

Ultraschnelle Dynamik
elektronischer Korrelationen
in Dichalkogenid-Monolagen
und van-der-Waals-Heterostrukturen



DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES DER NATURWISSENSCHAFTEN
(DR. RER. NAT.)
DER FAKULTÄT FÜR PHYSIK DER UNIVERSITÄT REGENSBURG

vorgelegt von
PHILIPP STEINLEITNER
aus Eggenfelden
im Jahr 2018

Das Promotionsgesuch wurde eingereicht am: 27.03.2018.

Die Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. Rupert Huber.

Prüfungsausschuss: Vorsitzender: Prof. Dr. John Schliemann
1. Gutachter: Prof. Dr. Rupert Huber
2. Gutachter: Prof. Dr. Christian Schüller
weiterer Prüfer: Prof. Dr. Tobias Korn

Das Promotionskolloquium fand statt am: 23.10.2018.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Messplatz für ultraschnelle Multi-Terahertz-Spektroskopie	11
2.1 Das Titan:Saphir-Verstärkersystem	12
2.1.1 Der Titan:Saphir-Oszillator	13
2.1.2 Der kollineare Vierfachpass-Verstärker	15
2.1.3 Der Prismenkompressor	16
2.2 Generation und Detektion ultrakurzer Multi-Terahertz-Impulse	16
2.3 Zeitaufgelöste Anrege-Multi-Terahertz-Abtast-Spektroskopie	23
2.3.1 Experimenteller Aufbau	23
2.3.2 Zweidimensionale Multi-Terahertz-Spektroskopie	25
3 Exzitonen in TMDC-basierten Strukturen	29
3.1 Allgemeine Beschreibung von Exzitonen	30
3.2 Eigenschaften von ultradüninem Wolframdiselenid und hexagonalem Bornitrid	34
3.2.1 Das Übergangsmetall dichalkogenid Wolframdiselenid	34
3.2.2 Hexagonales Bornitrid	37
3.2.3 Herstellung von ultradüninem Wolframdiselenid und van-der-Waals-Heterostrukturen	37
3.3 Exzitonen in ultradünnen Schichten	39
3.3.1 Dielektrische Abschirmung	39
3.3.2 Helle und dunkle Exzitonen	42

3.3.3	Stand der Forschung und experimenteller Ansatz	45
4	Direkte Beobachtung ultraschneller Exzitonformation	49
4.1	Experimentelle Rahmenbedingungen und Methodik	51
4.2	Resonante und nicht-resonante Ladungsträgerinjektion	52
4.3	Zeitaufgelöste dielektrische Antwortfunktion und Exzitonformation	56
4.3.1	Spektral aufgelöste dielektrische Antwortfunktion	56
4.3.2	Spektral integrierte dielektrische Antwortfunktion und Exzitonformation	58
5	Dielektrische Kontrolle elektronischer Korrelationen	65
5.1	Experimentelle Rahmenbedingungen und Methodik	67
5.2	Modifikation der dielektrischen Abschirmung	69
5.2.1	Einfluss der Bedeckung auf die dielektrische Antwortfunktion	69
5.2.2	Resultate des Drude-Lorentz-Modells	71
5.3	Theoretische Modellierung, ultraschnelle Dynamik und dunkle Exzitonen	74
5.3.1	Entwicklung der intraexzitonischen Resonanz	74
5.3.2	Entwicklung der Linienbreite	77
5.4	Bestätigung der mikroskopischen Theorie	78
6	Heterostrukturen – neue Möglichkeiten	83
6.1	Resonante Hybridisierung niederfrequenter Elementaranregungen	83
6.2	Formation räumlich getrennter Exzitonen	86
7	Zusammenfassung und Ausblick	91
A	Zusätzliche Informationen zu den experimentellen Kapiteln	95
A.1	Probendegradation bei nicht-resonanter Anregung	95
A.2	Drude-Lorentz-Modell zur Beschreibung der spektral aufgelösten dielektrischen Antwortfunktion	98
A.3	Zeitliche Entwicklung der Fitparameter	99
B	Veröffentlichungen	103

Literaturverzeichnis	105
Danksagung	117

Einleitung

Mit der Entdeckung von Graphen durch Konstantin Novoselov und Andre Geim [Nov04] wurde die Festkörperphysik des einundzwanzigsten Jahrhunderts revolutioniert und nachhaltig geprägt. Aufgrund dessen wurden die beiden Physiker sechs Jahre nach ihrem spektakulären Fund für ihre wegbereitenden Arbeiten zu Graphen mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet. Bei diesem einzigartigen Material handelt es sich um eine spezielle zweidimensionale Anordnung von Kohlenstoffatomen. Dabei ist jedes Kohlenstoffatom im Winkel von 120° mit drei weiteren Kohlenstoffatomen über eine kovalente chemische Bindung verbunden. Dadurch bildet sich eine hexagonale Struktur aus, ähnlich einer Bienenwabe. Aufgrund seiner außergewöhnlichen Struktur besitzt Graphen eine Vielzahl ungewöhnlicher Eigenschaften. Dazu zählt unter anderem eine lineare Bandstruktur an sechs ausgezeichneten Punkten der Brillouinzone. Dies hat zur Folge, dass Elektronen an diesen Punkten als masselose Teilchen beschrieben werden können, was einige interessante und einzigartige Quantenphänomene nach sich zieht, wie beispielsweise den ungewöhnlichen Quanten-Hall-Effekt [Nov05]. Trotz seiner außergewöhnlichen Struktur und vielen potentiellen Anwendungsmöglichkeiten in der Elektronik sind Graphen für die Anwendbarkeit in der Optoelektronik klare Grenzen gesetzt. Dies liegt daran, dass sich an den sechs ausgezeichneten Punkten der Brillouinzone das Valenzband und das Leitungsband berühren, weshalb Graphen *keine* endlich große Bandlücke besitzt. Graphen wird daher im Englischen auch als *gapless semiconductor* bezeichnet. Somit wurde mit der Entdeckung von Graphen intensivst nach weiteren zweidimen-

sionalen Halbleiterstrukturen endlich großer Bandlücke geforscht, die dadurch völlig neue Perspektiven in der Optoelektronik ermöglichen.

Mit der Materialklasse der halbleitenden Übergangsmetall-dichalkogenide (englisch: *transition metal dichalcogenides*, kurz: TMDCs) kann dieses Problem gelöst werden, weshalb TMDCs in den letzten Jahren in den Fokus der Halbleiterforschung rückten. Auf der Basis dieser Materialien können mit relativ geringem Aufwand alternative zweidimensionale Halbleiterschichten endlich großer Bandlücke hergestellt werden. TMDCs werden im Allgemeinen durch die chemische Formel MX_2 beschrieben. Dabei bezeichnet M ein Atom der Übergangsmetalle, während X ein Atom aus der Gruppe der Kalkbildner darstellt. Typische Vertreter dieser Materialklasse sind Wolframdiselenid (WSe_2), Wolframdisulfid (WS_2), Molybdändiselenid ($MoSe_2$) und Molybdändisulfid (MoS_2). Sie setzen sich ähnlich wie Graphit, das aus vielen Graphenschichten – gebunden durch van-der-Waals-Kräfte – aufgebaut ist, aus einzelnen Monolagen zusammen. Eine Monolage besteht dabei aus einer Lage von M-Atomen zwischen zwei Lagen von X-Atomen. Diese sind jeweils in einer hexagonalen Struktur angeordnet und über starke kovalente Bindungen aneinander gebunden. Zwischen den Monolagen hingegen wirken schwache van-der-Waals-Kräfte. Die Schwäche der van-der-Vaals-Bindungen nutzt man gezielt zur Herstellung von TMDC-Monolagen. Durch mechanische Exfoliation lassen sich so einzelne Monolagen vom Volumenkristall abziehen. Dabei vollzieht sich beim Übergang von der mehrlagigen Struktur zur Monolage eine bemerkenswerte Transformation von einer indirekten zu einer direkten Bandlücke [Spl10; Mak10]. Im Gegensatz zu Graphen besitzen TMDC-Monolagen somit eine direkte und endlich große Bandlücke, deren Energie im sichtbaren bis nahinfraroten Spektralbereich liegt [Ton13]. Die einzigartige Kombination von Kristall- und Bandstruktur macht somit ultradünne TMDCs besonders interessant für elektronische und optoelektronische Anwendungen [Rad11; LS13; Ros14], die mit Graphen nur sehr schwer realisiert werden können. Deshalb haben TMDC-Monolagen in den letzten Jahren die zweidimensionale Halbleiterforschung maßgeblich geprägt.

Im Gegensatz zu konventionellen Halbleitern wie Silizium oder Galliumarsenid werden die optischen und elektronischen Eigenschaften der TMDC-Monolagen durch sogenannte Exzitonen dominiert. Wird ein Elektron aus dem Valenzband eines Halb-

leiters in das Leitungsband angehoben, zum Beispiel durch optische Anregung, bleibt ein Loch im Valenzband zurück. Da das Elektron und das Loch gegensätzliche Ladungen tragen, können sie sich aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung zu einem neuen Quasiteilchen binden, dem Exziton. Aufgrund der starken Ähnlichkeit des Exzitons zum Wasserstoffatom besitzt es verschiedene diskrete Energieniveaus, die unter Berücksichtigung der Schwerpunktsbewegung parabolisch im Schwerpunktsimpuls Q sind [Czy08] (Abbildung 1.1). Ob nun Exzitonen oder ungebundene Elektron-Loch-Paare die elektronischen und optischen Eigenschaften des Halbleiters prägen, hängt empfindlich von ihrer Stabilität gegenüber thermischer Anregung ab. Die Bindungsenergie, welche die zur Dissoziation des gebundenen Zustandes nötige Energie ist, stellt hierfür ein Maß dar. In typischen Halbleitern wie Galliumarsenid beträgt diese nur wenige Millielektronenvolt (im Folgenden mit meV abgekürzt), da die exzitonische Bindung aufgrund von starker dielektrischer Abschirmung deutlich abgeschwächt wird. Somit ist die thermische Energie bei Raumtemperatur ausreichend, um die Quasiteilchen vollständig zu ionisieren. Deshalb sind die Quasiteilchen nur bei kryogenen Temperaturen zu beobachten und spielen in vielen technologischen Anwendungen eine deutlich untergeordnete Rolle. Die Situation ändert sich jedoch dramatisch im Fall von atomar dünnen TMDC-Monolagen. Aufgrund der Zweidimensionalität der Monolage und der endlichen Ausdehnung der elektrischen Feldlinien zwischen Elektron und Loch verläuft ein Großteil der exzitonischen Feldlinien außerhalb der Monolage, woraus eine inhomogene dielektrische Umgebung resultiert. Da die dielektrische Abschirmung außerhalb der Monolage in Luft oder Vakuum geringer als in der Monolage ist, werden die exzitonischen Feldlinien und damit die Bindung nur wenig abgeschwächt. Dies führt in Kombination mit der Einschränkung der Beweglichkeit der Ladungsträger auf zwei Dimensionen zu einem dramatischen Anstieg der Bindungsenergie. Diese kann, abhängig von der dielektrischen Umgebung der Monolage, mehrere hundert meV erreichen [Ram12; Ber13; Zha14; Ye14; He14; Che14; Uge14; Pöl15]. Aufgrund dessen dominieren Exzitonen selbst bei Raumtemperatur die grundlegenden physikalischen Eigenschaften der TMDC-Monolagen.

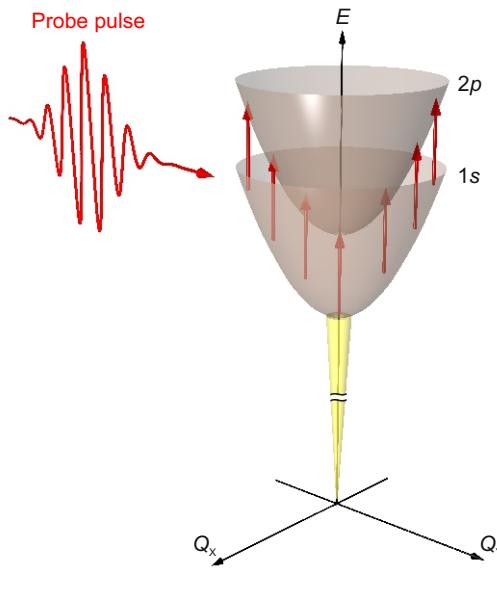


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung wasserstoffähnlicher exzitonischer Energieniveaus ($1s$, $2p$) als Funktion des Schwerpunktsimpulses $Q = \sqrt{Q_x^2 + Q_y^2}$. Der gelbe Kegel stellt den sogenannten Lichtkegel dar, innerhalb welchem ($Q \approx 0$) Exzitonen optisch erzeugt werden und auch strahlend zerfallen können. Diese Zustände werden daher als optisch hell bezeichnet. Exzitonen außerhalb des Lichtkegels ($Q > 0$) sind optisch dunkel, da ihr strahlender Kanal blockiert ist. Die roten Pfeile markieren den intraexzitonischen $1s$ - $2p$ -Übergang, der durch einen Multi-THz-Impuls (Probe pulse) induziert wird. Dabei können optisch helle und optisch dunkle Zustände gleichermaßen adressiert werden.

Um jedoch TMDC-Monolagen und insbesondere die exzitonischen Eigenschaften für optoelektronische Anwendungen wie Leuchtdioden, Photodetektoren oder Photovoltaikelemente effizient nutzen zu können, gibt es trotz intensiver Forschung einige wichtige und offene Fragestellungen, die es zu beantworten gilt. In der vorliegenden Arbeit werden deshalb zwei zentrale Phänomene in TMDC-Monolagen untersucht, die bisher noch nicht direkt beobachtet werden konnten. Zum einen: Wie schnell bilden sich Exzitonen in einer WSe_2 -Monolage aus ursprünglich ungebundenen Elektron-Loch-Paaren? Zum anderen: Wie lassen sich durch Heterostrukturierung die elektronischen Korrelationen, sprich die Exzitonen, in einer WSe_2 -Monolage gezielt manipulieren?

Die Grundlage der Experimente bildet ein maßgeschneidertes Titan:Saphir-Verstärkersystem, das ultrakurze Lichtimpulse im nahinfraroten (im Folgenden mit NIR abgekürzt) Spektralbereich erzeugt. Durch optische Gleichrichtung der Laserimpulse in einem nichtlinear optischen Kristall werden ultrakurze, breitbandige und phasenstarre Multi-Terahertz-Impulse erzeugt (im Folgenden wird Terahertz mit THz abgekürzt; $1 \text{ THz} = 1 \times 10^{12} \text{ Hz}$). Im Rahmen eines Anrege-Abtast-

Experiments tasten diese – nach optischer Anregung der Probe – den in der TMDC-Probe optisch induzierten Nicht-Gleichgewichtszustand ab und werden anschließend mittels elektro-optischen Abtastens nach Amplitude und Phase aufgelöst detektiert. Dass die tatsächliche THz-Wellenform vorzeichensensitiv aufgezeichnet werden kann, ist dabei besonders hervorzuheben und stellt eine essentielle Eigenschaft der THz-Zeitdomänen-Spektroskopie dar. Erst dadurch ist es möglich, die *komplexwertige* dielektrische Antwortfunktion zu extrahieren, und zwar ohne Zuhilfenahme der Kramers-Kronig-Relation. Dies erfolgt durch einen Vergleich der Wellenformen, die durch die *unangeregte* beziehungsweise die angeregte Probe transmittiert wurden. Um zusätzlich die zeitliche Entwicklung des Nicht-Gleichgewichtszustandes mit einer Zeitauflösung im Femtosekundenbereich ($1\text{ fs} = 1 \times 10^{-15}\text{ s}$) zugänglich zu machen, wird die Zeitverzögerung zwischen Anregen und Abtasten variiert. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete experimentelle Methodik der Anrege-Multi-THz-Abtastspektroskopie konnte bereits in der Vergangenheit erfolgreich zur Untersuchung von TMDC-Monolagen angewendet werden und damit entscheidend zur Klärung unverstandener physikalischer Phänomene beitragen. So wurde in einer Pionierarbeit von Pöllmann *et al.* [Pöl15] erstmals der wasserstoffähnliche $1s\text{-}2p$ -Übergang von optisch resonant erzeugten Exzitonen mit phasenstarren Multi-THz-Impulsen abgetastet (Abbildung 1.1) und die charakteristische Übergangsenergie zu rund 170 meV bestimmt. Darüber hinaus enthüllte eine zeitaufgelöste Studie der dielektrischen Antwort einen ultraschnellen strahlenden Zerfall von optisch hellen Exzitonen mit einer Zeitkonstante von etwa 200 fs , an den sich die nicht-strahlende Auger-Rekombination von optisch dunklen Exzitonen anschließt [Kum14; Pöl15]. Da optisch helle Zustände, im Gegensatz zu dunklen, strahlend zerfallen und optisch erzeugt werden können, vermag die oft angewandte Photolumineszenzspektroskopie es nicht, die dunklen Zustände zu erfassen, wodurch ein Großteil der exzitonischen Population unzugänglich bleibt [Pöl15]. Durch resonantes Abtasten des intraexzitonischen $1s\text{-}2p$ -Übergangs hingegen können optisch helle *und* optisch dunkle Zustände untersucht werden (Abbildung 1.1), da dieser Übergang unabhängig von exzitonischen Schwerpunktsimpulsen Q sowie Spinkonfigurationen ist [Pöl15; Ber17]. Die Anrege-Multi-THz-Abtastspektroskopie liefert also die besten Voraussetzungen, um wichtige Fragestellungen in TMDC-Monolagen auf die direkteste Art zu beantworten.

ten. Dazu gehört beispielsweise, wie schnell sich Exzitonen aus ursprünglich ungebundenen Elektron-Loch-Paaren formieren. Im Gegensatz zur Zerfallsdynamik von Exzitonen [Pöl15] konnte deren Formation bisher noch nicht direkt beobachtet werden und soll deshalb im ersten experimentellen Teil der Arbeit untersucht werden.

Direkte Beobachtung der ultraschnellen Exzitonformation in einer Wolframdiselenid-Monolage

Für optoelektronische Anwendungen im Bereich der TMDC-Monolagen ist es unabdingbar, die genaue Dynamik der elektronischen Korrelationen zu kennen und zu verstehen. Dazu gehören die Zerfalls- sowie die Formationsdynamik gerade von Exzitonen, da diese die elektronischen und optischen Eigenschaften der ultradünnen Schichten dominieren. Die meisten technologischen Anwendungen wie Photodetektoren oder Solarzellen werden in einem nicht-resonanten Anregungsregime betrieben. Das bedeutet, dass die typischen Photonenergien die optische Bandlücke deutlich übersteigen, wodurch zunächst ungebundene Elektron-Loch-Paare mit hoher Überschussenergie erzeugt werden. Um TMDCs somit effizient in zukünftigen optoelektronischen Bauteilen wie Photodetektoren nutzen zu können, muss die Relaxationsdynamik der Ladungsträger sowie die Exzitonformation nach nicht-resonanter Anregung verstanden werden. Theoretische Berechnungen [Thi16] sagen für die Exzitonformation in TMDC-Monolagen eine Sub-Pikosekundenzeitskala voraus, was bereits durch eine erste *indirekte* Studie bestätigt werden konnte [Ceb16]. Die Ergebnisse dieser experimentellen Studie basieren jedoch, wie Photolumineszenzexperimente, auf Übergängen zwischen Valenz- und Leitungsband. Dadurch ist nur ein Bruchteil der Exzitonen im System zugänglich, nämlich die optisch hellen Zustände innerhalb des Lichtkegels.

Deshalb soll im ersten experimentellen Teil der Arbeit nun auf *direkte* Art untersucht werden, wie schnell sich Exzitonen aus ungebundenen Elektron-Loch-Paaren in einer WSe₂-Monolage bilden. Hierzu werden zunächst ungebundene Elektron-Loch-Paare weit oberhalb der fundamentalen Bandlücke nicht-resonant optisch generiert und danach das System zu verschiedenen Zeiten mit einem Multi-THz-Impuls abgetastet. Dessen Energie wird dabei resonant zum wasserstoffähnlichen 1s-2p-Übergang der Exzitonen gewählt. Dies erlaubt es zum einen, eindeutig zwischen un-

gebundenen und gebundenen Elektron-Loch-Paaren zu unterscheiden, da deren dielektrische Antwortfunktionen deutlich verschieden zueinander sind [Hub01; Kai03; Kai09; Mén14; Pöl15]. Denn während für Exzitonen ein absorptives, Lorentz-artiges Verhalten die dielektrische Antwort dominiert [Kai03; Hub06; Kai09; Pöl15], zeigen ungebundene Elektron-Loch-Paare eine induktive, Drude-artige Antwort [Hub01; Kai03; Kai09]. Zum anderen können durch das resonante Abtasten alle Arten von Exzitonen, optisch helle und optisch dunkle Zustände, gleichermaßen untersucht werden [Pöl15; Ber17] (Abbildung 1.1). Infolge nicht-resonanter Anregung erwartet man aufgrund hoher Überschussenergien Beiträge von ungebundenen Elektron-Loch-Paaren und Exzitonen zur dielektrischen Antwortfunktion. Da mit Hilfe von Multi-THz-Impulsen klar zwischen beiden Arten unterschieden werden kann, stellt die Anrege-Multi-THz-Abtast-Spektroskopie die beste Methode dar, um die Frage nach der Exzitonformation zu beantworten. Die experimentell gewonnene, zeitlich und spektral aufgelöste dielektrische Antwortfunktion und die Anpassung eines etablierten Drude-Lorentz-Modells an die experimentellen Daten bilden zusammen mit der spektral integrierten dielektrischen Antwortfunktion die Grundlage der Diskussion. Die Resultate deuten auf eine schnelle Relaxation ungebundener Elektron-Loch-Paare in die Minima der Bandstruktur innerhalb der ersten hundert Femtosekunden nach nicht-resonanter Anregung hin. Interessanterweise sind trotz hoher Überschussenergien bereits nach 400 fs 60 % der ursprünglichen Ladungsträger zu Exzitonen gebunden. Dies ist ein klares Indiz für eine ultraschnelle Exzitonformation in der WSe₂-Monolage. Des Weiteren zeigt sich, dass ein beträchtlicher Anteil von ungebundenen Elektron-Loch-Paaren noch nach mehreren Pikosekunden beobachtet werden kann, was auf eine starke Nicht-Gleichgewichtssituation zu späten Zeiten hindeutet. Die hier gewonnenen Erkenntnisse sind essentiell für optoelektronische Bauteile wie Photodetektoren, da sie einen Einblick in etwaige Reaktions- und Schaltzeiten sowie Quanteneffizienzen liefern. Da die Formations- und auch Zerfallsdynamik [Pöl15] von Exzitonen damit im Detail bekannt ist, stellt sich die Frage, wie elektronische Korrelationen und deren Dynamik in TMDC-Monolagen nun kontrolliert und gezielt manipuliert werden können. Eine Antwort darauf wird im zweiten Teil der Arbeit gegeben, das sich mit der dielektrischen Kontrolle elektronischer Korrelationen in einer van-der-Waals-Heterostruktur beschäftigt.

