao, J. Yan, D. G. Mandrus, D. Xiao, W. Yao, and X. Xu, *Optical generation of excitonic valley coherence in monolayer WSe<sub>2</sub>*, Nature Nanotechnology **8**, 634 (2013).
- [Kai03] R. A. Kaindl, M. A. Carnahan, D. Hagele, R. Lovenich, and D. S. Chemla, *Ultrafast terahertz probes of transient conducting and insulating phases in an electron-hole gas*, Nature **423**, 734 (2003).
- [Kai09] R. A. Kaindl, D. Hägele, M. A. Carnahan, and D. S. Chemla, *Transient terahertz spectroscopy of excitons and unbound carriers in quasi-two-dimensional electron-hole gases*, Physical Review B **79**, 045320 (2009).
- [Kap38] P. L. Kapiza, J. F. Allen, and D. Misener, *Viscosity of liquid helium below the Lambda-point*, Nature **141**, 74 (1938).
- [Kas06a] S. Kasap und P. Capper, *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Springer (2006).
- [Kas06b] J. Kasprzak, M. Richard, S. Kundermann, A. Baas, P. Jeambrun, J. M. J. Keeling, F. M. Marchetti, M. H. Szymanska, R. Andre, J. L. Staehli, V. Savona, P. B. Littlewood, B. Deveaud, und L. S. Dang, *Bose-Einstein condensation of exciton polaritons*, Nature **443**, 409 (2006).
- [Kas08] J. Kasprzak, D. D. Solnyshkov, R. André, L. S. Dang, und G. Malpuech, *Formation of an Exciton Polariton Condensate: Thermodynamic versus Kinetic Regimes*, Physical Review Letters **101**, 146404 (2008).
- [Kav07] A. V. Kavokin, J. J. Baumberg, G. Malpuech, und F. P. Laussy, *Microcavities*, Oxford University Press (2007).
- [Kim12] K. W. Kim, A. Pashkin, H. Schäfer, M. Beyer, M. Porer, T. Wolf, C. Bernhard, J. Demsar, R. Huber, und A. Leitenstorfer, *Ultrafast transient generation of spin-density-wave order in the normal state of BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> driven by coherent lattice vibrations*, Nature Materials **11**, 497 (2012).
- [Kim14] J. Kim, X. Hong, C. Jin, S.-F. Shi, C.-Y. S. Chang, M.-H. Chiu, L.-J. Li, und F. Wang, *Ultrafast generation of pseudo-magnetic field for valley excitons in WSe<sub>2</sub> monolayers*, Science **346**, 1205 (2014).

- 
- [Kir01] M. Kira, W. Hoyer, T. Stroucken, und S. W. Koch, *Exciton Formation in Semiconductors and the Influence of a Photonic Environment*, Physical Review Letters **87**, 176401 (2001).
- [Kla10] J. Klaers, J. Schmitt, F. Vewinger, und M. Weitz, *Bose-Einstein condensation of photons in an optical microcavity*, Nature **468**, 545 (2010).
- [Klo14] A. R. Klots, A. K. M. Newaz, B. Wang, D. Prasai, H. Krzyzanowska, J. Lin, D. Caudel, N. J. Ghimire, J. Yan, B. L. Ivanov, K. A. Velizhanin, A. Burger, D. G. Mandrus, N. H. Tolk, S. T. Pantelides, und K. I. Bolotin, *Probing excitonic states in suspended two-dimensional semiconductors by photocurrent spectroscopy*, Scientific Reports **4** (2014).
- [Köh00] J. Köhler, *Photosynthese und Exzitonen: Quantenzustände in Antennenkomplexen beschleunigen die Photosynthese*, Physik Journal **56**, 47 (2000).
- [Kop14] F. H. L. Koppens, T. Mueller, P. Avouris, A. C. Ferrari, M. S. Vitiello, und M. Polini, *Photodetectors based on graphene, other two-dimensional materials and hybrid systems*, Nature Nanotechnology **9**, 780 (2014).
- [Kor11] T. Korn, S. Heydrich, M. Hirmer, J. Schmutzler, und C. Schüller, *Low-temperature photocarrier dynamics in monolayer MoS<sub>2</sub>*, Applied Physics Letters **99**, 102109 (2011).
- [Küb04] C. Kübler, R. Huber, S. Tübel, und A. Leitenstorfer, *Ultrabroadband detection of multi-terahertz field transients with GaSe electro-optic sensors: Approaching the near infrared*, Applied Physics Letters **85**, 3360 (2004).
- [Kub05] M. Kubouchi, K. Yoshioka, R. Shimano, A. Mysyrowicz, und M. Kuwata-Gonokami, *Study of Orthoexciton-to-Paraexciton Conversion in Cu<sub>2</sub>O by Excitonic Lyman Spectroscopy*, Physical Review Letters **94**, 016403 (2005).
- [Küb07] G. Kübler, *Femtosecond Terahertz Studies of Many-Body Correlations: From Ultrafast Phonon-Plasmon Dynamics to an Insulator-Metal Transition*, Ph.D. thesis, Universität Konstanz (2007).
- [Kum12] A. Kumar und P. K. Ahluwalia, *Tunable dielectric response of transition metals dichalcogenides MX<sub>2</sub> (M=Mo, W; X=S, Se, Te): Effect of quantum confinement*, Physica B **407**, 4627 (2012).
- [Kum14] N. Kumar, Q. Cui, F. Ceballos, D. He, Y. Wang, und H. Zhao, *Exciton-exciton annihilation in MoSe<sub>2</sub> monolayers*, Physical Review B **89**, 125427 (2014).

- [Lag08] K. G. Lagoudakis, M. Wouters, M. Richard, A. Baas, I. Carusotto, R. Andre, L. S. Dang, und B. Deveaud-Pledran, *Quantized vortices in an exciton-polariton condensate*, Nature Physics **4**, 706 (2008).
- [Lan57] L. D. Landau, *The Theory of Fermi Liquid*, Soviet Physics JETP **3**, 920 (1957).
- [Leb09] S. Lebegue und O. Eriksson, *Electronic structure of two-dimensional crystals from ab initio theory*, Physical Review B **79**, 115409 (2009).
- [Leg06] A. J. Leggett, *Quantum Liquids: Bose Condensation and Cooper Pairing in Condensed-matter Systems*, Oxford University Press (2006).
- [Lei08] S. Leinß, T. Kampfrath, K. v. Volkmann, M. Wolf, J. T. Steiner, M. Kira, S. W. Koch, A. Leitenstorfer, und R. Huber, *Terahertz Coherent Control of Optically Dark Paraexcitons in Cu<sub>2</sub>O*, Physical Review Letters **101**, 246401 (2008).
- [Liu04] K. Liu, J. Xu, und X.-C. Zhang, *GaSe crystals for broadband terahertz wave detection*, Applied Physics Letters **85**, 863 (2004).
- [Liu13] G.-B. Liu, W.-Y. Shan, Y. Yao, W. Yao, und D. Xiao, *Three-band tight-binding model for monolayers of group-VIB transition metal dichalcogenides*, Physical Review B **88**, 085433 (2013).
- [Liu15] X. Liu, T. Galfsky, Z. Sun, F. Xia, E. Lin, Y.-H. Lee, S. Kéna-Cohen, und V. M. Menon, *Strong light-matter coupling in two-dimensional atomic crystals*, Nature Photonics **9**, 30 (2015).
- [LS13] O. Lopez-Sanchez, D. Lembke, M. Kayci, A. Radenovic, und A. Kis, *Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS<sub>2</sub>*, Nature Nanotechnology **8**, 497 (2013).
- [Lui14] C. H. Lui, A. J. Frenzel, D. V. Pilon, Y.-H. Lee, X. Ling, G. M. Akselrod, J. Kong, und N. Gedik, *Trion-Induced Negative Photoconductivity in Monolayer MoS<sub>2</sub>*, Physical Review Letters **113**, 166801 (2014).
- [Mé14] J.-M. Ménard, C. Poellmann, M. Porer, U. Leierseder, E. Galopin, A. Lemaître, A. Amo, J. Bloch, und R. Huber, *Revealing the dark side of a bright exciton-polariton condensate*, Nature Communications **5** (2014).
- [Mak10] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, und T. F. Heinz, *Atomically Thin MoS<sub>2</sub>: A New Direct-Gap Semiconductor*, Physical Review Letters **105**, 136805 (2010).
- [Mak12] K. F. Mak, K. He, J. Shan, und T. F. Heinz, *Control of valley polarization in monolayer MoS<sub>2</sub> by optical helicity*, Nature Nanotechnology **7**, 494 (2012).