Dielektrische Kontrolle elektronischer Korrelationen in einer van-der-Waals-Heterostruktur

Da der Großteil der exzitonischen Feldlinien außerhalb der ultradünnen Schicht liegt, sind Exzitonen in TMDC-Monolagen enorm empfindlich auf ihre dielektrische Umgebung. Somit können exzitonische Eigenschaften innerhalb der Monolage entscheidend durch die Modifikation der dielektrischen Umgebung beeinflusst werden [Cud11; Fan14; Uge14; Rös16; Sti16; Cad17; Raj17; Bor17; Aja17]. Diese Modifikation wird durch einfaches Bedecken einer Monolage mit einem elektrisch isolierenden Material erreicht. Die dabei neu entstandene Struktur wird aufgrund der Bindungsverhältnisse zwischen den Schichten als van-der-Waals-Heterostruktur bezeichnet. Der Vorteil von isolierenden Deckschichten liegt darin, dass kein Ladungsträgertransfer zwischen den Schichten [Lee14; Hon14; Riv15; Rig15; Che16] stattfinden kann und so die elektronischen Korrelationen innerhalb der Monolage gezielt beeinflusst werden können, ohne dabei die chemische Struktur dieser zu ändern [Raj17] oder räumlich indirekte Exzitonen zu erzeugen [Hon14; Riv15; Rig15; Che16]. In der Vergangenheit konnte so bereits die Elektron-Phonon-Wechselwirkung kontrolliert werden [Jin16; Cho17] und laterale Heterostrukturen mit einer Größenordnung im Nanometerbereich [Rös16; Raj17] konnten realisiert werden.

Trotz intensiver Forschung im Bereich der van-der-Waals-Heterostrukturen wurde bisher der Einfluss einer isolierenden Deckschicht auf die intraexzitonischen Übergänge noch nicht direkt resonant untersucht. Dies soll deshalb im zweiten experimentellen Teil der Arbeit erstmalig geschehen. Als Grundlage der Forschung dient eine mit isolierendem hexagonalem Bornitrid (hBN) bedeckte WSe₂-Monolage. Im Rahmen eines Anrege-Multi-THz-Abtast-Experiments werden zunächst optisch helle Exzitonen im 1s-Grundzustand erzeugt und danach der wasserstoffähnliche 1s-2p-Übergang mit Multi-THz-Impulsen zu verschiedenen Zeiten resonant abgetastet. Ein Vergleich der dielektrischen Antwortfunktion der Heterostruktur mit der einer unbedeckten Monolage offenbart zwei entscheidende Unterschiede. Zum einen führt die Bedeckung der WSe₂-Monolage mit hBN zu einer signifikanten Rotverschiebung der 1s-2p-Übergangsenergie von 23 meV. Dies ist das Resultat der stärkeren Abschirmung der exzitonischen Feldlinien durch die hBN-Schicht. Zum anderen bewirkt die Bedeckung eine Reduktion der Linienbreite des 1s-2p-Übergangs um 23 %. Erklä-

ren lässt sich diese Beobachtung durch die verringerte Exziton-Exziton-Streuung in der Heterostruktur im Vergleich zu einer unbedeckten Monolage. Zudem zeigt die ultraschnelle Zeitdynamik der dielektrischen Antwortfunktion der bedeckten Monolage eine klare Blauverschiebung der $1s-2p$ -Übergangsenergie sowie eine signifikante Zunahme der Linienbreite. Dies ist ein eindeutiges Zeichen für die Bildung von dunklen Exzitonen, die sich aus der anfänglich injizierten hellen Population formieren. Mikroskopische Berechnungen eines Kollaborationspartners (Gruppe um Prof. Dr. Ermin Malic, Department of Physics, Chalmers University of Technology, Göteborg, Schweden) unterstützen dabei die Interpretation der experimentellen Resultate. Die hier vorgestellte, elegante Art der deterministischen Modifikation elektronischer Korrelationen mittels Heterostrukturierung bietet vielfältige Möglichkeiten im technologischen Bereich. Denn im Gegensatz zu Graphen können vor allem optoelektronische Bauteile mit maßgeschneiderten Eigenschaften realisiert werden.

Diese Arbeit stellt zwei erstmalig durchgeführte Klassen von Experimenten vor, die entscheidende Fragen bezüglich TMDCs (Kapitel 4) und van-der-Waals-Heterostrukturen (Kapitel 5) auf die direkteste Art beantworten können. Durch resonantes Abtasten der wasserstoffähnlichen exzitonischen Zustände kann so ein allumfassendes Bild der elektronischen Korrelationen in diesen Materialen gewonnen werden. Dass sich die Methode der Anrege-Multi-THz-Abtast-Spektroskopie auch auf viele weitere hochinteressante TMDC-basierte Probenysteme anwenden lässt, zeigen die am Ende der Arbeit vorgestellten weiterführenden Experimente (Kapitel 6). Ihr Grundstein wurde ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit gelegt.

Kapitel 2

Messplatz für ultraschnelle Multi-Terahertz-Spektroskopie

Dieses Kapitel behandelt die technologischen Grundlagen für die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente an einer atomar dünnen WSe₂-Monolage und einer van-der-Waals-Heterostruktur. Um die ultraschnelle Dynamik von elektronischen Korrelationen in diesen Materialsystemen, insbesondere der Exzitonen, experimentell zugänglich machen zu können, wird ein charakteristischer interner Freiheitsgrad der Exzitonen ausgenutzt, nämlich der intraexzitonische 1s-2p-Übergang. In der Pionierarbeit von Pöllmann *et al.* [Pöll15] wurde dieser Übergang erstmals resonant mit ultrakurzen Multi-THz-Impulsen angeregt und so ein ultraschneller strahlender Zerfall von Exzitonen gefunden. Das dabei angewandte Konzept der zeitaufgelösten Anrege-Multi-THz-Abtast-Spektroskopie wird in der vorliegenden Arbeit ebenfalls Verwendung finden: Einerseits um Exzitonen in ihrem Entstehungsprozess zu beobachten und andererseits um den Einfluss der Modifikation der dielektrischen Umgebung durch hexagonales Bornitrid in einer WSe₂-Monolage messbar zu machen.

Das im Folgenden beschriebene und für die Experimente maßgeschneiderte Titan:Saphir-Verstärkersystem stellt hierfür die Grundlage dar und vermag es, ultrakurze, phasenstarre und breitbandige Multi-THz-Impulse zu generieren und gleichzeitig hohen Anforderungen bezüglich Rauschamplitude und Langzeitstabilität zu genügen. Erst dies ermöglicht es, Messungen an atomar dünnen Schichten überhaupt erfolgreich durchzuführen. Der gesamte experimentelle Messplatz gliedert sich da-

bei in zwei wesentliche Komponenten: Das Titan:Saphir-Verstärkersystem sowie den Aufbau für die Anrege-Multi-THz-Abtast-Spektroskopie. Letzterer erlaubt die Generation und Detektion ultrakurzer, phasenstarrer und breitbandiger Multi-THz-Impulse, die für das angestrebte resonante Abtasten von intraexzitonischen Übergängen unabdingbar sind. Das folgende Kapitel unterteilt sich in die Beschreibung des Titan:Saphir-Verstärkersystems, der Generation und Detektion ultrakurzer Multi-THz-Impulse sowie des Prinzips der Anrege-Multi-THz-Abtast-Spektroskopie.

2.1 Das Titan:Saphir-Verstärkersystem

Da bei den angestrebten, höchst empfindlichen Untersuchungen an atomar dünnen Monolagen sehr geringe Signalstärken zu erwarten sind, müssen an das zugrundeliegende Verstärkersystem hohe Anforderungen im Hinblick auf Rauscharmut, Langzeitstabilität sowie hohe Repetitionsraten bei ausreichend großen Impulsenergien gestellt werden. Das im Folgenden beschriebene Titan:Saphir-Verstärkersystem [Hub03] wird all diesen Ansprüchen gerecht. Es erzeugt ultrakurze Laserimpulse im NIR-Spektralbereich mit einer minimalen Dauer von $t_{\min} = 12 \text{ fs}$, kombiniert mit Repetitionsraten von bis zu $f_{\text{rep}} = 4 \text{ MHz}$ und Impulsenergien von bis zu $E_{\max} = 1.5 \mu\text{J}$. Die Zentralwellenlänge λ_c der NIR-Impulse kann zwischen 740 nm und 850 nm kontinuierlich durchgestimmt werden, wobei eine spektrale Bandbreite δ_{λ} von über 100 nm (volle Halbwertsbreite, FWHM) möglich ist. Die exzelle Rauschcharakteristik des Verstärkersystems wird durch einen rauscharmen, frequenzverdoppelten und aktiv stabilisierten Neodym:Yttrium-Vanadat (Nd:YVO₄) Festkörperpumplaser sichergestellt. All dies ist unabdingbar, um pumpinduzierte Änderungen in der Multi-THz-Transmission selbst an atomar dünnen Schichten messen zu können.

Abbildung 2.1 skizziert das Verstärkersystem: Ein Titan:Saphir-Oszillatator (a) erzeugt NIR-Impulse, deren Impulsenergie in einem kollinearen Vierfachpass-Verstärker (b) hochskaliert wird. Die Dispersion der verstärkten Impulse wird in einem nachgeschalteten Prismenkompressor (c) kompensiert, wodurch die Impulse auf eine minimale zeitliche Dauer von $t_{\min} = 12 \text{ fs}$ komprimiert werden können. In den folgenden Abschnitten wird die Funktionsweise der einzelnen Komponenten des Verstärkersystems genauer beleuchtet.

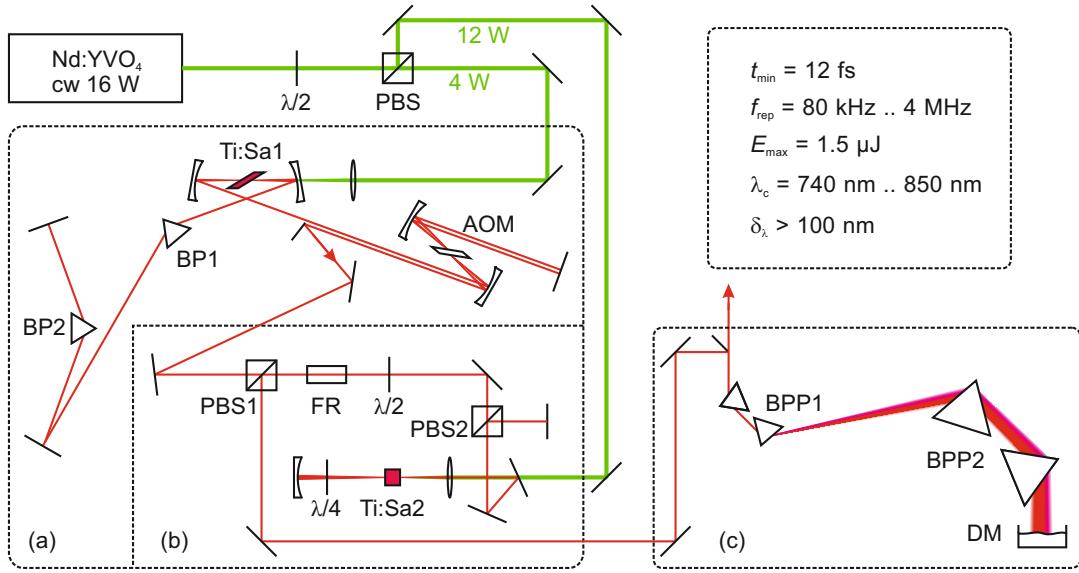


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung und Kenndaten des Titan:Saphir-Verstärkersystems. Die optische Ausgangsleistung des Nd:YVO₄-Dauerstrichlasers (cw) kann mit Hilfe eines Polarisationsstrahlteilers (PBS) und einer $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte variabel aufgeteilt werden. (a) Titan:Saphir-Oszillatoren. BP1, BP2: Brewster-Prismen. AOM: Akusto-optischer Modulator. Ti:Sa1: Titan-Saphir-Kristall. (b) Kollinearer Vierfachpass-Verstärker. PBS1, PBS2: Polarisationsstrahlteiler. FR: Faraday-Rotator. Ti:Sa2: Titan:Saphir-Kristall. (c) Prismenkompressor. BPP1, BPP2: Brewster-Prismenpaare. DM: Deformierbarer Spiegel.

2.1.1 Der Titan:Saphir-Oszillatator

Der passiv modengekoppelte Titan:Saphir-Oszillatator (Abbildung 2.1(a)) bildet das Herzstück des gesamten Verstärkersystems und basiert auf einem Design, welches von Pshenichnikov *et al.* [Psh94] vorgeschlagen wurde.

Das aktive Medium bildet ein mit Titan-Ionen Ti³⁺ hochdotierter Saphir-Kristall (Al₂O₃, Ti:Sa1). Die für die Lasertätigkeit relevanten elektronischen Energieniveaus der Titan-Ionen sind aufgrund einer ausgeprägten Elektron-Phonon-Kopplung im Kristall stark verbreitert, wodurch sich ein Quasi-Vierniveausystem ausbilden kann [Mou86]. Aus dieser Verbreiterung resultiert eine große und effiziente Verstärkungsbandbreite in einem Bereich von 650 nm bis 1000 nm, weshalb der Titan:Saphir-Kristall nach dem Unschärfeprinzip zur Erzeugung ultrakurzer Laserimpulse im

NIR-Spektralbereich prädestiniert ist [Mou86]. Aufgrund dieser herausragenden Eigenschaft ist der Kristall bis heute eines der wichtigsten aktiven Medien zur Realisierung von gepulsten Festkörperlasern [Bra00]. Damit sich kurze Lichtimpulse im Femtosekundenbereich tatsächlich ausbilden können, ist neben der großen Verstärkungsbandbreite eine feste Phasenbeziehung zwischen allen benachbarten longitudinalen Moden, die im Resonator anschwingen und vom aktiven Medium unterstützt werden, nötig. Erreicht wird dies üblicherweise durch einen nichtlinear optischen Effekt, die sogenannte optische Kerr-Linse [Mil10], welche eine Eigenschaft des aktiven Mediums selbst ist. Dabei erfährt die Strahlung im Titan:Saphir-Kristall einen intensitätsabhängigen Brechungsindex gemäß der Formel $n(\mathbf{r}, t) = n_0 + n_2 \cdot I(\mathbf{r}, t)$ mit $n_2 = 3.1 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ [Squ91; Dem10]. Bei einem gaußförmigen transversalen Modenprofil fungiert somit das aktive Medium als Linse mit intensitätsabhängiger Brennweite. Statistische Fluktuationen in den longitudinalen Resonatormoden führen zu zeitlichen Intensitätsspitzen. Da Intensitätsspitzen stärker fokussiert werden, kann durch geeignete Justage der räumliche Überlapp zwischen diesen und dem besetzungsinvertierten Bereich des Titan:Saphir-Kristalls vergrößert werden. Intensitätsspitzen werden somit effektiver verstärkt, wodurch letztendlich der gepulste Betrieb gegenüber dem Dauerstrichbetrieb bevorzugt wird, bei dem die Phasen der verschiedenen longitudinalen Moden völlig unkorreliert zueinander sind. Man spricht deshalb von passiver Modenkopplung, wobei Impulsdauern von wenigen Femtosekunden realisiert werden können [Ell01].

Der Oszillatorkristall (Ti:Sa1) wird von dem bereits erwähnten Nd:YVO₄-Festkörperlaser optisch mit einer Leistung von 4 W bei einer Wellenlänge von 532 nm im Dauerstrichbetrieb gepumpt. Zur Minimierung von Reflexionsverlusten wird der Kristall vom Pumplaser im Brewsterwinkel getroffen. Der dadurch im Kristall entstehende astigmatische Fokus wird durch gekippte Faltungsspiegel kompensiert [Kog72]. Des Weiteren steht der Oszillatorkristall zur Abführung von Wärme, die durch die Absorption des Pumplichts entsteht, mit einem Peltier-Element im thermischen Kontakt. Die beiden Brewster-Prismen (BP1, BP2) dienen zur Dispersionskompensation und verhindern somit das zeitliche Auseinanderlaufen der Impulse während eines Umlaufs im Laserresonator. Darüber hinaus kann mit diesen die spektrale Form der Impulse im Oszillatorkristall definiert werden. Mit Hilfe eines akusto-optischen Modu-

lators (AOM) werden die NIR-Impulse selektiv ausgekoppelt. Hierbei erzeugt ein Piezoelement in einem Quarz-Kristall eine akustische Welle, die für die Impulse als Beugungsgitter fungiert. Die Treibereinheit des AOM ist dabei mit der Umlauffrequenz der Impulse im Oszillatator ($\nu_{\text{osc}} = 80 \text{ MHz}$) synchronisiert und erlaubt es, die NIR-Impulse mit Repetitionsraten, die Bruchteilen von ν_{osc} entsprechen (80 kHz bis zu 4 MHz möglich), mit einer Effizienz von bis zu 70 % auszukoppeln.

2.1.2 Der kollineare Vierfachpass-Verstärker

Die Energie der Impulse, die mit Hilfe des akusto-optischen Modulators ausgekoppelt werden, beträgt bis zu 40 nJ. Um die hier vorgestellten Experimente überhaupt durchführen zu können, muss die Impulsenergie mittels einer Verstärkerstufe zunächst erhöht werden. Die ausgekoppelten Impulse durchlaufen deshalb einen kollinearen Titan:Saphir-Verstärker in Vierfachpass-Geometrie. Schematisch dargestellt ist dieser in Abbildung 2.1(b). Das Herzstück des Verstärkers ist ein zweiter hochdotierter Titan:Saphir-Kristall (Ti:Sa2), der durch denselben Nd:YVO₄-Pumplaser optisch mit einer Leistung von 12 W gepumpt wird. Die NIR-Impulse durchlaufen den Verstärkerkristall insgesamt vier Mal, was durch eine geschickte Kombination von Polarisationsstrahlteiler (PBS2) und $\lambda/4$ -Verzögerungsplatte möglich wird. Der Faraday-Isolator zusammen mit der $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte sorgt dafür, dass die Impulse nach der viermaligen Verstärkung nicht zurück in den Titan:Saphir-Oszillatator laufen, und trennt somit die einlaufenden von den auslaufenden NIR-Impulsen. Um die Effizienz des Verstärkersystems zu steigern, wird der Kristall mittels einer Peltier-Kaskade auf eine Temperatur von 224 K gekühlt. Dies hat den Vorteil, dass zum einen die Lebenszeit des oberen Laserniveaus erhöht wird und zum anderen die Ausbildung einer thermischen Linse [Hub04] abgeschwächt wird. Spezielle Antireflex-Beschichtungen auf allen optischen Elementen und dem Verstärkerkristall helfen dabei, den Verstärkungsfaktor und damit die Impulsenergie weiter zu erhöhen. Mit dem Verstärkersystem lässt sich bei einer Repetitionsrate von 400 kHz eine maximale Energie von 1.5 μJ pro Impuls erreichen. Für weiterführende Informationen bezüglich der Vierfachpass-Geometrie sei auf [Por14a] verwiesen.

2.1.3 Der Prismenkompressor

Während der Verstärkung durchlaufen die aus dem Oszillator ausgekoppelten Impulse eine Vielzahl an dispersiven optischen Elementen. Besonders zu erwähnen sind hierbei die beiden Polarisationsstrahlteiler aus SF2-Glas (PBS1, PBS2) sowie die zweifache Transmission durch den Terbium-Gallium-Granat-Kristall [Sch94] des Faraday-Isolators. Dies führt dazu, dass die NIR-Impulse zeitlich auf eine Dauer von 2.9 ps gestreckt werden [Por14a]. Da jedoch für die Ausnutzung nichtlinear optischer Effekte zur Generation von Multi-THz-Impulsen (siehe Abschnitt 2.2) eine möglichst kurze Impulsdauer gewährleistet werden muss, ist es unerlässlich, die Impulse zeitlich zu rekompri-mieren, das heißt die Dispersion zu kompensieren. Dies geschieht mit Hilfe eines Prismenkompressors, schematisch dargestellt in Abbildung 2.1(c). Beim Durchlaufen der beiden Brewster-Prismenpaare (BPP1, BPP2) werden die Impulse räumlich in ihre spektralen Anteile aufgespalten und auf den deformierbaren Spiegel (DM) gelenkt, der sich in der Fourier-Ebene des Prismenkompressors befindet. Lineare Dispersion kann mit den beiden Prismenpaaren kompensiert werden [Pro92], wobei der DM die Dispersion höherer Ordnungen kompensiert [Zee99]. Dessen Reflexionsebene kann dabei mittels 19 einzeln ansteuerbaren elektrostatischen Aktuatoren verformt werden, wodurch verschiedene Wellenlängen der spektral aufgespaltenen Impulse jeweils eine angepasste optische Weglänge erfahren. Ein genetischer Algorithmus erlaubt es, die Verformung des DM in Abhängigkeit von der Impulsdauer der NIR-Strahlung zu bestimmen. Mit Hilfe des Prismenkompressors können so die NIR-Impulse auf eine minimale Dauer von 12 fs bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm und einer FWHM von 108 nm rekompri-miert werden [Hub03].

2.2 Generation und Detektion ultrakurzer Multi-Terahertz-Impulse

Die Grundlage zur Erzeugung und feldaufgelösten Detektion von ultrakurzen, phasenstarren und breitbandigen Multi-THz-Impulsen, die zur zeitaufgelösten und resonanten Untersuchung von elektronischen Korrelationen in TMDC-Strukturen dienen, bilden die NIR-Impulse des vorher vorgestellten Titan:Saphir-Verstärkersystems.

Generation durch optische Gleichrichtung

Die Multi-THz-Impulse werden im vorliegenden Fall durch optische Gleichrichtung (englisch: *optical rectification*, kurz: OR) der ultrakurzen NIR-Impulse in einem nichtlinear optischen Kristall erzeugt. Bei der OR handelt es sich um einen nichtlinear optischen Prozess zweiter Ordnung. Dieser kann jedoch nur in Kristallen ohne Inversionszentrum auftreten, da bei diesen die elektrische Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi^{(2)}$, ein Tensor dritter Stufe, nicht verschwindet [Boy08]. Es lässt sich zeigen, dass optische Gleichrichtung als Differenzfrequenzmischung aller Frequenzen der ultrakurzen NIR-Impulse verstanden werden kann [Bon95]. Aufgrund der großen spektralen Bandbreite der verwendeten Impulse (siehe Abschnitt 2.1) können Differenzfrequenzen von mehreren zehn THz erreicht werden [Hub00b]. Damit der Prozess der OR effizient vonstatten gehen kann, muss die sogenannte Phasenanspannungsbedingung erfüllt sein. Diese besagt, dass die Gruppengeschwindigkeit des NIR-Impulses gleich der Phasengeschwindigkeit des erzeugten Multi-THz-Impulses sein muss [Zha10]. Im Photonenbild bedeutet dies, dass sowohl der Impuls (Gleichung 2.1) als auch die Energie (Gleichung 2.2) der bei der Frequenzmischung beteiligten Photonen erhalten sein muss [Zha10], das heißt:

$$\mathbf{k}(\omega_1) - \mathbf{k}(\omega_2) = \mathbf{k}(\omega_{\text{THz}}) \quad (2.1)$$

$$\omega_1 - \omega_2 = \omega_{\text{THz}} \quad (2.2)$$

Dabei beschreiben $\mathbf{k}(\omega_j)$ die Wellenvektoren der beteiligten Photonen und ω_j deren Frequenzen. Die Photonen mit den Indizes 1 und 2 stammen dabei aus dem NIR-Impuls, wobei ihre Differenzfrequenz der Multi-THz-Frequenz entspricht. Aus quantenmechanischer Sicht wird also bei der Differenzfrequenzgeneration ein hochfrequentes NIR-Photon der Frequenz ω_1 in ein niederfrequenteres NIR-Photon der Frequenz ω_2 und ein Multi-THz-Photon der Differenzfrequenz $\omega_{\text{THz}} = \omega_1 - \omega_2$ umgewandelt.