- 
- [Mak13] K. F. Mak, K. He, C. Lee, G. H. Lee, J. Hone, T. F. Heinz, und J. Shan, *Tightly bound trions in monolayer MoS<sub>2</sub>*, Nature Materials **12**, 207 (2013).
- [Mar15] X. Marie und B. Urbaszek, *2D materials: Ultrafast exciton dynamics*, Nature Materials **14**, 860 (2015).
- [Mil10] P. W. Milonni und J. H. Eberly, *Laser Physics*, Wiley (2010).
- [Mou86] P. F. Moulton, *Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Journal of the Optical Society of America B **3**, 125 (1986).
- [Nar11] G. Nardin, G. Grosso, Y. Leger, B. Peitka, F. Morier-Genoud, und B. Deveaud-Pledran, *Hydrodynamic nucleation of quantized vortex pairs in a polariton quantum fluid*, Nature Physics **7**, 635 (2011).
- [Nik00] T. Nikuni, M. Oshikawa, A. Oosawa, und H. Tanaka, *Bose-Einstein Condensation of Dilute Magnons in TlCuCl<sub>3</sub>*, Physical Review Letters **84**, 5868 (2000).
- [Nov04] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, und A. A. Firsov, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, Science **22**, 666 (2004).
- [Oel94] G. Oelgart, M. Proctor, D. Martin, F. Morier-Genaud, F.-K. Reinhart, B. Orschel, L. C. Andreani, und H. Rhan, *Experimental and theoretical study of excitonic transition energies in GaAs/AlGaAs quantum wells*, Physical Review B **49**, 10456 (1994).
- [Onn11] H. K. Onnes, *Further experiments with liquid helium. C. On the change of electric resistance of pure metals at very low temperatures etc. IV. The resistance of pure mercury at helium temperatures*, KNAW, Proceedings (1911).
- [Pal85] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids I.*, Academic: Orlando (1985).
- [Pal91] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids II.*, Academic: San Diego (1991).
- [Pin52] D. Pines und D. Bohm, *A Collective Description of Electron Interactions: II. Collective vs Individual Particle Aspects of the Interactions*, Physical Review **85**, 338 (1952).
- [Plu14] J. D. Plumhof, T. Stoeflerle, L. Mai, U. Scherf, und R. F. Mahrt, *Room-temperature Bose-Einstein condensation of cavity exciton-polaritons in a polymer*, Nature Materials **13**, 247 (2014).
- [Poe15a] C. Poellmann, U. Leierseder, E. Galopin, A. Lemaître, A. Amo, J. Bloch, R. Huber, und J.-M. Ménard, *Microcavity design for low threshold polariton condensation with ultrashort optical pulse excitation*, Journal of Applied Physics **117**, 205702 (2015).