In normal dispersiven isotropen Medien kann die Phasenanspannungsbedingung aufgrund der Materialdispersion im Allgemeinen nicht erfüllt werden. Besonders deutlich wird dies, wenn man Gleichung 2.1 und 2.2 kombiniert. Berücksichtigt man, dass im Falle der OR die Richtung der beteiligten Wellenvektoren $\mathbf{k}(\omega_j)$ die gleiche ist, folgt unter Zuhilfenahme der Relation $k(\omega_j) \propto n(\omega_j)\omega_j$ für das Verhältnis der

Frequenzen der beiden NIR-Photonen (ω_1, ω_2):

$$\frac{\omega_1}{\omega_2} = \frac{n(\omega_2) - n(\omega_{\text{THz}})}{n(\omega_1) - n(\omega_{\text{THz}})} \quad (2.3)$$

Da in normal dispersiven isotropen Medien der Brechungsindex $n(\omega)$ monoton als Funktion der Frequenz steigt, kann Gleichung 2.3 nicht erfüllt werden. Dies hat zur Folge, dass die kontinuierlich innerhalb des Kristalls generierten Multi-THz-Teilwellen nach einer gewissen Propagationslänge destruktiv miteinander interferieren und die Effizienz der optischen Gleichrichtung gegen null geht.

Eine Möglichkeit, sowohl Impuls- als auch Energieerhaltung dennoch zu gewährleisten, ist die sogenannte kritische Phasenanpassung. Sie kann in einachsig doppelbrechenden Kristallen realisiert werden und macht sich zu Nutze, dass in diesen Materialien ein NIR-Impuls entsprechend seiner Polarisation unterschiedliche Brechungsindizes erfährt. Dabei hängt der sogenannte außerordentliche Brechungsindex $n_{\text{eo}}(\Theta')$ empfindlich vom Winkel Θ' zwischen dem Wellenvektor \mathbf{k} des NIR-Impulses im Kristall und dessen optischer Achse ab. Der ordentliche Brechungsindex n_{o} hängt hingegen nicht von diesem Winkel ab. Durch geeignete Ausrichtung des Kristalls relativ zum NIR-Impuls (Θ') und passende Wahl seiner Polarisation \mathbf{E}_{NIR} relativ zur Horizontalen (Abbildung 2.2) kann somit die Phasenanpassung für bestimmte THz-Frequenzen erfüllt werden. Zusätzlich zur Phasenanpassung muss aufgrund der Tensornatur der elektrischen Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi^{(2)}$ der Azimutwinkel Φ (Abbildung 2.2) so gewählt werden, dass das für eine effiziente OR relevante Tensor-Element optimal genutzt wird [Boy08]. Die in dieser Arbeit verwendeten nichtlinearen optischen Kristalle sind ein 10 μm dicker Galliumselenid- (GaSe) und ein 50 μm dicker Silberthiogallatkristall (AgGaS₂, kurz: AGS). Diese Kristalle ermöglichen die Erzeugung von Frequenzen ω_{THz} von mehreren 10 THz (siehe nächster Abschnitt). Es sei angemerkt, dass bei beiden Kristallen die Phasenanpassung erster Art gewählt wird, da bei dieser die effizienteste Generation von Multi-THz-Strahlung realisiert werden kann [Hub00a; Por14a]. Phasenanpassung erster Art bedeutet, dass das Photon mit Frequenz ω_1 außerordentlich polarisiert ist, während die Photonen mit Frequenzen ω_2 und ω_{THz} ordentlich polarisiert sind. Da der NIR-Impuls (ω_1, ω_2) somit beide Polarisationskomponenten enthalten muss, ist linear polarisiertes Laserlicht zu verwenden, dessen elektrisches Feld \mathbf{E}_{NIR} um 45° aus der Horizontalen verkippt ist,

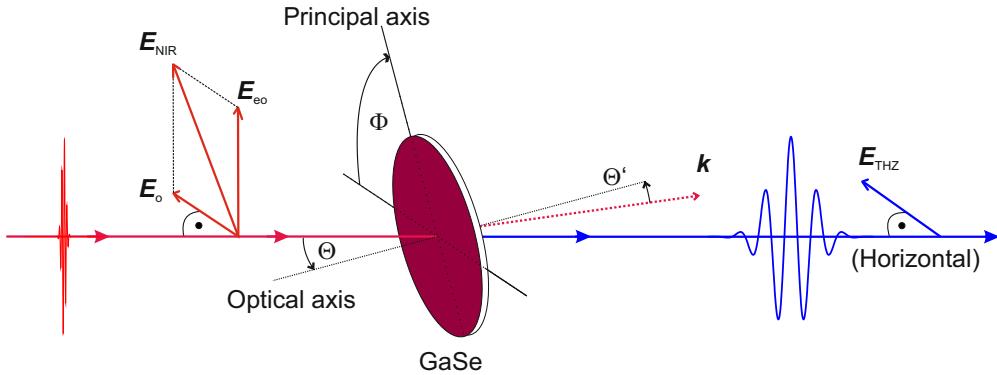


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Geometrie für die Phasenanzupassung erster Art in einem Galliumselenidkristall (GaSe). Ein ultrakurzer NIR-Impuls (rote Wellenform) mit elektrischem Feld \mathbf{E}_{NIR} (45° aus der Horizontalen verkippt) fällt unter einem Winkel Θ zur optischen Achse des GaSe-Kristalls ein und erzeugt durch optische Gleichrichtung einen ordentlich polarisierten Multi-THz-Impuls (blaue Wellenform) mit elektrischem Feld \mathbf{E}_{THz} . \mathbf{E}_{NIR} setzt sich dabei aus ordentlichen \mathbf{E}_o und außerordentlichen \mathbf{E}_{eo} Polarisationskomponenten zusammen. Der Wellenvektor des NIR-Impulses im Kristall wird durch \mathbf{k} beschrieben und Θ' ist der Winkel zwischen \mathbf{k} und der optischen Achse. Der Azimutwinkel Φ beschreibt die Drehung des GaSe-Kristall um seine optische Achse.

und der Azimutwinkel Φ entsprechend zu wählen [Hub00a]. Schematisch dargestellt ist das Prinzip der Phasenanzupassung erster Art in Abbildung 2.2.

Abschließend sei erwähnt, dass in Kristallen endlicher Dicke neben Photonen der phasenangepassten Frequenz ω_{THz} auch niedriger- und höherenergetischere Photonen erzeugt werden. Denn aufgrund der Orts-Impuls-Unschärfe gilt: je dünner der Kristall, umso unbestimmter wird der Impuls und damit die Frequenz des erzeugten Multi-THz-Photons. Damit wird die Phasenanzupassungsbedingung aufgeweicht, was eine höhere Bandbreite der erzeugten Multi-THz-Impulse zur Folge hat. Da die Differenzfrequenzerzeugung im Rahmen der optischen Gleichrichtung zwischen den Frequenzkomponenten eines einzelnen NIR-Impulses stattfindet, sind die Multi-THz-Impulse unabhängig von dessen Träger-Einhüllenden-Phase [Hub00b; Mil10]. Daraus folgt, dass das zeitliche Profil des elektrischen Feldes aller Multi-THz-Impulse gleich ist, was als Phasenstarrheit bezeichnet wird. Diese ist die wichtigste Voraussetzung für eine erfolgreiche feldauflöste Detektion.

Elektro-optisches Abtasten phasenstarrer Multi-THz-Impulse

Das Prinzip des elektro-optischen Abtastens [Wu95; Liu04] (englisch: *free-space electro-optic sampling*, kurz: EOS) erlaubt es, die generierten Multi-THz-Impulse feldauflöst mit einer Empfindlichkeit am Quantenrauschen zu detektieren [Por14b]. Der entscheidende Vorteil dieser Methode ist, dass dadurch die absolute Amplitude und Phase des Trägerfeldes zugänglich sind. Für das Verständnis des elektro-optischen Abtastens gibt es zwei verschiedene Ansätze. Im Rahmen der Theorie von Gallot *et al.* [Gal99] wird es als ein Zusammenspiel aus Summen- und Differenzfrequenzerzeugung beschrieben. Im Folgenden soll jedoch eine anschaulichere Darstellung von [Wu97] und [Lei99], die mit der Theorie von [Gal99] zu vereinbaren ist, das Prinzip des EOS erläutern.

Dabei wird ein ultrakurzer linear polarisierter NIR-Impuls (im Folgenden (NIR)-Abtastimpuls genannt) des Titan:Saphir-Verstärkersystems zusammen mit dem Multi-THz-Impuls in einem zweiten nichtlinear optischen Kristall zeitlich und räumlich fokussiert überlagert. Das momentane elektrische Feld des Multi-THz-Impulses induziert als Folge des Pockels-Effekts eine Doppelbrechung in diesem Kristall, was zu einer Polarisationsdrehung $\Delta\varphi$ des NIR-Abtastimpulses führt. Diese ist in guter Näherung direkt proportional zum momentanen elektrischen Feld des Multi-THz-Impulses [Yar88]. Voraussetzung hierfür ist jedoch, dass die Dauer des Abtastimpulses kürzer als ein Halbzyklus des Multi-THz-Feldes ist, da sich sonst der Netto-Effekt der Polarisationsdrehung zu null mittelt. Das in der Polarisierung gedrehte NIR-Abtastlicht wird anschließend mittels eines Ellipsometers charakterisiert. Dazu wird es zunächst über eine $\lambda/4$ -Verzögerungsplatte zirkular beziehungsweise elliptisch polarisiert. Ein nachgeschaltetes Wollaston-Prisma spaltet das Abtastlicht in zwei senkrecht zueinander polarisierte und räumlich getrennte Teilstrahlen auf, bevor diese auf zwei baugleiche und balancierte Photodioden fokussiert werden. Da die gemessene Photostromdifferenz der beiden Photodioden proportional zu $\Delta\varphi$ ist, kann durch eine Variation der zeitlichen Verzögerung t_{EOS} zwischen beiden Impulsen das elektrische Feld des Multi-THz-Impulses aufgezeichnet werden. Zur Multi-THz-Detektion werden in dieser Arbeit die gleichen Kristalle wie für die Generation verwendet, sprich ein 10 μm dicker GaSe- und ein 50 μm dicker AgGaS₂-Kristall. Ty-

pische Multi-THz-Feldverläufe, erzeugt mittels OR und aufgezeichnet mittels EOS, sind in Abbildung 2.3 zusammen mit den zugehörigen Amplitudenspektren gezeigt.

Betrachtet man die Detektion als ein Zusammenspiel aus Summen- und Differenzfrequenzerzeugung [Gal99], ist klar, dass es sich analog zur Generation von Multi-THz-Impulsen um einen nichtlinear optischen Prozess zweiter Ordnung handelt. Deshalb muss auch hier die Phasenanpassung erfüllt werden. Zur phasenangepassten Detektion in der Geometrie erster Art müssen daher die Winkel der Kristallorientierung Θ (beziehungsweise Θ') und Φ bei ordentlicher Polarisation des Multi-THz-Impulses und außerordentlicher Polarisation des NIR-Abtastimpulses wie im Generationskristall gewählt werden.

Spektraler Abdeckungsbereich

Um die bereits angesprochene zeitaufgelöste und resonante Untersuchung von Exzitonen in einer WSe₂-Monolage und einer hBN/WSe₂-Heterostruktur durchführen zu können, werden Multi-THz-Impulse in zwei unterschiedlichen Spektralbereichen benötigt. Dies liegt daran, dass der interne Freiheitsgrad der Exzitonen, der wasserstoffähnliche 1s-2p-Übergang, an den die Multi-THz-Impulse resonant koppeln, für beide Probenstysteme in unterschiedlichen Spektralbereichen liegt. Um die ultraschnelle Formation von Exzitonen aus anfangs ungebundenen Elektron-Loch-Paaren messbar machen zu können (siehe Kapitel 4), muss der Spektralbereich zwischen 35 THz und 48 THz abgedeckt werden [Pö15]. Für die Beobachtung des Einflusses einer hexagonalen Bornitrid-Deckschicht auf die Exzitonen in einer WSe₂-Monolage ist ein Multi-THz-Impuls mit einer Zentralfrequenz von 30 THz von Nöten (siehe Kapitel 5). Im ersten Fall werden daher 50 μm dicke AGS-Kristalle für die Generation sowie die Detektion verwendet. Damit lässt sich eine ultrakurze Wellenform (Abbildung 2.3(a)) erzeugen, deren zugehöriges Amplitudenspektrum (Abbildung 2.3(c)) eine Zentralfrequenz von 43 THz und eine FWHM von etwa 13 THz besitzt. Im Rahmen des zweiten Experiments erlaubt es ein 10 μm dicker GaSe-Kristall, einen Multi-THz-Impuls zu generieren (Abbildung 2.3(c)), der klar niederfrequenter ist. Das Amplitudenspektrum (Abbildung 2.3(c)) ist um 30 THz zentriert bei einer vollen Halbwertsbreite von 17 THz. Somit sind beide Multi-THz-Impulse (Abbildung 2.3(a,b)) perfekt auf das jeweilige Experiment abgestimmt.

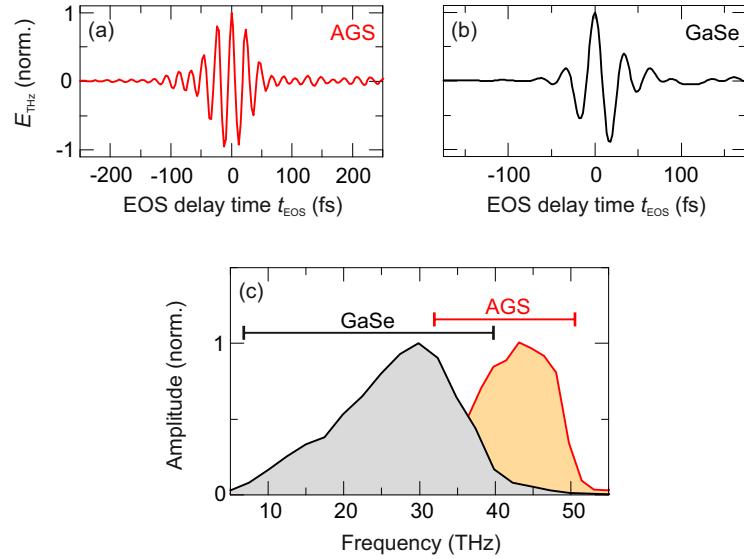


Abbildung 2.3: Feldverläufe und dazugehörige Amplitudenspektren typischer Multi-THz-Impulse. (a) Elektrisches Feld E_{THz} des Multi-THz-Impulses bei Verwendung von $50\text{ }\mu\text{m}$ dicken AGS-Kristallen (Phasenanpassung erster Art, $\Theta' = 53^\circ$ und $\Phi = 45^\circ$) erzeugt durch optische Gleichrichtung. Die Wellenform wird durch elektro-optisches Abtasten amplituden- und phasensensitiv aufgezeichnet. (b) Elektrisches Feld E_{THz} des Multi-THz-Impulses bei Verwendung von zwei GaSe-Kristallen mit einer Dicke von $10\text{ }\mu\text{m}$ (Phasenanpassung erster Art, $\Theta = 55^\circ$ und $\Phi = 30^\circ$). (c) Zugehörige Amplitudenspektren, erhalten durch Fouriertransformation der jeweiligen Wellenform.

2.3 Zeitaufgelöste Anrege-Multi-Terahertz-Abtast-Spektroskopie

Die ultrakurzen NIR-Impulse des Titan:Saphir-Verstärkersystems bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm (siehe Abschnitt 2.1) bilden die Grundlage für die in vorliegender Arbeit verwendete zeitaufgelöste Anrege-Multi-THz-Abtast-Spektroskopie. Diese stellt eine direkte Möglichkeit zur Untersuchung von niederenergetischen Anregungen, wie etwa wasserstoffähnlichen intraexzitonischen Übergängen, in Festkörpern dar, da sie die Generation und Detektion ultrakurzer, phasenstarrer und breitbandiger Multi-THz-Impulse mit dem Prinzip der Anrege-Abtast-Spektroskopie mit einer Femtosekunden-Zeitauflösung vereint. Hierbei wird mit Hilfe eines optischen Anregeimpulses das zu untersuchende Probensystem in einen Nicht-Gleichgewichtszustand gebracht und anschließend mit einem Multi-THz-Impuls (kurz: THz-Abtastimpuls) abgetastet. Da die pumpinduzierte Änderung in der Multi-THz-Transmission feldauflöst detektiert werden kann, ist durch eine Variation der Verzögerungszeit zwischen Pump- und THz-Abtastimpuls die zeitliche Entwicklung der komplexwertigen dielektrischen Antwortfunktion der Probe rekonstruierbar. Dadurch wird eine Kramers-Kronig-Analyse überflüssig, da Real- und Imaginärteil unabhängig voneinander direkt extrahiert werden können.

2.3.1 Experimenteller Aufbau

Im Nachfolgenden werden die einzelnen Bestandteile des experimentellen Aufbaus zur zeitaufgelösten Anrege-Multi-THz-Abtast-Spektroskopie genauer erläutert. Der Messplatz lässt sich dabei in drei funktionelle Bestandteile gliedern, den Anrege-, den Generations- und den Abtastzweig, zu sehen in Abbildung 2.4. In diese Zweige wird die Ausgangsleistung der NIR-Impulse des Titan:Saphir-Verstärkersystems aufgeteilt.

(a) *Anregezweig:*

Dieser dient zur optischen Anregung der Probe und damit zur Erzeugung eines Nicht-Gleichgewichtszustands. Die NIR-Impulse des Anregezweigs durchlaufen zunächst eine variable Zeitverzögerungsstrecke (t_{PP}), bevor sie nach spektraler

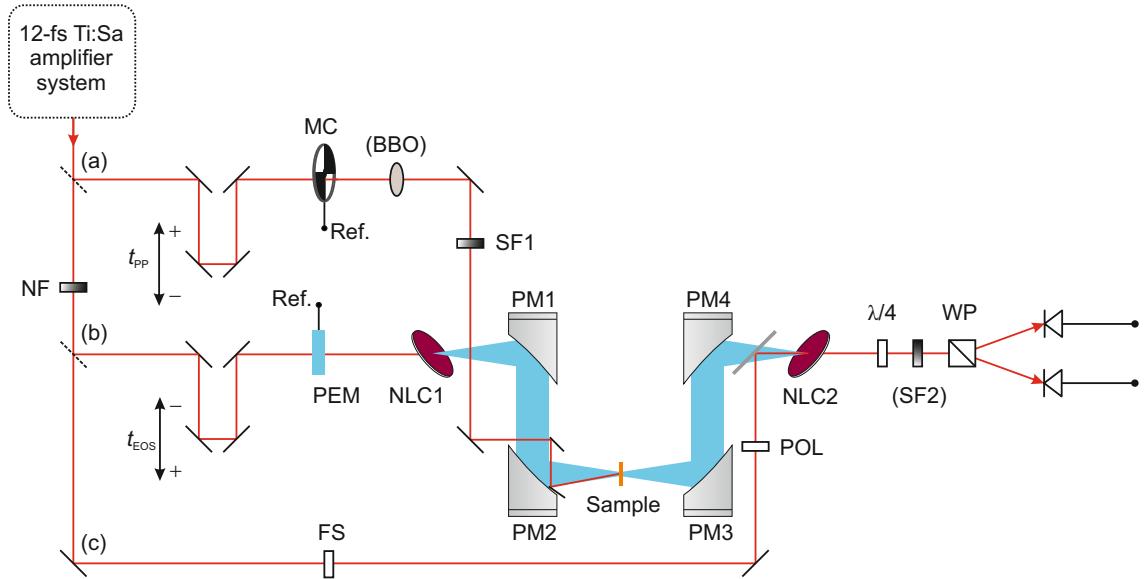


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur zeitaufgelösten Anrege-Multi-THz-Abtast-Spektroskopie. Dieser besteht aus dem Anrege- (a), dem Generations- (b) und dem Abtastzweig (c). Die Abkürzungen sind im Text beschrieben.

Filterung (SF1) auf die Probe (Sample) fokussiert werden. Ein 500 μm dicker Beta-Bariumborat-Kristall (BBO) dient zur Erzeugung der zweiten Harmonischen der NIR-Impulse. Dieser findet jedoch nur bei der Untersuchung der ultraschnellen Exzitonformation Verwendung (siehe Kapitel 4). Ein mechanischer Strahlzählerhacker (MC) moduliert den Anregezweig mit einer Frequenz von bis zu 1 kHz und ermöglicht eine auf Lock-In gestützte Detektion.

(b) *Generationszweig:*

In diesem durchlaufen die NIR-Impulse ebenfalls eine variable Zeitverzögerungsstrecke (t_{EOS}), bevor sie in einem nichtlinear optischen Kristall (NLC1) zur Multi-THz-Generation optisch gleichgerichtet werden. Die THz-Abtastimpulse werden anschließend mittels zweier Parabolspiegel (PM1, PM2) auf die Probe fokussiert. Ein photoelastischer Modulator (PEM) prägt deren Feldamplitude eine sinusförmige Modulation mit einer Frequenz von 84 kHz auf, womit wieder auf Lock-In-Detektion zurückgegriffen werden kann. Wichtig ist hier zu erwähnen, dass ein Kerbfilter (NF) es ermöglicht, nicht nur spektrale Kompo-

nenten der NIR-Impulse, die nicht zur Multi-THz-Generation benötigt werden, herauszufiltern, sondern auch deren Amplitudenspektrum maßzuschneidern.

(c) *Abtastzweig:*

Nach der Transmission der THz-Abtastimpulse durch die Probe werden diese über zwei weitere Parabolspiegel (PM3, PM4) auf einen zweiten nicht-linearen optischen Kristall (NLC2) fokussiert und dort räumlich und zeitlich mit den NIR-Impulsen aus dem Abtastzweig (alternativ: NIR-Abtastimpulse) zur elektro-optischen Detektion überlagert. Dies wird durch die Kombination aus $\lambda/4$ -Verzögerungsplatte, Wollaston-Prisma (WP) und den beiden Photodioden (PD1, PD2) ermöglicht. Um die Dispersion der NIR-Abtastimpulse an die anderen Zweige anzupassen, müssen sie ein Quartzglasplättchen (FS) durchlaufen, bevor sie für das EOS verwendet werden können. Das Polarisationsrauschen des Titan:Saphir-Verstärkersystems wird durch einen Polarisator (POL) unterdrückt. Abschließend sei erwähnt, dass bei Verwendung des AGS-Kristallpaars ein spektraler Filter (SF2) das Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei der elektro-optischen Detektion deutlich erhöhen kann. Für weiterführende Informationen zum Thema der spektralen Filterung bei EOS sei auf [Por14b] verwiesen.

Der nun folgende Abschnitt soll das Prinzip der zweidimensionalen Multi-THz-Spektroskopie, insbesondere die Datenerfassung mittels Lock-In-Detektion sowie deren Aufbereitung, vorstellen.

2.3.2 Zweidimensionale Multi-Terahertz-Spektroskopie

Wie bereits oben erwähnt, besteht das Ziel der zeitaufgelösten Anrege-Multi-THz-Abtast-Spektroskopie darin, die pumpinduzierte Änderung in der Multi-THz-Transmission und damit die dielektrische Antwortfunktion mit einer Zeitauflösung im Femtosekundenbereich messbar machen zu können. Herkömmliche Anrege-Abtast-Experimente, die darauf basieren, nur die Intensität der transmittierten Abtastimpulse zu messen, werden dieser Aufgabe nicht gerecht. Ihnen fehlt zum einen die nötige Zeitauflösung und zum anderen können der Real- und Imaginärteil der dielektrischen Antwortfunktion nicht unabhängig voneinander bestimmt werden. Im

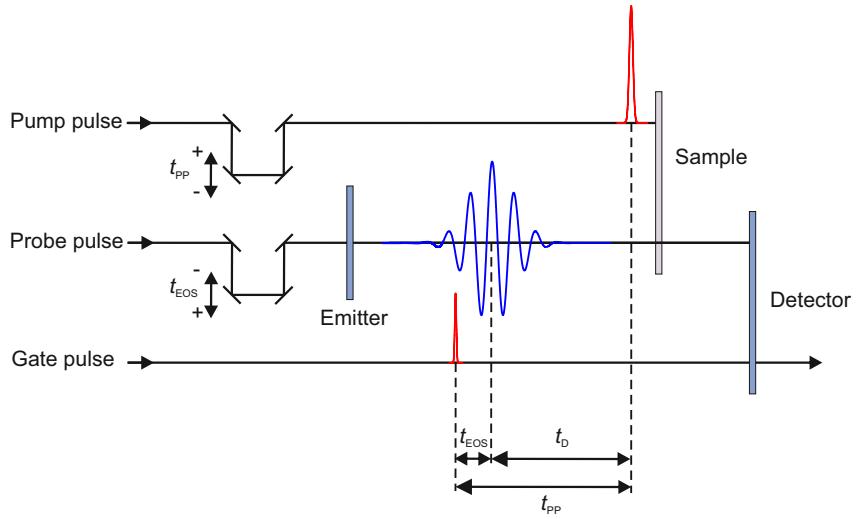


Abbildung 2.5: Prinzip der zweidimensionalen Multi-THz-Spektroskopie. Ein optischer Anregeimpuls (Pump pulse) erzeugt nach Durchlaufen einer variablen Zeitverzögerung t_{PP} im Probensystem (Sample) eine Nicht-Gleichgewichtssituation. Diese analysiert ein phasenstarrer THz-Abtastimpuls (Probe pulse), erzeugt mit einer variablen Zeitverzögerung t_{EOS} durch optische Gleichrichtung eines ultrakurzen NIR-Impulses in einem nichtlinearen optischen Kristall (Emitter). Zur Detektion wird ein NIR-Abtastimpuls (Gate pulse) zusammen mit dem durch die Probe transmittierten THz-Abtastimpuls zum elektro-optischen Abtasten in einem Detektionskristall (Detector) überlagert. Für die Differenz obiger Zeiten gilt: $t_D = t_{PP} - t_{EOS}$.

Gegensatz dazu erlaubt es die zweidimensionale Multi-THz-Spektroskopie [Hub01], die absolute Amplitude und Phase des THz-Abtastimpulses zu einem gegebenen Zeitpunkt nach optischer Anregung der Probe aufzuzeichnen. Mit dieser einzigartigen Technologie ist es möglich, sowohl die ultraschnelle Exzitonformation als auch den Einfluss der Modifikation der dielektrischen Umgebung in einer WSe₂ messbar zu machen. In Abbildung 2.5 sind das Prinzip der zweidimensionalen Multi-THz-Spektroskopie und die involvierten Verzögerungszeiten schematisch dargestellt.

Ein Anregeimpuls (Pump pulse) erzeugt in der zu untersuchenden Probe eine Nicht-Gleichgewichtssituation. Diese wird anschließend mit Hilfe eines ultrakurzen und phasenstarren THz-Abtastimpulses (Probe pulse) analysiert. Nach dessen Transmission durch die angeregte Probe wird dessen elektrisches Feld $E_{exc}(t_{EOS})$ als

Funktion der Verzögerungszeit zwischen THz-Abtastimpuls und NIR-Abtastimpuls (Gate pulse) aufgezeichnet. Als Referenz dient ein THz-Abtastimpuls, der durch die nicht angeregte Probe transmittiert wird, beschrieben durch $E_{\text{eq}}(t_{\text{EOS}})$. Durch eine kontinuierliche Variation der Verzögerungszeit t_D zwischen Anregeimpuls und THz-Abtastimpuls kann eine neue zeitliche Dimension erschlossen werden, die es erlaubt, die zeitliche Entwicklung des Nicht-Gleichgewichtszustandes nach der optischen Anregung zu untersuchen. Wichtig ist hierbei, dass jeder Punkt des THz-Abtastimpulses die gleiche Verzögerung zum Anregeimpuls hat. Dies hat den Vorteil, dass während des elektro-optischen Abtastens keine Information über die dielektrische Antwort verloren geht, weshalb die Verzögerung zwischen Anrege- und NIR-Abtastimpuls, Pumpverzögerungszeit t_{PP} genannt, konstant gehalten wird.

Um die pumpinduzierte Änderung in der Multi-THz-Transmission, die durch

$$\Delta E(t_{\text{EOS}}, t_{\text{PP}}) = E_{\text{exc}}(t_{\text{EOS}}, t_{\text{PP}}) - E_{\text{eq}}(t_{\text{EOS}}) \quad (2.4)$$

definiert ist, für eine gegebene Verzögerungszeit t_{PP} experimentell messen zu können, bedient man sich serieller Lock-In-Detektion [Hub04]. Diese ermöglicht es, neben der Wellenform ΔE , auch die gemittelte Wellenform $E_{\text{avg}} = \frac{1}{2}(E_{\text{exc}} + E_{\text{eq}})$ aufzunehmen zu können. Aus diesen Größen werden E_{exc} und E_{eq} direkt berechnet. Mit Hilfe eines Transfer-Matrix-Formalismus [Sch00; Kat02] kann daraus eine physikalisch und quantitativ besser interpretierbare Größe bestimmt werden, die pumpinduzierte Änderung der komplexwertigen dielektrischen Funktion, *dielektrische Antwortfunktion* genannt:

$$\Delta \varepsilon(\omega, t_{\text{PP}}) = \Delta \varepsilon_1(\omega, t_{\text{PP}}) + i \Delta \varepsilon_2(\omega, t_{\text{PP}}) \quad (2.5)$$

Sie beschreibt die Änderung der optischen Eigenschaften des Probensystems infolge der optischen Anregung vollständig. Das Bemerkenswerte ist, dass sich sowohl der Realteil $\Delta \varepsilon_1(\omega, t_{\text{PP}})$ als auch der Imaginärteil $\Delta \varepsilon_2(\omega, t_{\text{PP}})$ unabhängig voneinander bestimmen lassen, wodurch eine Kramers-Kronig-Analyse überflüssig wird. Der Imaginärteil $\Delta \varepsilon_2(\omega, t_{\text{PP}})$ hängt mit dem Realteil der pumpinduzierten optischen Leitfähigkeit $\Delta \sigma_1(\omega, t_{\text{PP}})$ über $\Delta \sigma_1(\omega, t_{\text{PP}}) = \omega \varepsilon_0 \Delta \varepsilon_2(\omega, t_{\text{PP}})$ zusammen. Somit gilt für die dielektrische Antwortfunktion:

$$\Delta \varepsilon(\omega, t_{\text{PP}}) = \Delta \varepsilon_1(\omega, t_{\text{PP}}) + \frac{i}{\varepsilon_0 \omega} \Delta \sigma_1(\omega, t_{\text{PP}}) \quad (2.6)$$

Während $\Delta\sigma_1$ ein Maß für die Absorption im Multi-THz-Bereich darstellt, beschreibt $\Delta\varepsilon_1$ die Phasenverschiebung zwischen der durch den THz-Abtastimpuls induzierten Polarisation in der Probe und dessen elektrischen Feld. Für weiterführende Informationen bezüglich des Transfer-Matrix-Formalismus sowie der Lock-In-Detektion sei auf [Hub04] und [Por14a] verwiesen.

Kapitel 3

Exzitonen in Wolframdiselenid-Monolagen und van-der-Waals-Heterostrukturen

Da die vorliegende Arbeit Experimente mit Exzitonen im ultradünnen Übergangsmetalldichalkogenid Wolframdiselenid sowie in einer van-der-Waals-Heterostruktur behandelt, werden in diesem Kapitel zunächst die allgemeinen theoretischen Grundlagen von Exzitonen, die eine elementare Anregung eines Halbleiters darstellen, beschrieben. Dem schließt sich eine Betrachtung der Kristall- sowie der elektronischen Bandstruktur der WSe₂-Monolage an. Daran knüpfen die physikalischen Eigenschaften der im zweiten Experiment (siehe Kapitel 5) Verwendung findenden Deckschicht aus hexagonalem Bornitrid sowie die Herstellung von Monolagen und van-der-Waals-Heterostrukturen an. Der abschließende Abschnitt vereint das Vorangegangene und beschreibt Exzitonen in ultradünnen Schichten. Dabei werden insbesondere das Phänomen und die Auswirkungen der räumlichen Inhomogenität der dielektrischen Umgebung in der Monolage, die bei der hBN/WSe₂-Heterostruktur eine wichtige Rolle spielen, genauer erläutert. Darüber hinaus wird die Vielfalt möglicher exzitonischer Konfigurationen in TMDC-Monolagen angesprochen, wobei insbesondere der Unterschied zwischen optisch hellen und optisch dunklen Exzitonen hervorgehoben wird. Abschließend wird eine Pionierarbeit bezüglich der direkten Untersuchung von Exzitonen in TMDC-Monolagen zusammengefasst.

3.1 Allgemeine Beschreibung von Exzitonen

Exzitonen sind eine direkte Konsequenz der Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen in einem Halbleiter. Wird ein Elektron aus dem Valenzband ins Leitungsband angehoben, beispielsweise durch Absorption eines Photons geeigneter Energie, so bleibt im Valenzband eine Elektronenfehlstelle mit positiver Ladung zurück, das sogenannte Loch. Die Interpretation, ein fehlendes Elektron im Valenzband durch ein positiv geladenes Loch zu beschreiben, geht auf Landau [Lan57] zurück. Durch attraktive elektrostatische Coulombwechselwirkung zwischen dem Elektron des Leitungsbandes und dem Loch des Valenzbandes bildet sich ein Quasiteilchen, das Exziton. Aus quantenmechanischer Sicht kann dieses analog zum Wasserstoffatom beschrieben werden [Czy08]. Im Folgenden soll eine kurze allgemeine theoretische Behandlung der Exzitonen auf Grundlage von [Czy08] deren wichtigste Eigenschaften vorstellen. Diese sind für das Verständnis der in den Kapiteln 4 und 5 beschriebenen Experimente essentiell.

Den Ausgangspunkt stellt der elektronische Hamiltonoperator \mathcal{H} eines Halbleiters dar. Dieser kann in zweiter Quantisierung wie folgt dargestellt werden:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_C &= \sum_{n\mathbf{k}\sigma} E_n(\mathbf{k}) c_{n\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{n\mathbf{k}\sigma} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{(n_1\mathbf{k}_1\sigma_1)\dots(n_4\mathbf{k}_4\sigma_4)} u_{(n_1\mathbf{k}_1\sigma_1)(n_2\mathbf{k}_2\sigma_2),(n_3\mathbf{k}_3\sigma_3)(n_4\mathbf{k}_4\sigma_4)} c_{n_1\mathbf{k}_1\sigma_1}^\dagger c_{n_2\mathbf{k}_2\sigma_2}^\dagger c_{n_3\mathbf{k}_3\sigma_3} c_{n_4\mathbf{k}_4\sigma_4} \end{aligned} \quad (3.1)$$

Dabei wird durch den wechselwirkungsfreien Teil \mathcal{H}_0 die Bandstruktur des Halbleiters und durch \mathcal{H}_C die Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen berücksichtigt. Das sogenannte Wechselwirkungsmatrixelement definiert sich durch:

$$\begin{aligned} u_{(n_1\mathbf{k}_1\sigma_1)(n_2\mathbf{k}_2\sigma_2),(n_3\mathbf{k}_3\sigma_3)(n_4\mathbf{k}_4\sigma_4)} &= \\ \int d^3r \int d^3r' \Psi_{n_1\mathbf{k}_1}^*(\mathbf{r}) \Psi_{n_2\mathbf{k}_2}^*(\mathbf{r}') V_C(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \Psi_{n_3\mathbf{k}_3}(\mathbf{r}') \Psi_{n_4\mathbf{k}_4}(\mathbf{r}) \delta_{\sigma_1\sigma_4} \delta_{\sigma_2\sigma_3} & \end{aligned} \quad (3.2)$$

Im Rahmen dieser Betrachtung bezeichnen n und n_j die Bandindizes, \mathbf{k} und \mathbf{k}_j die Wellenvektoren der Elektronen aus der ersten Brillouinzone sowie σ und σ_j deren Spin. $E_n(\mathbf{k})$ beschreibt die vom Wellenvektor \mathbf{k} abhängige Bandstruktur des Bandes mit Bandindex n . $c_{n\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ stellt den Erzeugungsoperator und $c_{n\mathbf{k}\sigma}$ den Vernichtungsoperator eines Elektrons im Band n mit Wellenvektor \mathbf{k} und Spin σ dar.

Die Blochwellenfunktionen der Bänder werden durch $\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = u_{nk}(\mathbf{r}) \cdot \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$ beschrieben. Diese setzen sich bekannterweise aus einem gitterperiodischen Anteil $u_{nk}(\mathbf{r})$ und einer ebenen Welle $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$ zusammen. Die Vektoren \mathbf{r} beziehungsweise \mathbf{r}' beschreiben die Ortskoordinaten. Die Deltafunktionen in Gleichung 3.2 berücksichtigen, dass die Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen des Halbleiters – beschrieben durch das Potential $V_C(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = \frac{e^2}{\varepsilon|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$ – nicht vom Spin abhängt und dieser dadurch nicht geändert werden kann. Die Dielektrizitätskonstante des Halbleiters ε berücksichtigt die dielektrische Abschirmung aller nicht explizit berücksichtigten Ladungen.

Obigen Hamiltonoperator \mathcal{H} kann man nicht in vollem Umfang analytisch behandeln, weshalb vereinfachende Annahmen gemacht werden müssen. Der detaillierte Rechnungsweg mitsamt der Vereinfachungen ist in [Czy08] zu finden. Hier werden die zentralsten und für das weitere Verständnis wichtigsten Resultate für zweidimensionale Strukturen zusammengefasst:

- Ein Elektron im Leitungsband mit negativer Ladung und ein Loch im Valenzband mit positiver Ladung bilden aufgrund attraktiver Coulombwechselwirkung ein neues Quasiteilchen, das Exziton.
- Das Exziton kann analog zum Wasserstoff-Modell durch eine Schrödingergleichung der folgenden Form beschrieben werden:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_l^*} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_v^*} \nabla_{\mathbf{r}_2}^2 - \frac{e^2}{\varepsilon|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (E_X - \Delta) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (3.3)$$

Dabei beschreibt $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ die exzitonische Wellenfunktion mit den jeweiligen Ortskoordinaten $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ sowie m_l^* (m_v^*) die effektive Masse des Elektrons (Lochs). E_X bezeichnet die Energie des Exzitons und Δ ist die Bandlückenergie des Halbleiters.

- In Analogie zum Wasserstoffatom sind die gebundenen Zustände des Exzitons und damit dessen Energieniveaus E_X quantisiert und lassen sich deshalb in zwei Dimensionen durch die Hauptquantenzahlen $n = 1, 2, \dots$ und die magnetischen Quantenzahlen des Bahndrehimpulses $l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ beschreiben. Die Nomenklatur zur Bezeichnung der Energieniveaus ist ebenfalls analog, das

heißt der exzitonische $1s$ -Zustand besitzt die Quantenzahlen $n = 1$ und $l = 0$, der $2p$ -Zustand die Quantenzahlen $n = 2$ und $l = (\pm)1$.

- Die Energieniveaus bestimmen sich aus der Lösung der Gleichung 3.3 in zwei Dimensionen zu:

$$E_X = \Delta + \frac{\hbar^2 Q^2}{2(m_l^* + m_v^*)} - \frac{E_B}{(n - 1/2)^2} \quad (3.4)$$

Dabei beschreibt Q den Schwerpunktsimpuls des Exzitons und $E_B = \frac{\mu^* e^4}{2\varepsilon^2 \hbar^2}$ die Bindungsenergie des Exzitons in drei Dimensionen mit der effektiven reduzierten Masse $1/\mu^* = 1/m_l^* + 1/m_v^*$. Die Coulombwechselwirkung führt nach Gleichung 3.4 also zu einer Absenkung der zur Anregung eines Halbleiters nötigen Energie und erzeugt somit optisch aktive Zustände innerhalb dessen Bandlücke, beschrieben durch Δ . Abbildung 3.1 soll dies verdeutlichen und zeigt einige exzitonische Energieniveaus.

- Als Bindungsenergie E_{XB} bezeichnet man die zur Ionisation des Exzitons im Grundzustand ($1s$) nötige Energie. Aus Gleichung 3.4 folgt, dass die Einschränkung der Exzitonen auf zwei Dimensionen deren Bindungsenergie – im Vergleich zum dreidimensionalen Fall – vervierfacht, das heißt $E_{XB} = 4E_B$
- Eine im Folgenden besonders wichtige Eigenschaft von Exzitonen ist, dass, wie bei Atomen, optische Übergänge zwischen den Energieniveaus möglich sind. Diese sogenannten intraexzitonischen Übergänge sind nach Gleichung 3.4 unabhängig vom Schwerpunktsimpuls Q . Dabei ist zu beachten, dass aufgrund optischer Auswahlregeln nur Übergänge zwischen Zuständen unterschiedlicher Parität möglich sind, das heißt $\Delta l = \pm 1$. Schematisch dargestellt ist der intraexzitonische $1s$ - $2p$ -Übergang in Abbildung 3.1.

Es sei angemerkt, dass die obige Beschreibung von Exzitonen nur für sogenannte Wannier-Mott-Exzitonen gilt. Bei diesen ist der wahrscheinlichste Abstand zwischen Elektron und Loch im Grundzustand, Bohrradius genannt, groß im Vergleich zur Gitterkonstante des zugrundeliegenden Halbleiters. Bei den Frenkel-Exzitonen hingegen befindet sich der Bohrradius in der Größenordnung der Gitterkonstante, weshalb diese stark gebunden und räumlich lokalisiert sind. Da in den vorliegenden Studien Frenkel-Exzitonen keine Rolle spielen, werden sie nicht genauer behandelt.

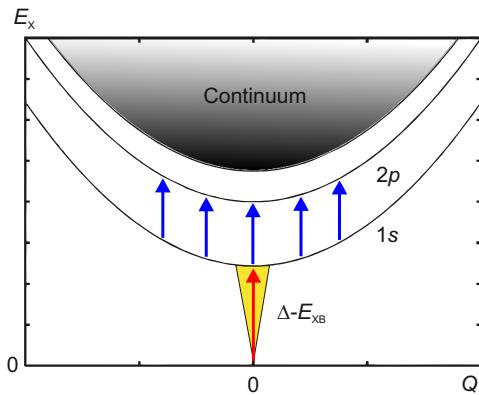


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des exzitonischen $1s$ -Energieniveaus, des $2p$ -Energieniveaus und des Kontinuums als Funktion des Schwerpunktsimpulses Q . Δ ist die Bandlückenenergie des Halbleiters und E_{XB} die Bindungsenergie des Exzitons. Die blauen Pfeile symbolisieren den intraexzitonischen $1s$ - $2p$ -Übergang. Der Übergang erfolgt aufgrund des verschwindend geringen Photonimpulses nahezu senkrecht. Der rote Pfeil symbolisiert die optische Erzeugung eines Exzitons im $1s$ -Zustand mit $Q \approx 0$. Die dazu nötige Energie ist durch $\Delta - E_{XB}$ bestimmt. Wichtig ist hierbei zu erwähnen, dass Exzitonen in zweidimensionalen Strukturen aufgrund des verschwindend geringen Photonimpulses nur innerhalb des sogenannten Lichtkegels (gelbe Fläche) optisch erzeugt werden und auch strahlend zerfallen können.

3.2 Eigenschaften von ultradüninem Wolframdiselenid und hexagonalem Bornitrid

Zum umfassenden Verständnis von Exzitonen, sowohl in der WSe_2 -Monolage als auch in der hBN/ WSe_2 -Heterostruktur, ist es unerlässlich die physikalischen Eigenschaften der einzelnen Materialsysteme genau zu kennen. Deshalb werden im Folgenden die Kristall- und die elektronische Bandstruktur einer WSe_2 -Monolage sowie die Eigenschaften von hexagonalem Bornitrid vorgestellt. Das Kapitel endet mit einem kurzen Abriss über die Fabrikation der verwendeten Proben.

3.2.1 Das Übergangsmetall dichalkogenid **Wolframdiselenid** Kristallstruktur

WSe_2 ist ein Vertreter der Materialklasse der Übergangsmetall dichalkogenide. Als Volumenhalbleiter ist es ähnlich wie Graphit aus einzelnen Monolagen aufgebaut. Eine Monolage ist dabei in der Schichtabfolge Se-W-Se aufgebaut, das heißt, dass eine Lage von Wolframaten von zwei Atomlagen Selen umgeben ist. Die Atome dieser Lagen sind jeweils in einer zweidimensionalen hexagonalen Struktur angeordnet. Abbildung 3.2 zeigt eine schematische Darstellung einer Wolframdiselenid-Monolage, bestehend aus drei Atomlagen. Die Wolfram- und die Selenatome der Monolage sind durch starke kovalente Kräfte aneinander gebunden, wohingegen zwischen den Monolagen nur schwache van-der-Waals-Kräfte wirken. Diese Anisotropie in der Bindungsstärke nutzt man zur lateral großflächigen Herstellung atomar dünner WSe_2 -Monolagen mittels mechanischer Exfoliation. Die Dicke der Monolage wird durch die Ausdehnung der Elektronenorbitale der Wolframaten bestimmt und kann mittels Rasterkraftmikroskopie zu 7 Å [Ton13] quantifiziert werden.

Elektronische Bandstruktur

Die elektronische Bandstruktur von Wolframdiselenid als Volumenhalbleiter ist seit langem bekannt und erforscht [Bro72]. Die Entdeckung von Graphen im Jahr 2004 [Nov04] revolutionierte die Festkörperphysik, da man lange Zeit dachte, dass sich aufgrund thermodynamischer Instabilität keine weitreichende Kristallordnung in



Abbildung 3.2: Schematische Darstellung einer WSe_2 -Monolage, bestehend aus zwei Atomlagen Selen (hellblaue Kugeln), zwischen denen eine Atomlage Wolfram (schwarze Kugeln) eingebettet ist.

freistehenden zweidimensionalen Strukturen ausbilden könne und diese Strukturen somit nicht existieren dürften [Mey07]. Die Widerlegung dieser These weckte das allgemeine Interesse an ultradünnen, zweidimensionalen Strukturen. Als Folge dessen wurden erste Bandstrukturrechnungen von Übergangsmetallchalkogeniden, insbesondere WSe_2 durchgeführt [Leb09]. Diese sagten voraus, dass die elektronische Bandstruktur von Wolframdiselenid, wie auch von allen anderen TMDCs, einen Übergang von einer indirekten Bandlücke im Fall des Volumenhalbleiters zu einer direkten Bandlücke im Grenzfall der Monolage aufweist. Die Berechnungen zeigen, dass sich im Fall der Monolage und des Volumenhalbleiters das Maximum des Valenzbandes am K-Punkt der Brillouinzone befindet (Abbildung 3.3(a)). Das Minimum des Leitungsbandes liegt für den Volumenkristall in Γ -K-Richtung, für die Monolage hingegen am K-Punkt. Dadurch wird WSe_2 im Grenzfall der Monolage zu einem direkten Halbleiter am K-Punkt der Brillouinzone. Experimentell konnte dies in Photolumineszenzexperimenten bestätigt werden [Spl10; Mak10].