- [Poe15b] C. Poellmann, P. Steinleitner, U. Leierseder, P. Nagler, G. Plechinger, M. Porer, R. Bratschitsch, C. Schüller, T. Korn, and R. Huber, *Resonant internal quantum transitions and femtosecond radiative decay of excitons in monolayer WSe<sub>2</sub>*, Nature Materials **14**, 889 (2015).
- [Por14a] M. Porer, *Ultrafast low-energy dynamics of strongly correlated systems*, Ph.D. thesis, Universität Regensburg (2014).
- [Por14b] M. Porer, U. Leierseder, J.-M. Ménard, H. Dachraoui, L. Mouchliais, I. E. Perakis, U. Heinzmann, J. Demsar, K. Rossnagel, and R. Huber, *Non-thermal separation of electronic and structural orders in a persisting charge density wave*, Nature Materials **13**, 857 (2014).
- [Por14c] M. Porer, J.-M. Ménard, and R. Huber, *Shot noise reduced terahertz detection via spectrally postfiltered electro-optic sampling*, Optics Letters **39**, 2435 (2014).
- [Pro92] B. Proctor and F. Wise, *Quartz prism sequence for reduction of cubic phase in a mode-locked Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> laser*, Optics Letters **17**, 1295 (1992).
- [Rad11] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis, *Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors*, Nature Nanotechnology **6**, 147 (2011).
- [Ric13] W. D. Rice, J. Kono, S. Zybell, S. Winnerl, J. Bhattacharyya, H. Schneider, M. Helm, B. Ewers, A. Chernikov, M. Koch, S. Chatterjee, G. Khitrova, H. M. Gibbs, L. Schneebeli, B. Breddermann, M. Kira, and S. W. Koch, *Observation of Forbidden Exciton Transitions Mediated by Coulomb Interactions in Photoexcited Semiconductor Quantum Wells*, Physical Review Letters **110**, 137404 (2013).
- [Ros14] J. S. Ross, P. Klement, A. M. Jones, N. J. Ghimire, J. Yan, D. G. Mandrus, T. Taniguchi, K. Watanabe, K. Kitamura, W. Yao, D. H. Cobden, and X. Xu, *Electrically tunable excitonic light-emitting diodes based on monolayer WSe<sub>2</sub> p-n junctions*, Nature Nanotechnology **9**, 268 (2014).
- [Sah13] H. Sahin, S. Tongay, S. Horzum, W. Fan, J. Zhou, J. Li, J. Wu, and F. M. Peeters, *Anomalous Raman spectra and thickness-dependent electronic properties of WSe<sub>2</sub>*, Physical Review B **87**, 165409 (2013).
- [Sch14] O. Schubert, M. Hohenleutner, F. Langer, B. Urbanek, C. Lange, U. Huttner, D. Golde, T. Meier, M. Kira, S. W. Koch, and R. Huber, *Sub-cycle control of terahertz high-harmonic generation by dynamical Bloch oscillations*, Nature Photonics **8**, 119 (2014).



- 
- [Sel08] A. Sell, A. Leitenstorfer, und R. Huber, *Phase-locked generation and field-resolved detection of widely tunable terahertz pulses with amplitudes exceeding 100 MV/cm*, Optics Letters **33**, 2767 (2008).
- [She07] D. W. Shen, B. P. Xie, J. F. Zhao, L. X. Yang, L. Fang, J. Shi, R. H. He, D. H. Lu, H. H. Wen, und D. L. Feng, *Novel Mechanism of a Charge Density Wave in a Transition Metal Dichalcogenide*, Physical Review Letters **99**, 216404 (2007).
- [Smi88] P. Smith, D. Auston, und M. Nuss, *Subpicosecond photoconducting dipole antennas*, IEEE Journal of Quantum Electronics **24**, 255 (1988).
- [Spe91] D. E. Spence, P. N. Kean, und W. Sibbett, *60-fsec pulse generation from a self-mode-locked Ti:sapphire laser*, Optics Letters **16**, 42 (1991).
- [Spl10] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli, und F. Wang, *Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS<sub>2</sub>*, Nano Letters **10**, 1271 (2010).
- [Sri15] A. Srivastava, M. Sidler, A. V. Allain, D. S. Lembke, A. Kis, und A. Imamoglu, *Valley Zemanann effect in elementary optical excitations of monolayer WSe<sub>2</sub>*, Nature Physics **11**, 141 (2015).
- [Str15] T. Strouken und S. W. Koch, *Optically bright p-excitons indicating strong Coulomb coupling in transition-metal dichalcogenides*, Journal of Physics: Condensed Matter **27**, 345003 (2015).
- [Tem12] J.-S. Tempel, F. Veit, M. Aßmann, L. E. Kreilkamp, A. Rahimi-Iman, A. Löffler, S. Höfling, S. Reitzenstein, L. Worschech, A. Forchel, und M. Bayer, *Characterization of two-threshold behavior of the emission from a GaAs microcavity*, Physical Review B **85**, 075318 (2012).
- [Tim09] V. B. Timofeev und A. V. Gorbunov, *Bose-Einstein condensation of dipolar excitons in quantum wells*, Journal of Physics: Conference Series **148**, 012049 (2009).
- [Tim12] V. B. Timofeev und D. Sanvitto, *Exciton Polaritons in Microcavities*, Springer (2012).
- [Tom12] J. L. Tomaino, A. D. Jameson, Y.-S. Lee, G. Khitrova, H. M. Gibbs, A. C. Klettke, M. Kira, und S. W. Koch, *Terahertz Excitation of a Coherent  $\Lambda$ -Type Three-Level System of Exciton-Polariton Modes in a Quantum-Well Microcavity*, Physical Review Letters **108**, 267402 (2012).