Die in Abbildung 3.3(a) gezeigte Brillouinzone der WSe_2 -Monolage wird durch sechs ausgezeichnete Punkte berandet, nämlich drei K- und drei K' -Punkte. Symmetrieverlegungen zeigen, dass sich eine direkte Bandlücke nicht nur an den K-, sondern auch an den K' -Punkten ausbildet. Unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung spalten sowohl das Leitungsband als auch das Valenzband an den K- sowie K' -Punkten auf [Zhu11]. Schematisch ist dies in Abbildung 3.3(b) gezeigt. Die Aufspaltung des Valenzbandes Δ_{VB} ist im Vergleich zu der des Leitungsbandes Δ_{CB} deutlich größer [Zhu11]. Diese Asymmetrie wurde theoretisch zu $\Delta_{\text{CB}} = 36 \text{ meV}$ und $\Delta_{\text{VB}} = 466 \text{ meV}$ bestimmt [Liu13] und experimentell durch [Zha13] bestätigt. Eine der wohl interessantesten Eigenschaften der ultradünnen Übergangsmetallchalkogeniden ist ein Phänomen, das aus dem fehlenden Inversionszentrum der Monolagen

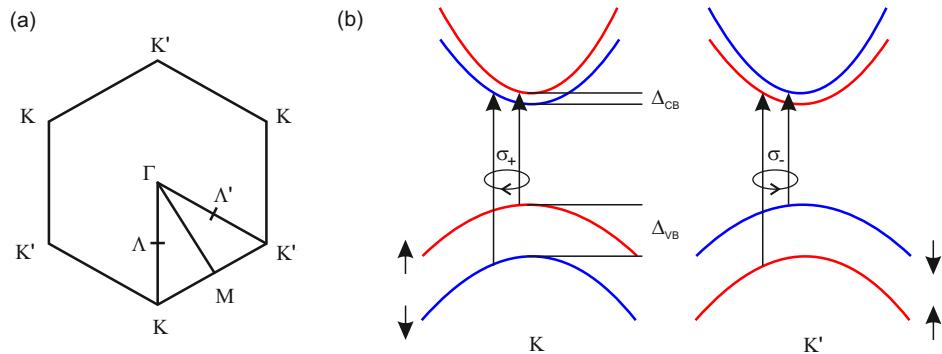


Abbildung 3.3: (a) Schematische Darstellung der hexagonalen Brillouinzone einer WSe_2 -Monolage. Eingezeichnet sind der Γ -, der $\Lambda^{(')}$ -, der M -Punkt sowie die drei K - beziehungsweise K' -Punkte, die das Hexagon begrenzen. (b) Schematische Darstellung der Bandstruktur an den K - und K' -Punkten. Infolge der Spin-Bahn-Wechselwirkung kommt es zu einer energetischen Aufspaltung des Valenz- und Leitungsbandes, beschrieben durch Δ_{VB} und Δ_{CB} . Die roten Kurven bezeichnen Spin-Up-Bänder (\uparrow), die blauen Spin-Down-Bänder (\downarrow). Die gegensätzliche Aufspaltung bezüglich des Spins an den K - und K' -Punkten ist eine Folge des fehlenden Inversionszentrums des Kristallgitters kombiniert mit der Erhaltung der Zeitumkehrinvarianz. Durch $\sigma_+(\sigma_-)$ polarisiertes Licht können selektiv Ladungsträger an den $K(K')$ -Punkten angeregt werden. Nach [Xia12].

resultiert. Dadurch kommt es unter Erhaltung der Zeitumkehrinvarianz zu einer gegensätzlichen Aufspaltung bezüglich des Spins an den K - und K' -Punkten der Brillouinzone [Mak12]. Dies erlaubt es, dass zirkular polarisiertes Licht, je nach Helizität, mit geeigneten Photonenergien Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband selektiv am K - oder K' -Punkt anregen kann [Xia12]. Schematisch dargestellt ist dies in Abbildung 3.3(b). Bei linearer Polarisation hingegen werden Elektronen an den K - und K' -Punkten gleichermaßen angeregt. Die Sensitivität der Helizität auf den Kristallimpuls und die daraus resultierenden physikalischen Phänomene werden im Englisch durch den Begriff *Valleytronics* zusammengefasst. Unter Berücksichtigung der starken energetischen Aufspaltung des Valenzbandes muss zwischen zwei Arten von Exzitonen unterschieden werden, den A- beziehungsweise B-Exzitonen [He14]. A-Exzitonen entstehen dabei durch optische Anregung von Elektronen des oberen Valenzbandes ins Leitungsband, wohingegen B-Exzitonen durch optische Anregung von Elektronen des unteren Leitungsbandes erzeugt werden können [He14].

3.2.2 Hexagonales Bornitrid

Um den Einfluss der Modifikation der dielektrischen Umgebung auf Exzitonen in einer WSe₂-Monolage untersuchen zu können (siehe Kapitel 5), wird hexagonales Bornitrid (hBN) als Deckschicht verwendet. Im Folgenden sollen dessen physikalische Eigenschaften in Hinblick auf das in Kapitel 5 vorgestellte Experiment kurz zusammengefasst werden.

Bei hBN handelt es sich um eine hitzebeständige und chemisch inerte Modifikation des Bornitrids. Es besitzt eine dem Wolframdiselenid und Graphit ähnliche Kristallstruktur [Pas02] und ist aus einlagigen hexagonalen BN-Schichten aufgebaut, die durch van-der-Waals-Kräfte aneinander gebunden sind. Verglichen mit Graphit ist hBN ein sehr guter elektrischer Isolator, dessen Bandlücke 5.8 eV beträgt [Edg14]. Im Rahmen der im Kapitel 5 vorgestellten Untersuchung der hBN/WSe₂-Heterostruktur mittels zeitaufgelöster Anrege-Multi-THz-Abtast-Spektroskopie kann daher eine optische Anregung der hBN-Deckschicht mit dem verwendeten NIR-Anregeimpuls sowie ein Ladungsträgertransfer zwischen Monolage und hBN gänzlich ausgeschlossen werden. Des Weiteren ist hBN im Spektralbereich des hier verwendeten Multi-THz-Abtastimpulses (Abbildung 2.3(b,c)) transparent. Diese Eigenschaften machen hexagonales Bornitrid zum idealen Bedeckungsmaterial für die oben erwähnte Modifikation der dielektrischen Umgebung einer WSe₂-Monolage.

3.2.3 Herstellung von ultradüninem Wolframdiselenid und van-der-Waals-Heterostrukturen

In diesem Abschnitt soll nun kurz die Herstellung von atomar dünnen WSe₂-Monolagen und van-der-Waals-Heterostrukturen zusammengefasst werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Proben wurden in Zusammenarbeit mit Philipp Nagler aus der Gruppe um Prof. Dr. Tobias Korn und Prof. Dr. Christian Schüller an der Universität Regensburg angefertigt.

Den Ausgangspunkt zur Herstellung von WSe₂-Monolagen stellt ein Volumenkrystall dar. Von diesem werden durch mechanische Exfoliation mit Hilfe der Scotch-Tape-Technik Flocken unbekannter Dicke abgelöst. Dies wird durch die schwache van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den einzelnen Monolagen des Volumenkris-

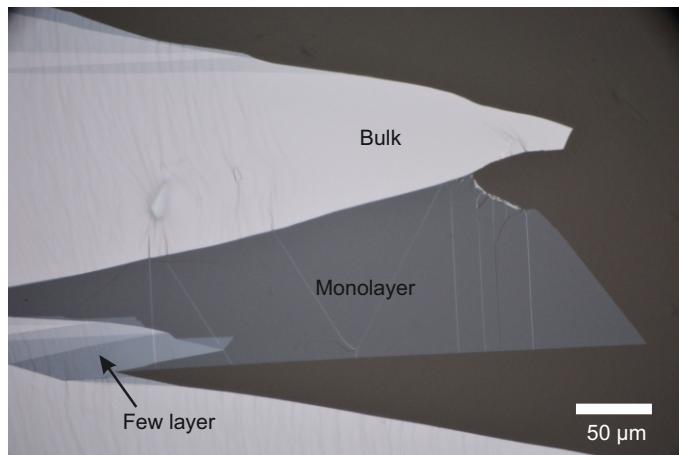


Abbildung 3.4: Optische Lichtmikroskopieaufnahme einer typischen, mittels mechanischer Exfoliation hergestellten WSe₂-Monolage auf einem viskoelastischen Film. Erkennbar ist der Volumenkristall (Bulk), ein mehrlagiges Stück (Few layer) sowie eine Monolage (Monolayer). Das Bild wurde von Philipp Nagler (AG Prof. Dr. Tobias Korn und Prof. Dr. Christian Schüller, Universität Regensburg) zur Verfügung gestellt.

talls ermöglicht (siehe Abschnitt 3.2.1). In einem nächsten Prozessschritt werden die abgelösten Flocken vom Scotch-Tape auf einen transparenten, viskoelastischen Film transferiert. Mit Hilfe eines optischen Lichtmikroskops werden dann die Flocken auf Monolagen untersucht. Abbildung 3.4 zeigt eine typische WSe₂-Flocke auf dem viskoelastischen Film, die neben Volumenmaterial aus mehrlagigen sowie einlagigen Stücken besteht. Anhand des Kontrasts können mehrlagige Stücke eindeutig von Monolagen unterschieden werden, da diese aufgrund ihrer höheren Reflektivität heller erscheinen. Ist die Monolage erst einmal lokalisiert, kann sie mit Hilfe der Methode des viskoelastischen Stempelns [CG14] deterministisch auf ein Substrat transferiert werden. Dabei wird der viskoelastische Film als Stempel benutzt und auf die gewünschte Position des Substrats gepresst. Um die Monolage nun erfolgreich zu transferieren, nutzt man die viskoelastischen Eigenschaften des Films. zieht man den Film langsam vom Substrat ab, so löst sich die Monolage und hält vorzugsweise am Substrat an. Abschließend sei erwähnt, dass die Möglichkeit, Monolagen mit einer lateralen Größe von mindestens $60 \times 60 \mu\text{m}$ herzustellen (Abbildung 3.4), essentiell für die Durchführung von Fernfeldexperimenten mit Hilfe

des Anrege-Multi-THz-Abtast-Prinzips ist. Denn der beugungsbegrenzte Fokus der verwendeten Multi-THz-Impulse liegt im Bereich einiger zehn Mikrometer.

Die Fabrikation sowie der Transfer der Deckschicht, wie beispielsweise hexagonales Bornitrid, erfolgt auf dieselbe Art. Aufgrund der Bindungsverhältnisse zwischen den Schichten wird die neu entstandene Struktur häufig als van-der-Waals-Heterostruktur bezeichnet [Gei13]. Die hier beschriebene Methode des viskoelastischen Stempelns erlaubt es somit, maßgeschneiderte Schichtstrukturen herzustellen und stellt die Grundlage für das riesige Forschungsfeld der van-der-Waals-Heterostrukturen dar [Gei13].

3.3 Exzitonen in ultradünnen Schichten

Bisher wurden die Beschreibung von Exzitonen im Halbleiter (siehe Abschnitt 3.1) sowie die Kristallstruktur und die Besonderheiten der elektronischen Bandstruktur der WSe₂-Monolage (siehe Abschnitt 3.2) grundlegend erläutert. Dieser Abschnitt soll nun beide Themenkomplexe verbinden und Exzitonen in ultradünnen TMDC-Monolagen, insbesondere WSe₂, behandeln. Dabei werden zunächst das Phänomen und die Auswirkungen der räumlichen Inhomogenität der dielektrischen Umgebung, die vor allem bei der hBN/WSe₂-Heterostruktur eine große Rolle spielen, ausführlich behandelt. Daran knüpft sich eine kurze Vorstellung verschiedener möglicher Exzitonkonfigurationen in TMDC-Monolagen, wobei insbesondere zwischen optisch hellen und optisch dunklen Exzitonen unterschieden wird. Diese Unterscheidung ist für das Verständnis der experimentellen Ergebnisse in Kapitel 4 und Kapitel 5 essentiell und zeigt zudem die immense Vielfalt exzitonischer Konfigurationen. Abschließend wird eine Pionierarbeit bezüglich der direkten Untersuchung von Exzitonen in ultradünnen TMDC-Monolagen zusammengefasst und ihre experimentelle Methodik kurz vorgestellt.

3.3.1 Dielektrische Abschirmung

Die nachfolgenden Überlegungen und Beschreibungen fußen, sofern nicht anders angegeben, auf [Ber13] und [Che14].

Exzitonen in quasi-zweidimensionalen Strukturen wie Quantentrögen, deren Dicke mehrere Nanometer übersteigt, lassen sich exakt durch das zweidimensionale Wasserstoff-Modell (Schrödinger-Gleichung 3.3 und Gleichung 3.4) beschreiben. Aufgrund der Einschränkung der Bewegungsfreiheit der Ladungsträger auf atomaren Skalen im Falle von TMDC-Monolagen kann die attraktive elektrostatische Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch jedoch nicht mehr durch das Coulombpotential

$$V_{\text{eh}}(\rho) \propto -\frac{1}{\rho} \quad (3.5)$$

mit $\rho = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ beschrieben werden. Der Grund hierfür liegt in der räumlichen Inhomogenität der dielektrischen Umgebung. Infolge der strikten Zweidimensionalität befindet sich ein Großteil der Feldlinien zwischen Elektron und Loch außerhalb der Monolage (Abbildung 3.5). Da die dielektrische Abschirmung außerhalb der Monolage in Luft oder Vakuum geringer ist als in der Monolage, werden diese Feldlinien weniger stark abgeschirmt. Des Weiteren steigt mit zunehmender Hauptquantenzahl n der Bohrradius und damit die Ausdehnung des Exzitons. Dies führt dazu, dass Exzitonen mit Hauptquantenzahlen $n > 1$ deutlich schwächer abgeschirmt werden als der $1s$ -Zustand (Abbildung 3.5). Dieses Phänomen wird als nicht-lokale dielektrische Abschirmung bezeichnet und muss zur korrekten Beschreibung von Exzitonen in WSe₂-Monolagen im Wechselwirkungspotential $V_{\text{eh}}(\rho)$ berücksichtigt werden. Ein von Keldysh [Kel79] im Jahr 1979 für dünne Halbmetall- und Halbleiterfilme hergeleitetes Wechselwirkungspotential, das erstmalig von Berkelbach *et al.* [Ber13] zur Beschreibung exzitonischer Bindungsverhältnisse in TMDC-Monolagen vorgeschlagen wurde, vermag die Gesetzmäßigkeit der nicht-lokalen dielektrischen Abschirmung zu fassen. Das modifizierte attraktive Wechselwirkungspotential hat dabei die folgende Form:

$$V_{\text{eh}}(\rho) = -\frac{\pi e^2}{2\rho_0} \left[H_0 \left(\frac{(\varepsilon_c + \varepsilon_s)\rho}{2\rho_0} \right) - Y_0 \left(\frac{(\varepsilon_c + \varepsilon_s)\rho}{2\rho_0} \right) \right] \quad (3.6)$$

Dabei ist ε_s die dielektrische Konstante des Substrats, ε_c die dielektrische Konstante der Deckschicht und ρ_0 die sogenannte Abschirmlänge der freistehenden Monolage. Des Weiteren bezeichnet H_0 die Struve-Funktion nullter Ordnung und Y_0 die Neumann-Funktion nullter Ordnung. Das Wechselwirkungspotential (3.6) ist

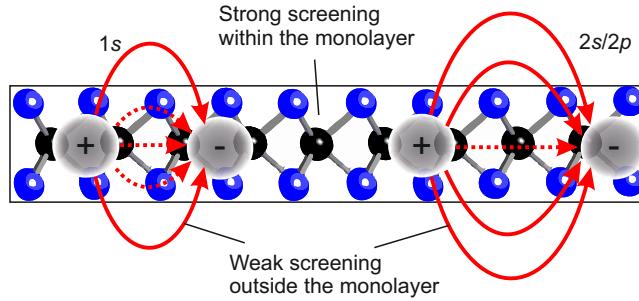


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der räumlichen Inhomogenität der dielektrischen Umgebung infolge der strikten Zweidimensionalität der TMDC-Monolagen. Der exzitonische $1s$ -Zustand erfährt eine stärkere Abschirmung als der räumlich ausgedehntere $2s/2p$ -Zustand, da die Dichte seiner elektrischen Feldlinien innerhalb der Monolage größer ist. Nach [Che14].

proportional zum klassischen Coulombpotential ($\propto -\frac{1}{\rho}$, Gleichung 3.5) für große Abstände ρ zwischen Elektron und Loch, jedoch proportional zu $-\ln(\frac{2}{\rho})$ für kleine Abstände. Zu korrekten Beschreibung der exzitonischen Energieniveaus und Wellenfunktionen in ultradünnen TMDCs muss also das Coulombpotential in der Schrödingergleichung 3.3 durch das modifizierte Wechselwirkungspotential ersetzt werden. Daraus ergeben sich wichtige Konsequenzen, welche die in Abschnitt 3.1 beschriebenen Eigenschaften von Exzitonen ergänzen. Die zwei wichtigsten seien hier erwähnt.

- **Erhöhung der Bindungsenergie:** Die exzitonischen Energieniveaus E_X werden aufgrund der veränderten funktionalen Form des Wechselwirkungspotentials modifiziert. Dabei gilt:

$$E_X = \Delta + \frac{\hbar^2 Q^2}{2(m_l^* + m_v^*)} + E_{n,l} \quad (3.7)$$

Die von den Quantenzahlen n und l (siehe Abschnitt 3.1) abhängenden Energien $E_{n,l} < 0$ sind numerisch zu bestimmen. Für ein effizientes Lösungsverfahren sei auf [Pöl15] verwiesen. Numerische Berechnungen und experimentelle Ergebnisse zeigen, dass die exzitonischen Bindungsenergien, das heißt $|E_{1s}|$, aufgrund der Einschränkung der Bewegungsfreiheit der Ladungsträger auf zwei Dimensionen und der verminderten Abschirmung je nach TMDC, Substrat und Deck-

schicht 200 meV weit übersteigen [Ram12; Ber13; Zha14; Ye14; He14; Che14; Uge14; Pöl15]. Da die Exzitonen dadurch auch bei Raumtemperatur existieren können, dominieren sie in diesen ultradünnen Materialien alle optischen und elektronischen Eigenschaften.

- **Sensitivität auf die dielektrische Umgebung:** Da sich, wie bereits oben erwähnt, ein Großteil der Feldlinien außerhalb der Monolage befindet, sind Exzitonen in diesem Material extrem sensitiv auf ihre dielektrische Umgebung. In dem modifizierten Wechselwirkungspotential (Gleichung 3.6) wird diese Tatsache durch die beiden dielektrischen Konstanten des Substrats ϵ_s und der Deckschicht ϵ_c berücksichtigt. Dieser Effekt wurde bereits theoretisch vorhergesagt und mehrfach in verschiedenen Interband-Experimenten beobachtet [Cud11; Fan14; Uge14; Rös16; Sti16; Cad17; Raj17; Bor17; Aja17]. Der wohl wichtigste Einfluss einer isolierenden Deckschicht, wie beispielsweise hBN, auf die Exzitonen ist die Reduktion der Bindungsenergie und damit auch der intraexzitonischen $1s$ - $2p$ -Übergangsenergie in der Monolage [Raj17]. Dies liegt an der im Vergleich zu Luft stärkeren Abschirmung der exzitonischen Feldlinien durch die isolierende Deckschicht [Raj17]. Da ein Ladungsträgertransfer zwischen beiden Schichten ausgeschlossen werden kann, können so gezielt die elektronischen Korrelationen innerhalb einer Monolage beeinflusst werden, ohne dabei deren chemische Struktur selbst ändern zu müssen [Raj17].

3.3.2 Helle und dunkle Exzitonen

Exzitonen in TMDC-Monolagen, insbesondere in WSe_2 , können in den verschiedensten Konfigurationen auftreten [Sel16; Ber17; Mal18; Sel18]. Diese lassen sich im Allgemeinen in optisch helle und optisch dunkle Zustände einteilen. Als optisch hell werden spinnerlaubte exzitonische Zustände bezeichnet, die sich innerhalb des sogenannten Lichtkegels befinden und damit strahlend zerfallen sowie optisch erzeugt werden können (Abbildung 3.6(a,b)). Der Schwerpunktsimpuls heller Zustände ist aufgrund von Impulserhaltung auf $Q \approx 0$, sprich den Lichtkegel, beschränkt. Durch optische Anregung der WSe_2 -Monolage mit Photonen der Energie $\Delta - E_{\text{XB}} \approx 1.67$ eV [Li14; Pöl15] können an den K-Punkten (beziehungsweise K'-Punkten) resonant hel-

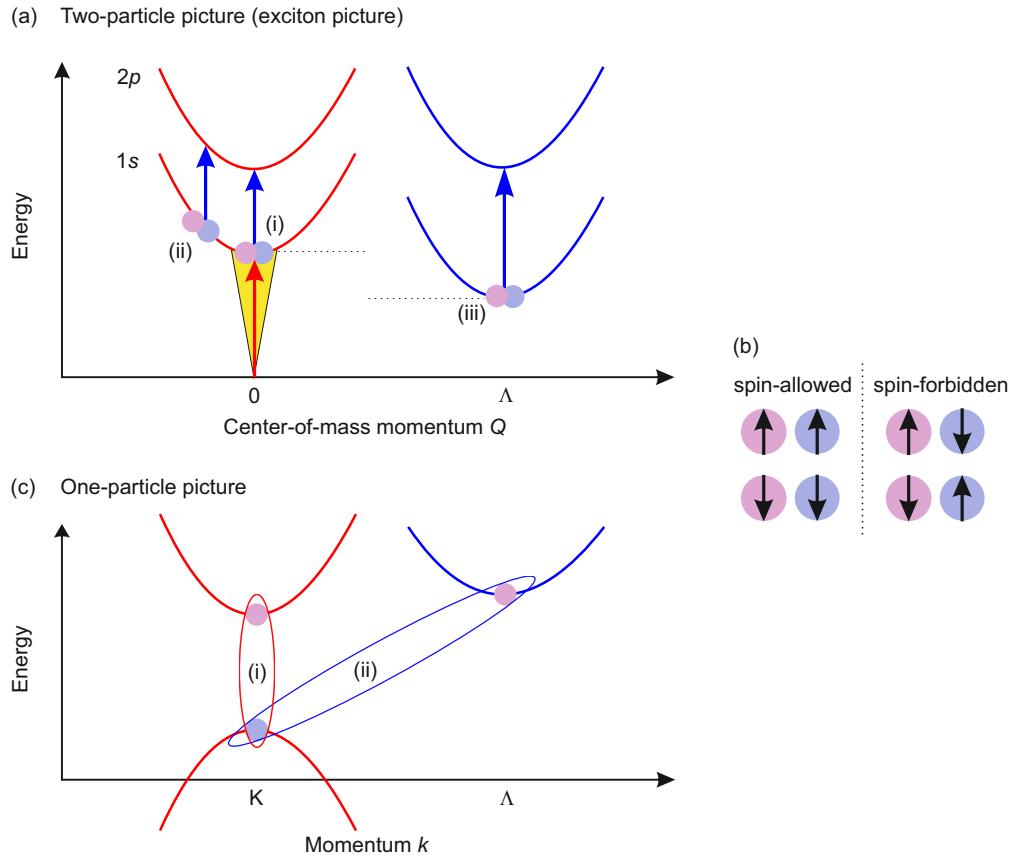


Abbildung 3.6: (a) Schematische Darstellung der exzitonischen $1s$ - und $2p$ -Energie niveaus verschiedener exzitonischer Konfigurationen als Funktion des Schwerpunktsimpulses Q . Die rosanen (lilanen) Kugeln beschreiben die Elektronen (Löcher) der Exzitonen. Dargestellt sind optisch helle K-K-Exzitonen (i) innerhalb des Lichtkegels (gelbe Fläche), optisch dunkle K-K-Exzitonen in der Nähe des Lichtkegels (ii) und optisch dunkle spineraubte K- Λ -Zustände (iii), deren $1s$ -Energieniveau unterhalb jenem der hellen Zustände liegt (schwarz gestrichelte Linien). Die blauen Pfeile symbolisieren den intraexzitonischen $1s$ - $2p$ -Übergang, der unabhängig von Schwerpunktsimpulsen Q und Spinkonfigurationen optisch angeregt werden kann [Pöl15; Ber17]. Der rote Pfeil symbolisiert die optische Erzeugung eines hellen Exzitons im $1s$ -Zustand mit $Q \approx 0$. Aufgrund von Impulserhaltung können Exzitonen nur innerhalb des Lichtkegels ($Q \approx 0$) optisch erzeugt werden und auch strahlend zerfallen. (b) Dargestellt sind spineraubte (spin-allowed, $\uparrow\uparrow$ / $\downarrow\downarrow$) sowie spinverbotene (spin-forbidden, $\uparrow\downarrow$ / $\downarrow\uparrow$) Konfigurationen. Diese Definition von "spinerlaubt/spinverboten" richtet sich nach [Sel16; Ber17; Mal18; Sel18]. (c) In (a) dargestellte Exzitonkonfigurationen im Ein-Teilchen-Bild: Ein K-K-Exziton (i) (K- Λ -Exziton (ii)) wird aus einem Loch (lila) am K-Punkt und einem Elektron (rosa) am K-Punkt (Λ -Punkt) der Brillouinzone gebildet. Nach [Sel16] und [Ber17].

le A-Exzitonen im $1s$ -Zustand mit $Q \approx 0$ erzeugt werden (Abbildungen 3.1 und 3.3). Sie werden als K-K-Exzitonen ($K'-K'$ -Exzitonen) bezeichnet, da sich sowohl das Elektron als auch das Loch am gleichen Punkt in der Brillouinzone befinden (Abbildung 3.6(c,i)). Im Englischen werden derartige Exzitonen deshalb als *Intra-valley Excitons* bezeichnet. Die Energieniveaus von spinerlaubten K-K-Exzitonen sind exemplarisch in Abbildung 3.6(a) dargestellt (Parabeln um $Q = 0$).