- [Ton13] P. Tonndorf, R. Schmidt, P. Böttger, X. Zhang, J. Börner, A. Liebig, M. Albrecht, C. Kloc, O. Gordan, D. R. T. Zahn, S. M. de Vasconcellos, und R. Bratschitsch, *Photoluminescence emission and Raman response of monolayer MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub>*, Optics Express **21**, 4908 (2013).
- [Tso12] P. Tsotsis, P. S. Eldridge, T. Gao, S. I. Tsintzos, Z. Hatzopoulos, und P. G. Savidis, *Lasing threshold doubling at the crossover from strong to weak coupling regime in GaAs microcavity*, New Journal of Physics **14**, 023060 (2012).
- [Uge14] M. M. Ugeda, A. J. Bradley, S.-F. Shi, F. H. da Jornada, D. Y. Q. Y. Zhang, W. Ruan, S.-K. Mo, Z. Hussain, Z.-X. Shen, F. Wang, S. G. Louie, und M. F. Crommie, *Giant bandgap renormalization and excitonic effects in a monolayer transition metal dichalcogenide semiconductor*, Nature Materials **13**, 1091 (2014).
- [Ulb11] R. Ulbricht, E. Hendry, J. Shan, T. F. Heinz, und M. Bonn, *Carrier dynamics in semiconductors studied with time-resolved terahertz spectroscopy*, Reviews of Modern Physics **83**, 543 (2011).
- [Upa68] L. C. Upadhyayula, J. J. Loferski, A. Wold, W. Giriat, und R. Kershaw, *Semiconducting Properties of Single Crystals of n- and p-Type Tungsten Diselenide (WSe<sub>2</sub>)*, Journal of Applied Physics **39**, 4736 (1968).
- [Wag10] M. Wagner, H. Schneider, D. Stehr, S. Winnerl, A. M. Andrews, S. Schartner, G. Strasser, und M. Helm, *Observation of the Intraexciton Autler-Townes Effect in GaAs/AlGaAs Semiconductor Quantum Wells*, Physical Review Letters **105**, 167401 (2010).
- [Wan12] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, und M. S. Strano, *Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides*, Nature Nanotechnology **7**, 699 (2012).
- [Wan14] G. Wang, L. Bouet, D. Lagarde, M. Vidal, A. Balocchi, T. Amand, X. Marie, und B. Urbaszek, *Valley dynamics probed through charged and neutral exciton emission in monolayer WSe<sub>2</sub>*, Physical Review B **90**, 075413 (2014).
- [Wan15a] G. Wang, X. Marie, I. Gerber, T. Amand, D. Lagarde, L. Bouet, M. Vidal, A. Balocchi, und B. Urbaszek, *Giant Enhancement of the Optical Second-Harmonic Emission of WSe<sub>2</sub> Monolayers by Laser Excitation at Exciton Resonances*, Physical Review Letters **114**, 097403 (2015).