Optisch dunkle Exzitonen hingegen können weder strahlend zerfallen noch optisch erzeugt werden, da ihr Schwerpunktimpuls außerhalb des Lichtkegels ($|Q| > 0$, Abbildung 3.6(a,ii,iii)) liegt oder Spin-Auswahlregeln (*spin-forbidden*, Abbildung 3.6(b)) es verbieten [Ber17]. Aufgrund dessen kann sich eine dunkle Population nur infolge von Exziton-Phonon-Streuung oder Spin-Umkehr-Prozessen aus anfänglich hellen Exzitonen bilden [Ber17]. Damit diese Bildung jedoch effizient vorstatten gehen kann, müssen die dunklen $1s$ -Zustände energetisch tiefer liegen als die hellen. Dies ist in WSe_2 im Gegensatz zu Molybdän-basierten TMDCs für viele dunkle Zustände erfüllt [Ber17; Mal18]. Der Hauptgrund hierfür liegt darin, dass diese eine größere effektive reduzierte Masse μ^* besitzen und damit eine Zunahme der Bindungsenergie, das heißt eine energetische Absenkung des $1s$ -Zustandes, einhergeht. Zudem beeinflussen auch die Lage der Bandextrema sowie die Spinkonfiguration die energetische Position der dunklen Exzitonen [Ber17; Mal18]. Neben dunklen Intravalley-Exzitonen, die in der Nähe des Lichtkegels angesiedelt oder spinverboten sind (Abbildung 3.6(a,ii) und 3.6(b)), wird der Großteil der dunklen Population in resonant angeregtem WSe_2 durch sogenannte *Intervalley-Exzitonen* gebildet. Bei diesen befinden sich das Elektron und das Loch an unterschiedlichen Punkten in der Brillouinzone [Sel16; Ber17; Mal18; Sel18]. In WSe_2 -Monolagen ist dabei der Beitrag der $K-\Lambda^{(')}$ -Exzitonen ($K'-\Lambda^{(')}$ -Exzitonen) am größten [Ber17]. Bei diesen befindet sich das Loch am K -Punkt (K' -Punkt), während das Elektron am $\Lambda^{(')}$ -Punkt der Brillouinzone angesiedelt ist (Abbildung 3.6(c,ii)). Da die effektive Masse der Elektronen an den $\Lambda^{(')}$ -Punkten etwa einen Faktor drei größer ist als jene an den $K^{(')}$ -Punkten, liegen diese dunklen Exzitonen für bestimmte Spinkonfigurationen energetisch unterhalb der hellen Zustände [Ber17; Mal18] (Abbildung 3.6(a), schwarz gestrichelte Linien). Dadurch wird eine effiziente Bildung dieser dunklen Zustände ermöglicht. Die Energieniveaus von spinerlaubten $K-\Lambda$ -Exzitonen sind ex-

emplarisch in Abbildung 3.6 dargestellt (Parabeln um $Q = \Lambda$). Wichtig ist es, in diesem Zusammenhang zu erwähnen, dass nahezu alle dunklen Exzitonen, die sich in WSe₂-Monolagen aus anfänglich hellen Zuständen bilden können, eine größere 1s-2p-Übergangsenergie aufweisen [Ber17]. Dies gilt insbesondere für die oben erwähnten Intervalley-Exzitonen (Abbildung 3.6(a,iii)). Denn besitzen exzitonische Zustände eine größere effektive reduzierte Masse μ^* , so steigt zusammen mit der Bindungsenergie ihre 1s-2p-Übergangsenergie [Ber17]. Zusätzlich wird bei spinelaubten Zuständen die Resonanzenergie, wenn auch nur in geringem Maße, durch die Elektron-Loch-Austauschwechselwirkung beeinflusst [Ber17; Mal18].

Der große Vorteil des Multi-THz-Abtastens ist, dass alle möglichen exzitonischen Konfigurationen zugänglich sind. Denn der intraexzitonische 1s-2p-Übergang kann unabhängig von der Spinkonfiguration und dem Schwerpunktsimpuls Q optisch angeregt werden [Pöl15; Ber17] (Abbildung 3.6(a), blaue Pfeile). Im Gegensatz dazu ist die konventionelle Interbandspektroskopie, die auf Übergängen zwischen dem Valenz- und Leitungsband der Monolage beruht, nur sensitiv auf optisch helle Exzitonen. Aus der hier vorgestellten Beschreibung von Exzitonen in TMDC-Monolagen wird deutlich, dass diese in ultradüninem WSe₂ und van-der-Waals-Heterostrukturen eine entscheidende und wichtige Rolle spielen. Denn sie dominieren aufgrund ihrer hohen Bindungsenergie die optischen und elektronischen Eigenschaften gänzlich, weshalb es trotz intensiver Forschung noch viele offene Fragestellungen zu beantworten gilt.

3.3.3 Stand der Forschung und experimenteller Ansatz

In der Vergangenheit wurde beispielsweise in einer Pionierarbeit von Pöllmann *et al.* [Pöl15] der 1s-2p-Übergang von optisch resonant injizierten Exzitonen erstmals resonant mit phasenstarren Multi-THz-Impulsen abgetastet und so die intraexzitonische Übergangsenergie in einer WSe₂-Monolage zu 170 meV bestimmt (Abbildung 3.7(a,b)). Eine zeitaufgelöste Studie der Exzitondichte (Abbildung 3.7(c)) offenbarte zudem den ultraschnellen strahlenden Zerfall von optisch hellen Exzitonen mit einer Zeitkonstante von etwa 200 fs, an den sich die nicht-strahlende Auger-Rekombination von optisch dunklen Exzitonen anschließt [Kum14; Pöl15]. Der Grund für diese zweigeteilte Zerfallsdynamik ist eine inhärente Inhomogenität des Impulsraumes

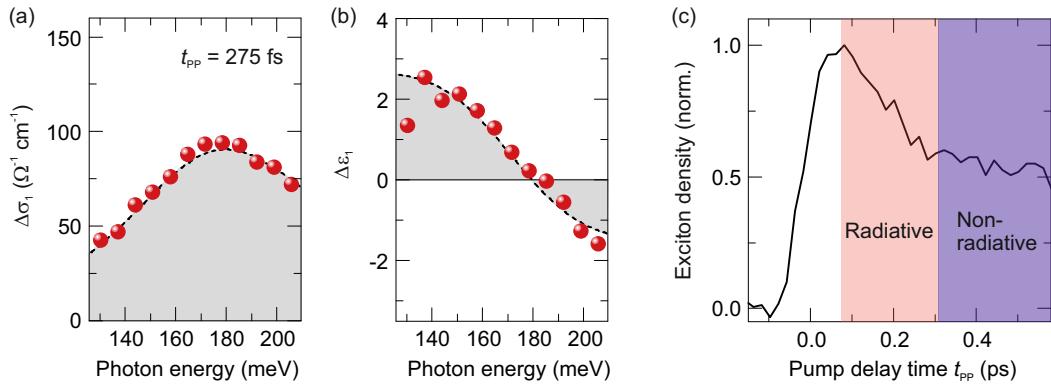


Abbildung 3.7: Pumpinduzierte Änderungen der Realteile der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ (a) und der dielektrischen Funktion $\Delta\epsilon_1$ (b) der resonant angeregten WSe₂-Monolage als Funktion der Photonenergie für eine Pumpverzögerungszeit von $t_{\text{PP}} = 275 \text{ fs}$. Die roten Kugeln beschreiben die experimentellen Daten. Die Resultate des angepassten Lorentz-Modells sind schwarz gestrichelt dargestellt. Das Maximum in $\Delta\sigma_1$ zusammen mit dem Nulldurchgang in $\Delta\epsilon_1$ bei einer Energie von etwa 170 meV ist charakteristisch für den intraexzitonischen 1s-2p-Übergang der WSe₂-Monolage [Pöl15]. (c) Exzitondichte als Funktion der Pumpverzögerungszeit von t_{PP} . Rot hinterlegt ist das Zeitfenster, innerhalb dem die Exzitonen überwiegend strahlend zerfallen, wobei sie im blau hinterlegten Bereich ausschließlich nicht-strahlend zerfallen können. Der Pumpfluss für alle Messungen beträgt $\Phi = 16 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. Die Daten sind aus [Pöl15] entnommen.

[Wan16]. Exzitonen innerhalb des Lichtkegels können effizient an Licht koppeln, während Zustände mit großen Schwerpunktsimpulsen Q optisch dunkel sind und deshalb nur nicht-strahlend zerfallen können (Abbildung 3.6). Dass der ultraschnelle strahlende Zerfall jedoch nur für frühe Pumpverzögerungszeiten t_{PP} vorherrscht und nicht die gesamte Zerfallsdynamik dominiert, liegt in der Exziton-Phonon-Streuung begründet [Pöl15]. Optisch resonant injizierte Exzitonen befinden sich zunächst innerhalb des Lichtkegels ($Q \approx 0$) und können deshalb strahlend zerfallen. Streuen sie jedoch mit Hilfe von Phononen in optisch dunkle Zustände, so ist ihr strahlender Zerfallskanal blockiert. Der schnellste übrig bleibende Zerfallskanal ist durch Auger-Rekombination bestimmt [Pöl15]. Der entscheidende Vorteil der Methode des resonanten Abtastens des intraexzitonischen 1s-2p-Übergangs ist, dass alle Exzitonen, sprich helle und dunkle Zustände, gleichermaßen zugänglich sind, und zwar unab-

hängig von ihrem Schwerpunktsimpuls und ihrer Spinkonfiguration [Pöl15; Ber17] (Abbildung 3.6). Somit erlaubt diese Herangehensweise es, ein genaues Bild von Exzitonen in ultradünnen TMDC-Monolagen zu gewinnen und ungeklärte Fragen beantworten zu können.

Seit der Veröffentlichung der Arbeit von Pöllmann *et al.* [Pöl15] ist die Zerfallsdynamik von Exzitonen in WSe₂-Monolagen genaustens bekannt. Die Frage, wie schnell sich die gebundenen Quasiteilchen überhaupt aus ursprünglich ungebunden Elektron-Loch-Paaren bilden, konnte hingegen bisher noch nicht direkt beantwortet werden. Eine Antwort auf diese Frage wird das nachfolgende Kapitel liefern, in dem die ultraschnelle Exzitonformation in einer WSe₂-Monolage erstmals mittels Anrege-Multi-THz-Abtast-Spektroskopie untersucht wird. Zudem wird in Kapitel 5 die Modifikation der elektronischen Korrelationen, insbesondere der Exzitonen, in einer hBN/WSe₂-Heterostruktur erstmals direkt sichtbar gemacht. Die zeitliche Entwicklung dieses Systems nach optischer Anregung liefert darüber hinaus Hinweise auf die Bildung dunkler Exzitonen aus einer anfänglich hellen Population. Die Grundlage für beide Experimente soll dabei das resonante Abtasten des intraexzitonischen 1s-2p-Übergangs (Abbildungen 3.1 und 3.6) mittels phasenstarrer Multi-THz-Impulse sein, um so alle möglichen exzitonischen Konfigurationen untersuchen zu können.

Kapitel **4**

Direkte Beobachtung ultraschneller Exzitonformation in einer Wolframdiselenid-Monolage

Den Kern dieses Kapitels bildet die Untersuchung des Entstehungsprozesses von Exzitonen aus anfänglich ungebundenen Elektron-Loch-Paaren in einer WSe₂-Monolage, wobei das in Kapitel 2 vorgestellte Prinzip der zeitaufgelösten Anrege-Multi-THz-Abtast-Spektroskopie als Grundlage dienen soll. In vielen Experimenten werden Exzitonen indirekt durch nicht-resonante optische Anregung oder elektronische Injektion erzeugt, wodurch zunächst ungebundene Elektron-Loch-Paare mit Energien weit oberhalb der exzitonischen Interbandresonanz entstehen [Wan12; Uge14]. Nachfolgend relaxieren die Elektronen und Löcher in energetisch tieferliegende Minima der Bandstruktur und binden sich im Bereich der fundamentalen Bandlücke der WSe₂-Monolage an den K- und K'-Punkten zu Exzitonen. Die hohe exzitonische Bindungsenergie und die damit verbundene starke attraktive Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch (siehe Abschnitt 3.3) sollten eine schnelle Formation von Exzitonen begünstigen. Bisherige Experimente zu diesem Thema beruhen auf Interbandübergängen, das heißt auf Übergängen zwischen dem Valenz- und Leitungsband der Monolage. Sie konnten die Formationszeit auf einer Subpikosekunden-Zeitskala angeben [Ceb16]. Optische Interbandspektroskopie kann jedoch aufgrund des verschwindend geringen Photonimpulses nur Exzitonen innerhalb des Lichtkegels un-

tersuchen, weshalb ein Großteil der Exzitonpopulation unzugänglich bleibt. Darüber hinaus vermag es diese Methode nicht, die Dichte von ungebundenen und gebundenen Elektron-Loch-Paaren, sprich Exzitonen, richtig zu quantifizieren, da beide eine ähnliche Signatur in der Interbandantwort liefern. Im Gegensatz dazu kann durch die Verwendung von THz- und Multi-THz-Abtastimpulsen, die resonant zu intraexzitonischen Übergängen gewählt werden, sehr genau zwischen gebundenen und ungebundenen Zuständen unterschieden werden [Hub01; Kai03; Kai09; Mén14; Pöl15]. Dies liegt daran, dass deren dielektrische Antwortfunktionen $\Delta\epsilon$ deutlich verschieden zueinander sind. Während für Exzitonen ein klares absorptives Verhalten $\Delta\epsilon$ dominiert [Kai03; Hub06; Kai09; Pöl15], zeigen freie Ladungsträger eine mehr induktive, Drude-artige Antwort [Hub01; Kai03; Kai09].

Da die Dissipation großer Überschussenergien infolge nicht-resonanter optischer Anregung jedoch viele Streuprozesse benötigt, wird erwartet, dass eine Mischung von Exzitonen und ungebundenen Elektron-Loch-Paaren die dielektrische Antwort bestimmen. Somit stellt die Anrege-Multi-THz-Abtast-Spektroskopie die beste Methode dar, um die Exzitonformation durch resonantes Abtasten des intraexzitonischen $1s-2p$ -Übergangs nach nicht-resonanter Injektion ungebundener Elektron-Loch-Paare in einer WSe₂-Monolage zu untersuchen. Die experimentellen Ergebnisse deuten auf eine schnelle Ladungsträgerrelaxation in die Minima der Bandstruktur während der ersten hundert Femtosekunden hin. Bemerkenswerterweise sind bereits 400 fs nach optischer Anregung mehr als die Hälfte der anfänglich injizierten Ladungsträger zu Exzitonen gebunden. Das Verhältnis zwischen Exzitonen und ungebundenen Elektron-Loch-Paaren steigt geringfügig in den nachfolgenden 400 fs und beide Populationen zerfallen auf einer Zeitskala von wenigen Pikosekunden. Ein beträchtlicher Anteil freier Ladungsträger kann noch nach 5 ps beobachtet werden, was auf eine starke Nicht-Gleichgewichtssituation des Elektron-Loch-Systems zu späten Zeiten hindeutet. Die gewonnenen Erkenntnisse wurden in der Fachzeitschrift *Nano Letters* [Ste17] veröffentlicht und stellen die erste direkte Beobachtung der ultraschnellen Exzitonformation durch Multi-THz-Abtasten dar. Die Diskussion dieses Kapitels orientiert sich an dieser Veröffentlichung.

Zu Beginn werden die experimentellen Rahmenbedingungen und die experimentelle Methodik nochmals kurz vorgestellt, wobei anschließend die pumpinduzierte

Änderung in der Multi-THz-Transmission ΔE sowie die spektral aufgelöste dielektrische Antwortfunktion $\Delta \varepsilon$ bei resonanter und nicht-resonanter Anregung einer WSe₂-Monolage miteinander verglichen werden. Daran knüpft sich eine Studie der Dynamik von $\Delta \varepsilon$ mit einer Zeitauflösung im Femtosekundenbereich an. Daraus lassen sich mit Hilfe eines etablierten Drude-Lorentz-Modells quantitative Aussagen über die zeitliche Entwicklung der Dichten von ungebundenen Elektron-Loch-Paaren und Exzitonen treffen. Zusammen mit der spektral integrierten dielektrischen Antwortfunktion kann so der Formationsprozess verstanden werden.

4.1 Experimentelle Rahmenbedingungen und Methodik

Wie bereits erwähnt, bildet das Abtasten einer optisch angeregten WSe₂-Monolage auf einem Diamantsubstrat mit Impulsen im Multi-THz-Bereich die Grundlage des Experiments. Als Multi-THz-Impuls wird die in Abbildung 2.3(a) gezeigte linear polarisierte Wellenform genutzt, da der intraexzitonische 1s-2p-Übergang im Spektralbereich um 43 THz erwartet wird [Pöl15] und somit Exzitonen effizient bei dieser Frequenz absorbieren (Abbildung 4.1(a)). Für die optische Anregung werden linear polarisierte und 100 fs lange Anregeimpulse verwendet. Sie sind entweder um eine Photonenergie von 1.67 eV zentriert für eine resonante Generation von hellen A-Exzitonen im 1s-Zustand [Pöl15] oder um 3.04 eV für eine nicht-resonante Anregung weit oberhalb der fundamentalen Bandlücke (Abbildung 4.1(b)). Der Pumpfluss Φ beträgt, je nach Anregungsszenario, 19 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ oder $\Phi = 38 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. Für eine gegebene Zeitverzögerung t_{PP} zwischen Anregen und Abtasten wird die Wellenform des durch die nicht angeregte Probe transmittierten Multi-THz-Impulses $E_{\text{eq}}(t_{\text{EOS}})$ (kurz: Referenztransient) sowie dessen pumpinduzierte Änderung $\Delta E(t_{\text{EOS}}, t_{\text{PP}})$ als Funktion von t_{EOS} aufgezeichnet. Daraus kann die dielektrische Antwortfunktion $\Delta \varepsilon$, charakterisiert durch $\Delta \sigma_1$ und $\Delta \varepsilon_1$ (siehe Abschnitt 2.3.2), mit einer Femtosekunden-Zeitauflösung extrahiert werden. Alle Experimente wurden bei Raumtemperatur und Normalbedingungen durchgeführt. Abschließend sei angemerkt, dass das Bestrahlen der WSe₂-Monolage mit Photonenergien von 3.04 eV zu einer Verbreiterung und einer Rotverschiebung der 1s-2p-Resonanz führt. Deshalb wurden im Rahmen

der Messungen die Belichtungszeit und der Pumpfluss stets so gewählt, dass die charakteristische intraexzitonische Resonanz bei resonanter Anregung *nach* nicht-resonanter Bestrahlung weiterhin vorhanden war (siehe Anhang A.1).

4.2 Resonante und nicht-resonante Ladungsträgerinjektion

In der ersten Versuchsreihe wird die Photonenergie des linear polarisierten Anregeimpulses *resonant* zum $1s$ -Zustand des A-Exzitons gewählt (Abbildung 4.1(b), resonant). Der zugehörige Übergang in der elektronischen Bandstruktur erfolgt dabei an den K- und K' -Punkten der Brillouinzone (Abbildung 4.1(c), schwarzer Pfeil). Das oberste Teilbild in Abbildung 4.2(a) zeigt die Wellenform des Referenztransienten $E_{\text{eq}}(t_{\text{EOS}})$ (schwarze Kurve) zusammen mit der pumpinduzierten Änderung $\Delta E(t_{\text{EOS}}, t_{\text{PP}} = 75 \text{ fs})$. Die beobachtete Phasenverschiebung von ΔE relativ zu E_{eq} von genau π ist bereits ein eindeutiges Zeichen für ein dominant absorptives Verhalten, wie es von einer reinen exzitonischen Population im Falle resonanter Anregung erwartet werden kann [Kai09; Pöl15]. Extrahiert man aus diesen zeitaufgelösten Daten nun die dielektrische Antwortfunktion, charakterisiert durch $\Delta\sigma_1$ und $\Delta\varepsilon_1$, so wird dies zweifelsfrei bestätigt: Das breite Absorptionsmaximum in $\Delta\sigma_1$ zusammen mit dem Nulldurchgang in $\Delta\varepsilon_1$ bei einer Energie von 170 meV ist charakteristisch für den intraexzitonischen $1s$ - $2p$ -Übergang in einer WSe_2 -Monolage [Pöl15].