- 
- [Wan15b] H. Wang, J. H. Strait, C. Zhang, W. Chan, C. Manolatu, S. Tiwari, und F. Rana, *Fast exciton annihilation by capture of electrons or holes by defects via Auger scattering in monolayer metal dichalcogenides*, Physical Review B **91**, 165411 (2015).
- [Wei92] C. Weisbuch, M. Nishioka, A. Ishikawa, und Y. Arakawa, *Observation of the coupled exciton-photon mode splitting in a semiconductor quantum microcavity*, Physical Review Letters **69**, 3314 (1992).
- [Wer09] E. Wertz, L. Ferrier, D. D. Solnyshkov, P. Senellart, D. Bajoni, A. Miard, A. Lemaître, G. Malpuech, und J. Bloch, *Spontaneous formation of a polariton condensate in a planar GaAs microcavity*, Applied Physics Letters **95**, 051108 (2009).
- [Wer10] E. Wertz, L. Ferrier, D. D. Solnyshkov, R. Johné, D. Sanvitto, A. Lemaître, I. Sagnes, R. Grousson, A. V. Kavokin, P. Senellart, G. Malpuech, und J. Bloch, *Spontaneous formation and optical manipulation of extended polariton condensates*, Nature Physics **6**, 860 (2010).
- [Wu95] Q. Wu und X. Zhang, *Free-space electro-optic sampling of terahertz beams*, Applied Physics Letters **67**, 3523 (1995).
- [Xia14] F. Xia, H. Wang, D. Xiao, M. Dubey, und A. Ramasubramaniam, *Two-dimensional material nanophotonics*, Nature Photonics **8**, 899 (2014).
- [Xu14] X. Xu, W. Yao, D. Xiao, und T. F. Heinz, *Spin and pseudospins in layered transition metal dichalcogenides*, Nature Physics **10**, 343 (2014).
- [Xu15] C. Xu, L. Wang, Z. Liu, L. Chen, J. Guo, N. Kang, X.-L. Ma, H.-M. Cheng, und W. Ren, *Large-area high-quality 2D ultrathin Mo<sub>2</sub>C superconducting crystals*, Nature Materials **14**, 1135 (2015).
- [Yam00] Y. Yamamoto, F. Tassone, und H. Cao, *Semiconductor cavity quantum electrodynamics*, Springer (2000).
- [Yan91] X. L. Yang, S. H. Guo, F. T. Chan, K. W. Wong, und W. Y. Ching, *Analytic solution of a two-dimensional hydrogen atom. I. Nonrelativistic theory*, Physical Review A **43**, 1186 (1991).
- [Yan14] T. Yan, X. Qiao, X. Liu, P. Tan, und X. Zhang, *Photoluminescence properties and exciton dynamics in monolayer WSe<sub>2</sub>*, Applied Physics Letters **105**, 101901 (2014).
- [Ye14] Z. Ye, T. Cao, K. O. Brien, H. Zhu, X. Yin, Y. Wang, S. G. Louie, und X. Zhang, *Probing excitonic dark states in single-layer tungsten disulphide*, Nature **513**, 214 (2014).

- [Yu14] T. Yu und M. W. Wu, *Valley depolarization due to intervalley and intravalley electron-hole exchange interactions in monolayer MoS<sub>2</sub>*, Physical Review B **89**, 205303 (2014).
- [Yua14] H. Yuan, X. Wang, B. Lian, H. Zhang, X. Fang, B. Shen, G. Xu, Y. Xu, S.-C. Zhang, H. Y. Hwang, und Y. Cui, *Generation and electric control of spin-valley-coupled circular photogalvanic current in WSe<sub>2</sub>*, Nature Nanotechnology **8**, 851 (2014).
- [Zak12] B. Zaks, R. B. Liu, und M. S. Sherwin, *Experimental observation of electron-hole recollisions*, Nature **483**, 580 (2012).
- [Zee99] E. Zeek, K. Maginnis, S. Backus, U. Russek, M. Murnane, G. Mourou, H. Kapteyn, und G. Vdovin, *Pulse compression by use of deformable mirrors*, Optics Letters **24**, 493 (1999).
- [Zen12] H. Zeng, J. Dai, W. Yao, D. Xiao, und X. Cui, *Valley polarization in MoS<sub>2</sub> monolayers by optical pumping*, Nature Nanotechnology **7**, 490 (2012).
- [Zha10] X.-C. Zhang und J. Xu, *Introduction to THz wave photonics*, Springer (2010).
- [Zha13] W. Zhao, Z. Ghorannevis, L. Chu, M. Toh, C. Kloc, P.-H. Tan, und G. Eda, *Evolution of Electronic Structure in Atomically Thin Sheets of WS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub>*, ACS Nano **7**, 791 (2013).
- [Zha14] C. Zhang, H. Wang, W. Chan, C. Manolatou, und F. Rana, *Absorption of light by excitons and trions in monolayers of metal dichalcogenide Mo<sub>2</sub>: Experiments and theory*, Physical Review B **89**, 205436 (2014).
- [Zhu11] Z. Y. Zhu, Y. C. Cheng, und U. Schwingenschlögl, *Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors*, Physical Review B **84**, 153402 (2011).