Ein qualitativ anderes Bild ergibt sich bei *nicht-resonanter* Anregung. Hier erlaubt die Photonenergie von 3.04 eV , dass freie Ladungsträger weit oberhalb der fundamentalen Bandlücke in der WSe_2 -Monolage generiert werden (Abbildung 4.1(c)). Die Unterschiede zur resonanten Anregung sind bereits in den beiden Wellenformen ΔE und E_{eq} ersichtlich (Abbildung 4.2(b), oberes Teilbild). Die relative Phase der pumpinduzierten Änderung $\Delta E(t_{\text{EOS}}, t_{\text{PP}} = 400 \text{ fs})$ weicht klar von π ab und nähert sich $\pi/2$ an, was ein starkes Indiz für das Vorhandensein eines Elektron-Loch-Plasmas darstellt [Kai09]. Die spektrale Form der dielektrischen Antwortfunktion (Abbildung 4.2(b), unteres Teilbild) steht dabei auch im völligen Gegensatz zu jener bei resonanter Anregung. Anstelle eines klaren Absorptionsmaximums, ist – innerhalb des experimentell zugänglichen Energiefensters – $\Delta\sigma_1$ nun spektral flach

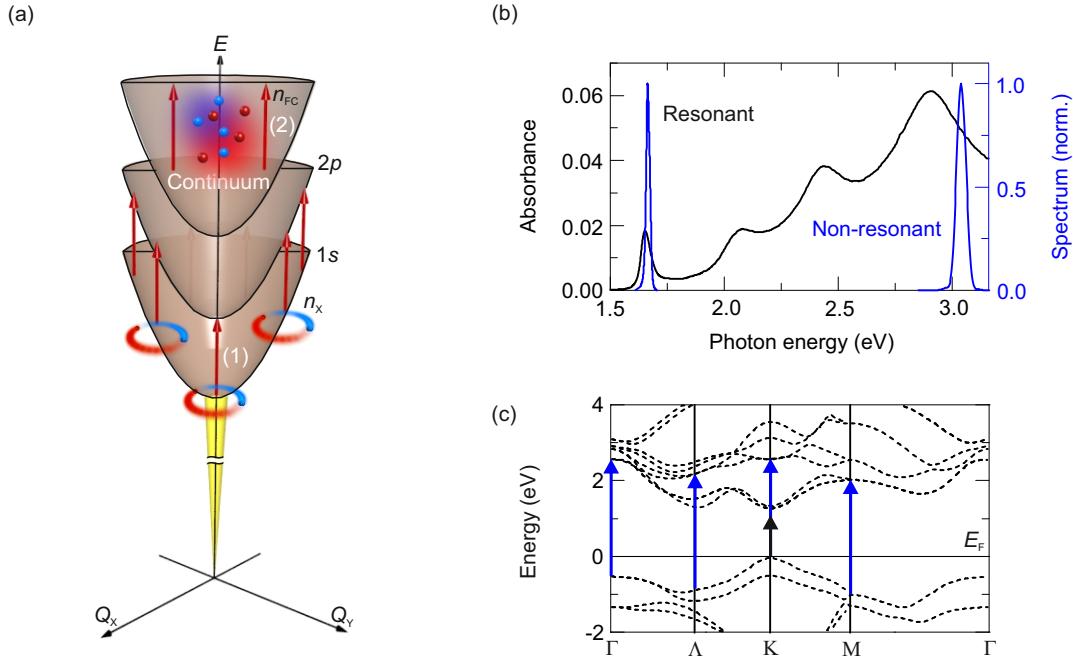


Abbildung 4.1: (a) Schematische Darstellung der Multi-THz-Antwort von Exzitonen und ungebundenen Elektron-Loch-Paaren. Die exzitonischen Energieniveaus ($1s$, $2p$) sowie das Kontinuum sind als Funktion des Schwerpunktsimpulses $Q = \sqrt{Q_X^2 + Q_Y^2}$ dargestellt. Die gelbe Fläche stellt den Lichtkegel dar, in dem Exzitonen optisch erzeugt werden und strahlend zerfallen können. Die roten Pfeile stellen die für das Experiment relevanten Übergänge dar: (1) Dipolerlaubter intraexzitonischer $1s-2p$ -Übergang. n_X beschreibt dabei die Dichte von $1s$ -Exzitonen. (2) Nicht-resonantes Abtasten von ungebundenen Elektron-Loch-Paaren der Dichte n_{FC} . (b) Typisches optisches Absorptionsspektrum (schwarze Linie) einer WSe₂-Monolage auf einem Diamantsubstrat [Li14]. Blau dargestellt sind die Spektren der Anregeimpulse für resonante (1.67 eV) und nicht-resonante (3.04 eV) Anregung der Monolage. (c) Berechnete elektronische Bandstruktur der WSe₂-Monolage [Kor15]. Der schwarze Pfeil symbolisiert den Interbandübergang bei resonanter Anregung. Einige mögliche Übergänge bei nicht-resonanter Ladungsträgerinjektion werden durch die blauen Pfeile dargestellt. E_F ist die Fermi-Energie.

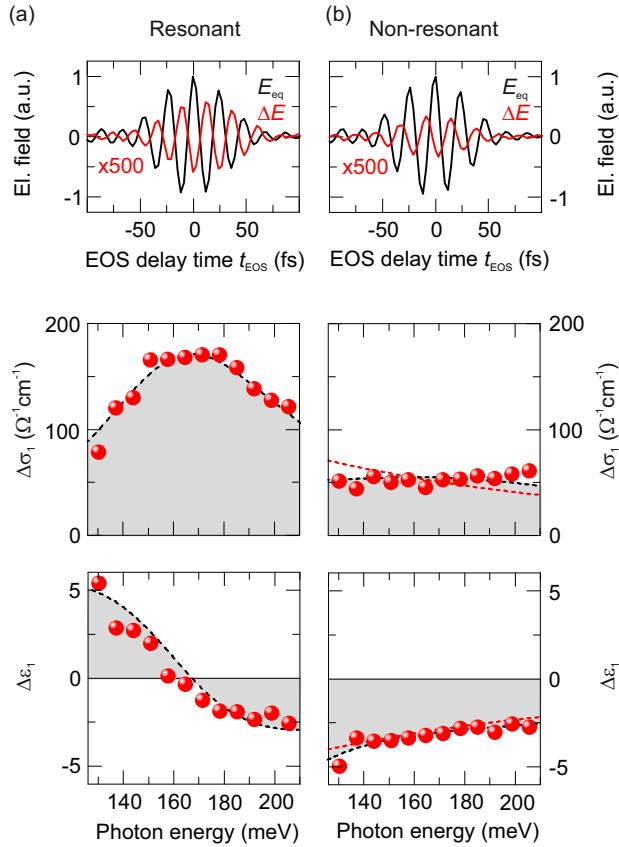


Abbildung 4.2: (a) Oberstes Teilbild: Zeitaufgelöste Wellenform des Multi-THz-Abtastimpulses E_{eq} , transmittiert durch die nicht angeregte WSe₂-Monolage (schwarze Kurve), und die pumpinduzierte Änderung ΔE (rote Kurve, um einen Faktor 500 hochskaliert) bei resonanter Anregung ($t_{PP} = 75$ fs, $\Phi = 19 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) sowie Normalbedingungen. Untere Teilbilder: Zugehörige pumpinduzierte Änderungen der Realteile der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ und der dielektrischen Funktion $\Delta\varepsilon_1$ als Funktion der Photonenergie. Die experimentellen Daten werden durch die roten Kugeln beschrieben. Die Resultate des angepassten Drude-Lorentz-Modells sind schwarz gestrichelt dargestellt. (b) Gleicher wie in (a), jedoch bei nicht-resonanter Anregung ($t_{PP} = 400$ fs, $\Phi = 19 \mu\text{J}/\text{cm}^2$). Die unteren beiden Teilbilder enthalten zudem die Anpassung eines reinen Drude-Modells (Exzitonen ausgenommen) an die experimentellen Daten (rot gestrichelte Kurve).

und $\Delta\varepsilon_1$ durchwegs negativ sowie monoton steigend. Dies ist charakteristisch für eine Drude-artige Antwort freier Ladungsträger [Hub01; Kai03; Kai09; Mén14]. Es handelt sich nun nicht mehr um ein System aus ausschließlich Exzitonen. Vielmehr

spielen bei nicht-resonanter Anregung ungebundene Elektron-Loch-Paare eine nicht zu vernachlässigende Rolle.

Um quantitative Aussagen aus den gemessenen dielektrischen Antwortfunktionen ableiten zu können, wird ein phänomenologisches Drude-Lorentz-Modell [Kai09; Mén14; Pöl15] zur Anpassung an die Messdaten angewandt. Innerhalb dieses Modells lässt sich die dielektrische Antwortfunktion $\Delta\epsilon(\omega) = \Delta\epsilon_1(\omega) + \frac{i}{\epsilon_0\omega}\Delta\sigma_1(\omega)$ mittels zweier Komponenten darstellen (siehe Anhang A.2):

$$\Delta\epsilon(\omega) = \Delta\epsilon_X(\omega) + \Delta\epsilon_{FC}(\omega) \quad (4.1)$$

Der erste Term ($\Delta\epsilon_X$) modelliert dabei im Rahmen eines Lorentz-Oszillators die intraexzitonische $1s$ - $2p$ -Absorption, wobei der zweite Term ($\Delta\epsilon_{FC}$) die Antwort ungebundener Elektron-Loch-Paare im Drude-Formalismus beschreibt. Durch die Anpassung von Gleichung 4.1 an die experimentellen Daten können die folgenden Parameter als Fitparameter quantitativ extrahiert werden: $1s$ -Exzitondichte n_X , $1s$ - $2p$ -Resonanzenergie E_{res} , Linienbreite Δ , Dichte ungebundener Elektron-Loch-Paare n_{FC} und deren Streurate $\Gamma = \frac{2\pi}{\tau_{FC}}$. Da $\Delta\sigma_1$ und $\Delta\epsilon_1$ gleichzeitig durch das Drude-Lorentz-Modell reproduziert werden müssen, werden die möglichen Werte der Fitparameter stark eingeschränkt. Die numerische Anpassung (Abbildung 4.2(a,b), schwarz gestrichelte Linien) zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und dem Modell und erlaubt deshalb eine sinnvolle Extraktion der Fitparameter.

Bei resonanter Anregung (Abbildung 4.2(a)) erhält man für die Exzitondichte einen Wert von $n_X = 3.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ und, wie erwartet, keinen Beitrag freier Ladungsträger. Die Resonanzenergie $E_{res} = 167 \text{ meV}$ und die zugehörige Linienbreite $\Delta = 99 \text{ meV}$ sind dabei sehr gut mit Literaturwerten [Pöl15] vergleichbar. Im Gegensatz dazu enthält die dielektrische Antwortfunktion bei nicht-resonanter Anregung und einer Verzögerungszeit von $t_{PP} = 400 \text{ fs}$ nach optischer Anregung (Abbildung 4.2(b)) einen erheblichen Anteil ungebundener Elektron-Loch-Paare der Dichte $n_{FC} = 0.8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Die restlichen Fitparameter sind dabei $n_X = 1.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, $E_{res} = 180 \text{ meV}$, $\Delta = 182 \text{ meV}$ und $\tau_{FC} = 120 \text{ fs}$. Während die spektrale Form der gemessenen dielektrischen Antwort durch das Drude-Modell alleine (Abbildung 4.2(b), rot gestrichelte Linien) nur ungenügend reproduziert werden kann, vermag das Zwei-Komponenten-Modell die Daten besser zu beschreiben. Diese Tatsache bestätigt,

dass gebundene Elektron-Loch-Paare bereits für Verzögerungszeiten $t_{\text{PP}} < 1 \text{ ps}$ eine wichtige Rolle spielen. Um dies genauer zu untersuchen wird im folgenden Abschnitt die ultraschnelle Dynamik der dielektrischen Antwortfunktion infolge nicht-resonanter Anregung untersucht.

4.3 Zeitaufgelöste dielektrische Antwortfunktion und Exzitonformation

4.3.1 Spektral aufgelöste dielektrische Antwortfunktion

Die zeitliche Entwicklung der spektral aufgelösten dielektrischen Antwortfunktion eines nicht-resonant erzeugten Elektron-Loch-Systems ist in Abbildung 4.3 gezeigt. Hierbei sind $\Delta\sigma_1$ und $\Delta\varepsilon_1$ für eine Reihe von Verzögerungszeiten t_{PP} zusammen mit den Resultaten des Drude-Lorentz-Modells zusammengefasst. Für $t_{\text{PP}} = 0 \text{ fs}$ erhält man eine überwiegend Drude-artige Antwort, bestimmt durch ein spektral flaches $\Delta\sigma_1$ und ein negatives, monoton steigendes $\Delta\varepsilon_1$ (siehe oben). 400 fs nach optischer Anregung ist das Gesamtsignal deutlich angestiegen und eine breite Resonanz bei einer Energie von rund 160 meV hat sich entwickelt. Aufgrund der starken Analogie zur 1s-2p-Absorption, gemessen bei resonanter Anregung, wird diese Resonanz der Entwicklung einer Exzitonpopulation zugeordnet. Für Pumpverzögerungszeiten $t_{\text{PP}} > 800 \text{ fs}$ nimmt das Gesamtsignal stetig ab, was die Rekombination der injizierten Elektron-Loch-Paare widerspiegelt. Die wichtigste Beobachtung ist hierbei, dass die gemessene dielektrische Antwortfunktion zu allen Pumpverzögerungszeiten eine Mischung aus ungebundenen sowie gebundenen Elektron-Loch-Paaren zeigt. Dies manifestiert sich in einem breiten, durch Exzitonen hervorgerufenen Absorptionsmaximum in $\Delta\sigma_1$ und einem durchwegs negativen $\Delta\varepsilon_1$, charakteristisch für ein Elektron-Loch-Plasma.

Um die zeitliche Entwicklung der beiden Elektron-Loch-Paar-Dichten nun systematisch zeitaufgelöst darstellen zu können, wird das Drude-Lorentz-Modell an die Reihe von dielektrischen Antwortfunktionen (Abbildung 4.3) angepasst. Dies erlaubt eine Extraktion der 1s-Exzitondichte n_X , der Dichte freier Ladungsträger n_{FC} sowie ihrer Summe $n_{\text{tot}} = n_X + n_{\text{FC}}$ zu jeder Pumpverzögerungszeit t_{PP} , dargestellt

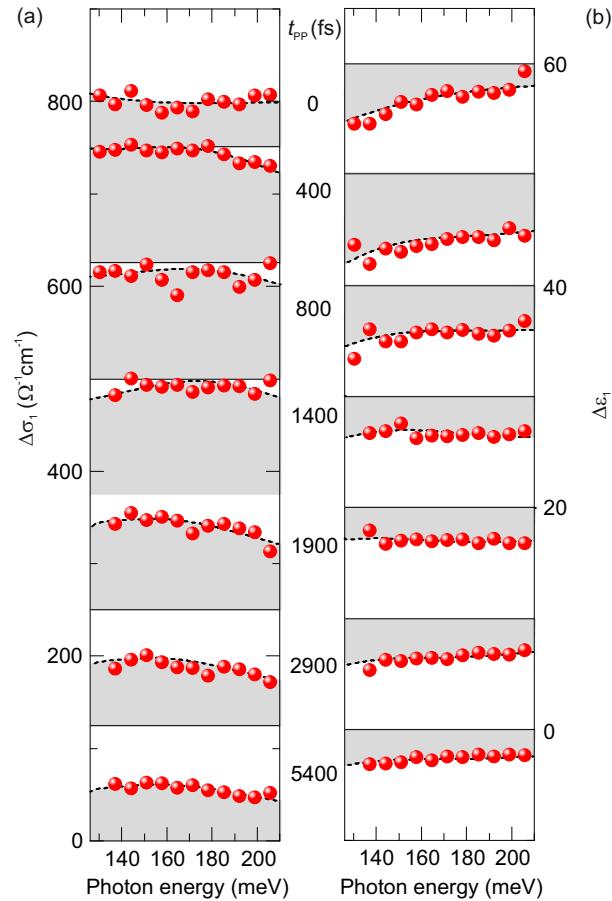


Abbildung 4.3: Pumpinduzierte Änderungen der Realteile der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ (a) und der dielektrischen Funktion $\Delta\epsilon_1$ (b) der nicht-resonant angeregten WSe₂-Monolage als Funktion der Photonenergie für eine Reihe von Pumpverzögerungszeiten t_{PP} . Der Pumpfluss Φ beträgt $38 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. Die roten Kugeln beschreiben die experimentellen Daten. Die Resultate des angepassten Drude-Lorentz-Modells sind schwarz gestrichelt dargestellt.

in Abbildung 4.4. Bemerkenswert ist hierbei, dass n_{FC} und n_{tot} ihr Maximum bei $t_{\text{PP}} = 400 \text{ fs}$ erreichen, während n_{X} bei $t_{\text{PP}} = 800 \text{ fs}$ maximal ist. Dies ist bereits ein erster Hinweis darauf, dass sich Exzitonen aus den anfänglich injizierten ungebundenen Elektron-Loch-Paaren bilden. Alle Dichten klingen anschließend auf einer Pikosekundenzeitskala ab.

Aufgrund der extrem geringen pumpinduzierten Änderungen ΔE , die sich bei Anregung atomar dünner WSe₂-Monolagen ergeben (Abbildung 4.2), ist es eine experimentelle Herausforderung, die spektral aufgelöste dielektrische Antwortfunktion $\Delta\epsilon(\omega)$ überhaupt messen zu können. Dies ist deshalb in der Regel mit sehr langen Mittelungszeiträumen verbunden. Um die Exzitonformation jedoch im Detail verstehen zu können, ist es wichtig, die Zeitauflösung des Verlaufs von n_{X} und n_{FC} zu maximieren. Durch die Aufnahme der spektral integrierten dielektrischen Antwortfunktion kann dies erreicht werden, da sie einen weiteren und vor allem modellunabhängigen Zugang zur zeitlichen Entwicklung der Dichten erlaubt. Im folgenden Abschnitt soll auf Grundlage dessen die Exzitonformation genau verstanden werden.

4.3.2 Spektral integrierte dielektrische Antwortfunktion und Exzitonformation

Um die spektral integrierte dielektrische Antwortfunktion experimentell zu messen, wird die pumpinduzierte Änderung ΔE für eine feste Verzögerungszeit t_{EOS} als Funktion der Pumpverzögerungszeit t_{PP} aufgenommen. Man kann zeigen, dass $\Delta E(t_{\text{EOS}} = 0 \text{ fs}, t_{\text{PP}})$ und $\Delta E(t_{\text{EOS}} = 6 \text{ fs}, t_{\text{PP}})$ proportional zur 1s-Exzitondichte $n_{\text{X}}(t_{\text{PP}})$ beziehungsweise Dichte ungebundener Elektron-Loch-Paare $n_{\text{FC}}(t_{\text{PP}})$ sind. Dies erlaubt es, die zeitliche Entwicklung der beiden Dichten systematisch in kleinen Zeitschritten aufzuzeichnen (Abbildung 4.4).

Simulation der Polarisationsantwort

Um in einem ersten Schritt obige Aussage beweisen zu können, wird simuliert, wie sich die Beiträge von Exzitonen ΔE_{X} und ungebundenen Elektron-Loch-Paaren ΔE_{FC} zur pumpinduzierten Änderung $\Delta E = \Delta E_{\text{X}} + \Delta E_{\text{FC}}$ zusammensetzen (Abbildung 4.5). Dazu wird der Auswerteformalismus (siehe Abschnitt 2.3.2) invertiert und

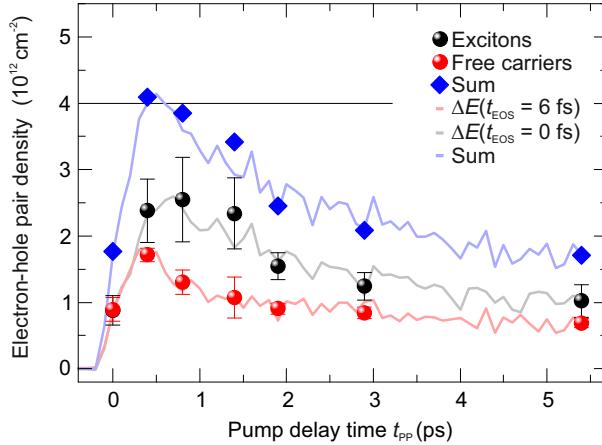


Abbildung 4.4: Werte für absolute Dichten von Elektron-Loch-Paaren als Funktion der Pumpverzögerungszeit t_{PP} , extrahiert durch Anpassung des Drude-Lorentz-Modells an die experimentellen Daten (Abbildung 4.3, rote Kugeln). Dabei beschreiben die schwarzen Kugeln die $1s$ -Exzitondichte n_X , die roten Kugeln die Dichte ungebundener Elektron-Loch-Paare n_{FC} und die blauen Rauten die Summe beider Dichten. Die angegebenen Fehlerbalken repräsentieren ein Konfidenzintervall von 95 %. Zudem sind die pumpinduzierten Änderungen ΔE , aufgenommen bei festen Zeitverzögerungen $t_{\text{EOS}} = 0 \text{ fs}$ (graue Linie) und $t_{\text{EOS}} = 6 \text{ fs}$ (rote Linie), als Funktion von t_{PP} dargestellt (Pumpfluss $\Phi = 38 \mu\text{J}/\text{cm}^2$). Diese Änderungen sind proportional zur $1s$ -Exzitondichte n_X und zur Dichte freier Ladungsträger n_{FC} . Die horizontale Linie beschreibt die Dichte absorbierter nicht-resonanter Anregephotonen, berechnet aus dem Pumpfluss Φ und der Absorption (Abbildung 4.1(b)).

auf Grundlage des Drude-Lorentz-Modells (siehe Anhang A.2) die pumpinduzierte Änderung ΔE als Funktion der Parameter n_X , E_{res} , Δ , n_{FC} und $\Gamma = \frac{2\pi}{\tau_{\text{FC}}}$ simuliert. Die freien Parameter der Simulation sind dabei so gewählt, dass sie mit den Fitparametern für nicht-resonante Anregung bei $t_{\text{PP}} = 400 \text{ fs}$ und $\Phi = 38 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ übereinstimmen (Abbildung 4.3). Die Simulation zeigt, dass der Beitrag von Exzitonen ΔE_X um π relativ zum Referenztransienten E_{eq} phasenverschoben ist. Für ΔE_{FC} ergibt sich hingegen ein Phasenversatz, der nahezu $\pi/2$ entspricht. Es sei angemerkt, dass die Phasenverschiebung von π für eine reine Exzitonpopulation mit den experimentellen Daten bei resonanter Anregung übereinstimmt (Abbildung 4.2(a)). Für $t_{\text{EOS}} = 0 \text{ fs}$ liefert ΔE_X den größten Beitrag zur pumpinduzierten Änderung ΔE , wohingegen ΔE_{FC} für $t_{\text{EOS}} = 6 \text{ fs}$ gegenüber ΔE_X überwiegt.

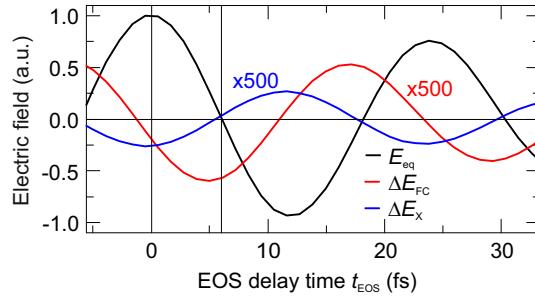


Abbildung 4.5: Simulation der zeitaufgelösten pumpinduzierten Änderung hervorgerufen durch Exzitonen ΔE_X (blaue Kurve, um einen Faktor 500 hochskaliert) und durch ungebundene Elektron-Loch-Paare ΔE_{FC} (rote Kurve, um einen Faktor 500 hochskaliert) relativ zum Referenztransienten E_{eq} , transmittiert durch die nicht angeregte Probe (schwarze Kurve). Die pumpinduzierte Änderung ΔE ergibt sich als Summe der beiden Beiträge, sprich $\Delta E = \Delta E_X + \Delta E_{FC}$. Die freien Parameter für die Simulation (n_X , E_{res} , Δ , n_{FC} , $\Gamma = \frac{2\pi}{\tau_{FC}}$) entsprechen den Fitparametern der dielektrischen Antwortfunktion der nicht-resonant angeregten Probe bei $t_{PP} = 400$ fs und $\Phi = 38 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ (Abbildung 4.3).