# Danksagung

Am Ende dieser Arbeit ist es mir ein großes Anliegen, einer Reihe von Personen herzlich zu danken, ohne deren aufrichtige Unterstützung und hilfreiches Zutun diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre. Im Einzelnen. . .

Prof. Dr. Rupert Huber dafür, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, an aktuellster Forschung aktiv mitzuwirken. Seine persönliche Betreuung zu jeder Zeit möchte ich besonders hervorheben. Vielen Dank für die beständige Unterstützung, die motivierenden Ideen und dafür, dass er zu jeder Zeit ein offenes Ohr für mich hat.

Dr. Jean-Michel Ménard vom *Max Planck Institute for the Science of Light* in Erlangen, Dr. Jacqueline Bloch, Dr. Alberto Amo, Elisabeth Galopin und Aristide Lemaitre vom *Centre National de la Recherche Scientifique* in Paris für die gute und effiziente Zusammenarbeit bei der Studie der Exziton-Polaritonen sowie zum verbesserten Probedesign. Darüber hinaus Prof. Dr. Dominique Bougeard und Dr. Dieter Schuh von der *Universität Regensburg* sowie Prof. Dr. Cristiano Ciuti vom *Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques* in Paris für hilfreiche, technische Unterstützung und anregende Diskussionen.

Philipp Nagler, Gerd Plechinger, PD. Dr. Tobias Korn und Prof. Dr. Christian Schüller von der *Universität Regensburg* sowie Prof. Dr. Rudolph Bratschitsch von der *Universität Münster* für die äußerst angenehme, schnelle und unkomplizierte Zusammenarbeit bei der Studie der WSe<sub>2</sub>-Monolagen. An dieser Stelle seien auch Prof. Dr. Jaroslav Fabian von der *Universität Regensburg*, Dr. Alexey Chernikov von der *Columbia University* in New York, sowie Steffen Michaelis de Vasconcellos und Robert Schmidt von der *Universität Münster* für weiterhelfende Denkanstöße genannt.

Prof. Dr. Jaroslav Fabian, Prof. Dr. Christian Schüller sowie PD. Dr. Tobias Korn für die Bereitschaft, die Gutachten zu dieser Arbeit zu erstellen.

Den MHz'ern Philipp Steinleitner, Ursula Leierseder, Christian Franklerl, Dr. Michael Porer und Philipp Merkl für die wunderbare Zusammenarbeit und Hilfe im Labor, die perfekte Ergänzung bei den wissenschaftlichen Arbeiten und die sehr angenehme Atmosphäre im Büro.

Den weiteren Kollegen und Freunden Dr. Tyler Cocker, Dr. Christoph Lange, Sebastian Baierl, Dr. Max Eisele, Matthias Hohenleitner, Markus Huber, Fabian Langer, Thomas Maag, Jürgen Raab und Benedikt Urbanek für den wissenschaftlichen Austausch, das Korrekturlesen der Doktorarbeit, das gute Klima untereinander und die zahllosen Unternehmungen nach Feierabend.

Martin Furthmeier, Imke Gronwald, Peter Müller und Ulla Franzke für die schnelle und unkomplizierte Hilfestellung in allen technischen und bürokratischen Belangen.

Meinen Studienkollegen Martin, Tobias, Mane, Christian, Hannes und Florian für die Unterstützung im Studium und die vielen schmackhaften und komatösen Fresssessions.

Sebastian, weil er immer für ein Seidl zu haben ist.

Meinen Schwiegereltern Maria und Harald für die sehr freundliche Aufnahme, die überwältigende Unterstützung zu jeder Zeit und das gute Mollersdorfer.

Meinen Eltern und meinen Brüdern David und Simon, weil ich immer auf sie zurückkommen kann. Danke dafür, dass ich da herkomme, wo ich herkomme.

Meiner Frau Agnes dafür, dass sie mich so akzeptiert und liebt, wie ich bin und Alles mit mir durchmacht. Und natürlich meinem kleinen Sohn Emil, weil er mir gezeigt hat, worauf es im Leben wirklich ankommt: Dadou.