Im Folgenden wird nun auf Grundlage der Simulation abgeleitet, dass die eindimensionale Aufnahme von $\Delta E(t_{PP})$ einen direkten Zugang zu der zeitlichen Entwicklung der beiden Dichten n_X und n_{FC} , abhängig von t_{EOS} , erlaubt. Betrachtet man die Fouriertransformierte $\Delta E(\omega, t_{PP})$ von $\Delta E(t_{EOS}, t_{PP})$, so kann diese als Produkt einer reellwertigen Amplitude $\Delta S(\omega, t_{PP})$ und einer Exponentialfunktion, die die spektrale Phase $\varphi(\omega)$ enthält, dargestellt werden:

$$\Delta E(\omega, t_{PP}) = \Delta S(\omega, t_{PP}) e^{-i\varphi(\omega)} \quad (4.2)$$

Fouriertransformiert man nun $\Delta E(\omega, t_{PP})$ zurück in die Zeitdomäne, so ergibt sich:

$$\Delta E(t_{EOS}, t_{PP}) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta S(\omega, t_{PP}) e^{-i\varphi(\omega)} e^{i\omega t_{EOS}} d\omega \quad (4.3)$$

Für einen nahezu bandbreitebegrenzten Multi-THz-Abtastimpuls ist die spektrale Phase linear und kann damit durch $\varphi(\omega) = \varphi_0 + \omega t_0$ dargestellt werden, wobei φ_0 und t_0 Konstanten sind. Daher lässt sich ΔE wie folgt schreiben:

$$\Delta E(t_{EOS}, t_{PP}) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta S(\omega, t_{PP}) e^{i\omega(t_{EOS} - t_0)} d\omega \quad (4.4)$$

Wie im obigen Abschnitt erläutert, wird $\Delta E(t_{\text{EOS}} = 0 \text{ fs}, t_{\text{PP}})$ durch den Beitrag von Exzitonen dominiert, wohingegen $\Delta E(t_{\text{EOS}} = 6 \text{ fs}, t_{\text{PP}})$ fast ausschließlich durch ungebundene Elektron-Loch-Paare bestimmt wird. Daher kann die pumpinduzierte Änderung ΔE , abhängig von t_{EOS} , gezielt der spektral integrierten dielektrischen Antwortfunktion $\int_{-\infty}^{+\infty} \Delta \varepsilon(\omega, t_{\text{PP}}) d\omega \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta S(\omega, t_{\text{PP}}) d\omega$ von Exzitonen beziehungsweise ungebundenen Elektron-Loch-Paaren zugeordnet werden. Da diese proportional zu n_X beziehungsweise n_{FC} ist, ergeben sich die folgenden Relationen:

$$\Delta E(t_{\text{EOS}} = 0 \text{ fs}, t_{\text{PP}}) \propto n_X(t_{\text{PP}}) \quad (4.5)$$

$$\Delta E(t_{\text{EOS}} = 6 \text{ fs}, t_{\text{PP}}) \propto n_{\text{FC}}(t_{\text{PP}}) \quad (4.6)$$

Somit kann je nach Wahl von t_{EOS} die zeitliche Entwicklung von Exzitonen oder ungebundenen Elektron-Loch-Paaren aus einer eindimensionalen Aufnahme der Größe $\Delta E(t_{\text{PP}})$ erschlossen werden, ohne dabei einen kompletten zweidimensionalen Datensatz aufnehmen zu müssen.

Exzitonformation

Vergleicht man die Verläufe von $\Delta E(t_{\text{EOS}} = 0 \text{ fs}, t_{\text{PP}})$ und $\Delta E(t_{\text{EOS}} = 6 \text{ fs}, t_{\text{PP}})$ mit den jeweiligen zeitaufgelösten Dichten, so zeigt sich eine nahezu perfekte Übereinstimmung (Abbildung 4.4). Dies bestätigt die Gültigkeit des Drude-Lorentz-Modells zur Extraktion der Dichten n_X und n_{FC} aus den dielektrischen Antwortfunktionen und erlaubt es, das mikroskopische Bild hinter der Exzitonformation vollständig zu verstehen. Deshalb soll nun im Folgenden eine ausführliche Diskussion der in Abbildung 4.4 gezeigten Dynamik der Elektron-Loch-Paar-Dichten vorgestellt werden, wobei diese in drei relevante Zeitabschnitte aufgeteilt wird. Da die zeitliche Entwicklung der restlichen Fitparameter (Δ , E_{res} , Γ) dabei nicht ausschlaggebend ist, wird sie in Anhang A.3 gezeigt.

(a) Ladungsträgerrelaxation ($0 \text{ fs} < t_{\text{PP}} < 400 \text{ fs}$):

Nach nicht-resonanter optischer Anregung durch den 100 fs langen Anregeimpuls relaxieren die erzeugten ungebundenen Elektron-Loch-Paare durch Elektron-Phonon- und Elektron-Elektron-Streuung zunächst in Richtung der Leitungsbandminima beziehungsweise Valenzbandmaxima. Dies äußert sich in

dem stark verzögerten Anstieg der Ladungsträgerdichte n_{FC} relativ zum Anregeimpuls. Weil die ungebundenen Elektron-Loch-Paare in Bänder relativ flacher Krümmung injiziert werden (Abbildung 4.1(c)), besitzen diese Zustände eine große effektive reduzierte Masse μ^* . Da die dielektrische Antwort und damit die Dichten mit der effektiven reduzierten Masse an den K- und K'-Punkten der Brillouinzone (siehe Anhang A.2, $\mu^* = 0.17m_0$ [Ber13]) modelliert werden, wird zu frühen Pumpverzögerungszeiten t_{PP} die Dichte ungebundener Elektron-Loch-Paare unterschätzt, was sich im bereits erwähnten verzögerten Anstieg von n_{FC} widerspiegelt. Die ultraschnelle Relaxation wird durch die Zweidimensionalität der Monolage und den damit verbundenen verstärkten Wechselwirkungen begünstigt. Bemerkenswert ist hierbei, dass bereits direkt nach dem Anregeimpuls, sprich bei $t_{\text{PP}} = 0 \text{ fs}$, die Exzitondichte n_{X} einen von null verschiedenen Wert aufweist. Dies zeugt von einer starken Elektron-Loch-Korrelation in der WSe₂-Monolage. Unterstützt wird diese Beobachtung von den extrem großen exzitonischen Bindungsenergien (siehe Abschnitt 3.3.1).

(b) *Exzitonformation* ($400 \text{ fs} < t_{\text{PP}} < 1400 \text{ fs}$):

Die Summe der Elektron-Loch-Paar-Dichten n_{tot} erreicht bei $t_{\text{PP}} = 400 \text{ fs}$ ihr Maximum und stimmt mit der Anzahl an absorbierten Anregephotonen überein (Abbildung 4.4). Das heißt, dass ab $t_{\text{PP}} = 400 \text{ fs}$ jedem nicht-resonant injizierten Elektron-Loch-Paar Rechnung getragen werden kann. Für $t_{\text{PP}} = 400 \text{ fs}$ sind bereits 60 % der injizierten Ladungsträger zu Exzitonen gebunden. Bis zu einer Verzögerungszeit von $t_{\text{PP}} = 800 \text{ fs}$ bilden sich weitere Exzitonen. Diese entstehen in erster Linie aus den ungebundenen Elektron-Loch-Paaren, da n_{FC} bereits sinkt, während die Dichte n_{X} ihr Maximum ($n_{\text{X}}/n_{\text{tot}} = 70 \%$) erreicht. Damit geht die Exzitonformation in der WSe₂-Monolage etwa zwei Größenordnungen schneller vonstatten als in konventionellen GaAs-Quantentrögen [Kai03] und ist schneller als die Formation von geladenen Exitonen, sogenannten Trionen [Sin16].

(c) *Zerfall der Paardichte* ($t_{\text{PP}} > 1400 \text{ fs}$):

Für Pumpverzögerungszeiten $t_{\text{PP}} > 1400 \text{ fs}$ sinken die Dichten n_{X} und n_{FC} gleichermaßen aufgrund von strahlendem und nicht-strahlendem Zerfall. Interessanterweise scheint sich jedoch nur ein gewisser Anteil der ungebundenen

Elektron-Loch-Paare zu Exzitonen zu binden, da n_X und n_{FC} über mehrere Pikosekunden nahezu konstant bleiben. Unter der Annahme einer thermischen Verteilung der Ladungsträger kann aus dem Verhältnis von n_X und n_{FC} mit Hilfe der sogenannten Saha-Gleichung [Kai09] die effektive Ladungsträgertemperatur für $t_{PP} = 5400$ fs zu 1500 K bestimmt werden. Dies lässt den Schluss zu, dass sowohl die Exziton- als auch die Plasmapopulation nach mehreren Pikosekunden noch weit von einer Gleichgewichtssituation entfernt sind. Im Lichte der hohen Überschussenergien und der kurzen Ladungsträgerlebenszeiten erscheint dies sinnvoll. Denn die beobachtete schnelle Ladungsträgerrelaxation könnte zu einem Ungleichgewicht in der Phononverteilung führen und so die effektive Ladungsträgertemperatur durch Reabsorption (sogenannter *Hot Phonon Effect* [Pöt83]) hoch halten. So kann die weitere Bildung von Exzitonen aus den ungebundenen Elektron-Loch-Paaren verhindert und der zeitliche Verlauf von n_X und n_{FC} erklärt werden.

Abschließend sei angemerkt, dass nicht nur die Bildung von Intravalley-Exzitonen aus den ungebundenen Elektron-Loch-Paaren möglich ist, sondern sehr wohl auch die von Intervalley-Exzitonen. Da diese jedoch alle relativ ähnliche $1s-2p$ -Übergangsentgien besitzen, können die in diesem Experiment entstandenen Exzitonen grundsätzlich als eine Mischung aus hellen und dunklen Intravalley- sowie Intervalley-Exzitonen angesehen werden. Dies erklärt auch die relativ starke Verbreiterung der $1s-2p$ -Resonanz zu allen Pumpverzögerungszeiten (Abbildung 4.3, $\Delta\sigma_1$). Aufgrund der leicht unterschiedlichen effektiven reduzierten Massen μ^* der verschiedenen Exzitonen, die zwischen $0.16m_0$ und $0.23m_0$ liegen [Kor15], sollte die extrahierte Gesamtdichte (Abbildung 4.4) jedoch weniger als ein Drittel von der eigentlichen Elektron-Loch-Paar-Dichte trotz verschiedener möglicher Exzitonkonfigurationen abweichen. Deshalb bleibt die obige Interpretation unverfälscht.

Insgesamt sind die hier vorgestellten experimentellen Resultate konsistent mit jüngsten experimentellen [Ceb16] und theoretischen [Thi16] Studien zur Exzitonformation in TMDC-Monolagen. Im Speziellen zeigen die Interband-Anrege-Abtast-Experimente von [Ceb16] Formationszeiten von mehreren hundert Femtosekunden für verschiedene TMDC-Monolagen und Anregungsenergien, weshalb sie in Einklang mit den hier präsentierten Beobachtungen stehen. Hinsichtlich der Theorie sagen Be-

rechnungen von [Thi16] für eine Phonon-gestützte Exzitonformation in WSe₂ eine Sub-Pikosekundenzeitskala vorher.

Die in diesem Kapitel präsentierten Ergebnisse sind äußerst wichtig für das Verständnis der grundlegenden Physik in optisch angeregten zweidimensionalen TMDCs und für deren zukünftige Anwendungsmöglichkeiten. Der klare Beweis für die ultraschnelle Exzitonformation impliziert eine höchst effiziente Bildung von Exzitonen, selbst unter stark nicht-resonanten Anregungsbedingungen. Für mögliche optoelektronische Anwendungen, wie Detektoren, hat das Vorhandensein eines beträchtlichen Anteils freier Ladungsträger über mehrere Pikosekunden nach Anregung beispielsweise bedeutende Auswirkungen für etwaige Reaktions- und Schaltzeiten. Da die Formations- [Ste17] sowie Zerfallsdynamik [Pöl15] von Exzitonen im Detail bekannt ist, stellt sich die Frage, wie elektronische Korrelationen und deren Dynamik in TMDC-Monolagen nun kontrolliert und gezielt manipuliert werden können. Eine Antwort auf diese Frage liefert das nachfolgende Kapitel, das sich mit der dielektrischen Kontrolle elektronischer Korrelationen in einer van-der-Waals-Heterostruktur beschäftigt.

Kapitel 5

Dielektrische Kontrolle elektronischer Korrelationen in einer van-der-Waals-Heterostruktur

Dieses Kapitel präsentiert die Ergebnisse der zeitaufgelösten Anrege-Multi-THz-Abtast-Spektroskopie an einer van-der-Waals-Heterostruktur, welche aus einer mit hBN bedeckten WSe₂-Monolage besteht. Das Ziel soll hierbei sein, die gezielte Modifikation der elektronischen Korrelationen, insbesondere des intraexzitonischen 1s-2p-Übergangs, infolge der Bedeckung direkt beobachten zu können. Denn aufgrund der extremen Einschränkung der Ladungsträger auf zwei Dimensionen sind diese sehr empfindlich auf Änderungen in der dielektrischen Umgebung der Monolage (siehe Abschnitt 3.3). Bei Heterostrukturen, die aus zwei halbleitenden Monolagen bestehen, erlaubt es der ultraschnelle Ladungsträgertransfer [Lee14; Hon14; Riv15; Rig15; Che16] zwischen den Schichten nicht, die Änderung der elektronischen Korrelationen in nur einer Monolage zu allen Zeiten zu beobachten. Im Gegensatz dazu kann bei der Verwendung von elektrisch isolierenden Deckschichten, wie hBN, die interne Struktur von Exzitonen innerhalb einer Monolage gezielt kontrolliert und manipuliert werden, ohne die chemische Struktur derselben zu ändern [Rös16; Raj17]. Denn der Ladungsträgertransfer kann hier gänzlich ausgeschlossen werden. Wie bereits in den Kapiteln 3 und 4 erwähnt, nutzen herkömmliche optische Methoden zur Untersuchung von elektronischen Korrelationen in TMDCs und Heterostrukturen

Interbandübergänge zwischen Valenz- und Leitungsband. Aufgrund des verschwindend geringen Photonimpulses ist es daher nicht möglich, optisch dunkle Zustände direkt beobachten zu können, weshalb ein Großteil der Exzitonen verborgen bleibt. Photonen im Multi-THz-Spektralbereich hingegen können resonant den intraexzitonischen $1s$ - $2p$ -Übergang induzieren, und zwar unabhängig von exzitonischen Schwerpunktimpulsen sowie Spinkonfigurationen [Pöl15; Cha16; Ste17; Ber17]. Somit stellt die zeitaufgelöste Anrege-Multi-THz-Abtast-Spektroskopie das beste Hilfsmittel dar, um die elektronischen Korrelationen in der hBN/WSe₂-Heterostruktur erstmalig resonant zu untersuchen.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass die Bedeckung mit hBN zu einer deutlichen Renormierung des intraexzitonischen $1s$ - $2p$ -Übergangs von 23 meV und einer Abnahme der Linienbreite im Vergleich zu einer unbedeckten Monolage führt. Des Weiteren zeigt die zeitliche Entwicklung der dielektrischen Antwortfunktion eine Blauverschiebung der intraexzitonischen Resonanz sowie eine Erhöhung der Linienbreite. Mit Hilfe eines mikroskopischen Modells wird gezeigt, dass diese Beobachtungen charakteristisch für die Formation von dunklen Exzitonen aus einer anfänglich hellen Population sind. Die gewonnenen Erkenntnisse wurden in der Fachzeitschrift *Nano Letters* [Ste18] veröffentlicht und stellen die erste direkte Beobachtung des Einflusses einer Deckschicht auf die intraexzitonische $1s$ - $2p$ -Resonanz dar. Die Diskussion dieses Kapitel folgt dabei dieser Veröffentlichung.

Zu Beginn wird eine kurze Zusammenfassung der experimentellen Rahmenbedingungen und der experimentellen Methodik vorgestellt. Danach wird die dielektrische Antwortfunktion einer hBN/WSe₂-Heterostruktur mit der einer unbedeckten WSe₂-Monolage verglichen. Daran knüpft sich eine zeitaufgelöste Studie von $\Delta\epsilon$ mit einer Zeitauflösung im Femtosekundenbereich an, woraus mit Hilfe des Drude-Lorentz-Modells quantitative Aussagen über Dichten, Resonanzenergien und Linienbreiten getroffen werden können. Abschließend werden die experimentellen Beobachtungen auf Basis eines mikroskopischen Modells erklärt sowie die Bildung von dunklen Exzitonen daraus abgeleitet.

5.1 Experimentelle Rahmenbedingungen und Methodik

Die hier verwendete hBN/WSe₂-Heterostruktur (Abbildung 5.1(a)) wurde mittels mechanischer Exfoliation und der Methode des viskoelastischen Stempelns hergestellt [CG14]. Dabei wird, wie in Abschnitt 3.2.3 bereits erklärt, die Monolage zunächst deterministisch von einem viskoelastischen Film auf ein Diamantsubstrat transferiert. Danach wird die hBN-Deckschicht in ähnlicher Weise auf die Monolage gestempelt. Die homogene Verteilung der Photolumineszenz (PL) über die Monolage hinweg (Abbildung 5.1(b)) bestätigt die strukturelle Integrität der Monolage nach der Bedeckung durch hBN. Das zugehörige Photolumineszenzspektrum (Abbildung 5.1(c), schwarze durchgezogene Linie) besitzt sein Maximum bei einer Energie von 1656 meV und weist eine Linienbreite von 47 meV (FWHM) auf. Vergleicht man diese Werte mit dem PL-Spektrum einer unbedeckten Monolage (Abbildung 5.1(c), schwarz gestrichelte Linie), so zeigt sich, dass die Bedeckung die Linienbreite um rund 5 % verringert, jedoch die spektrale Position der PL kaum beeinflusst. Dies steht im Einklang mit jüngsten Ergebnissen, die mit Hilfe der Interbandspektroskopie erzielt wurden [Rig15; Sti16; Cad17; Raj17; Aja17]. Die Dicke der hBN-Deckschicht beträgt 100 nm und wurde mittels Rasterkraftmikroskopie ermittelt.

Um den Einfluss der Deckschicht auf die elektronischen Korrelationen, insbesondere den intraexzitonischen 1s-2p-Übergang, in der WSe₂-Monolage zu untersuchen, werden zunächst optisch helle (Intravalley-)A-Exzitonen im 1s-Zustand durch einen 100 fs langen linear polarisierten Anregeimpuls resonant erzeugt. Dieser ist um eine Photonenergie von 1664 meV zentriert (Abbildung 5.1(d)) und der Pumpfluss beträgt $\Phi = 27 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, um die Exzitondichte auf einem moderaten Niveau zu halten [Ber17]. Für das resonante Abtasten des intraexzitonischen 1s-2p-Übergangs wird die in Abbildung 2.3(b) gezeigte linear polarisierte Multi-THz-Wellenform benutzt. Denn die intraexzitonische Resonanz wird aufgrund der Bedeckung und der damit verbundenen stärkeren dielektrischen Abschirmung der Feldlinien nun bei niedrigeren Energien erwartet (siehe Abschnitt 3.3). Durch elektro-optisches Abtasten der Wellenform durch die angeregte und die nicht angeregte Heterostruktur wird, wie in den Abschnitten 2.3.2 und 4.1 erklärt, die pumpinduzierte Änderung in der Multi-

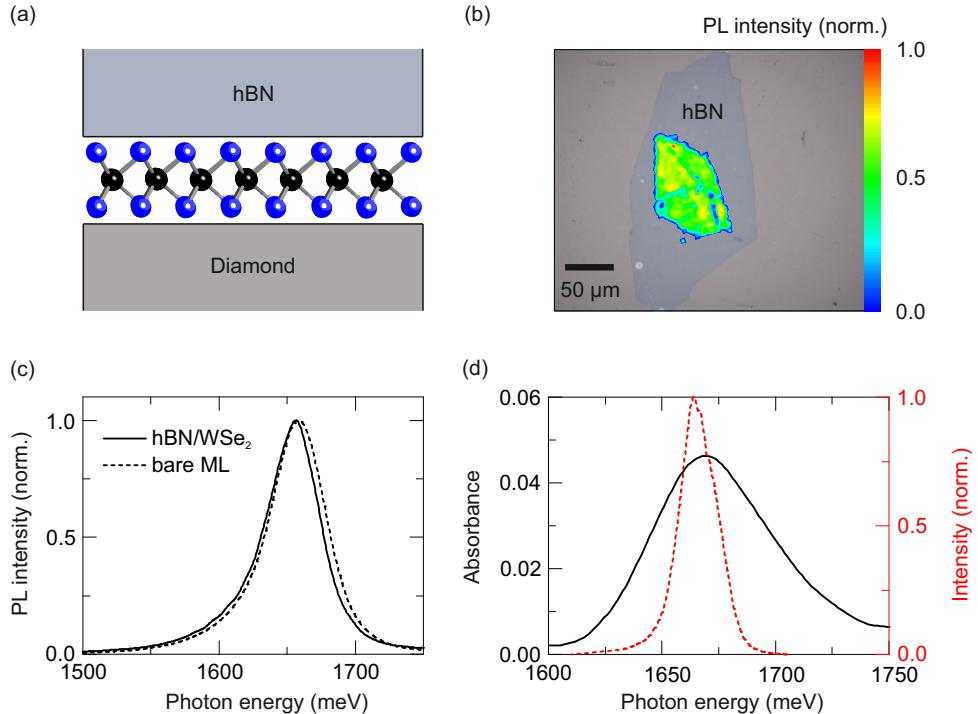


Abbildung 5.1: (a) Schematische Darstellung der hBN/WSe₂-Heterostruktur. Eine WSe₂-Monolage (blaue und schwarze Kugeln) auf einem Diamantsubstrat ist bedeckt mit 100 nm dickem hexagonalen Bornitrid. (b) Optische Lichtmikroskopieaufnahme und räumliche Verteilung der Photolumineszenzintensität der Heterostruktur, gemessen mit einem Dauerstrichlaser bei einer Wellenlänge von 532 nm und einer optischen Leistung von 1 mW. Die laterale Ausdehnung der Monolage ist dabei etwa 100 μm × 75 μm. (c) Photolumineszenzspektrum der Heterostruktur (schwarz durchgezogene Linie) verglichen mit dem einer unbedeckten WSe₂-Monolage (schwarz gestrichelte Linie). (d) Spektrale Absorption (schwarz durchgezogene Linie) der Heterostruktur bei Raumtemperatur. Das Maximum der Absorption liegt bei 1670 meV und ist charakteristisch für die 1s-A-Exziton-Absorption [Li14; Pöl15; Ste17]. Der Anregeimpuls (rot gestrichelte Linie) ist um eine Energie von 1664 meV zentriert und kann somit resonant helle A-Exzitonen im 1s-Zustand erzeugen.

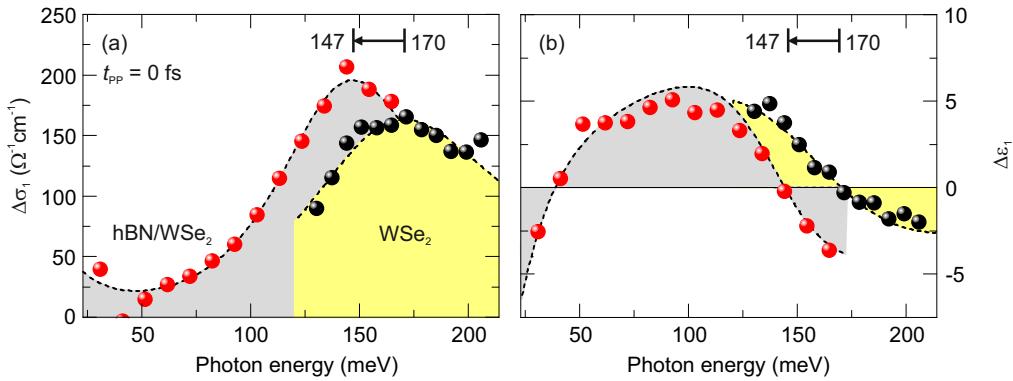


Abbildung 5.2: Pumpinduzierte Änderungen der Realteile der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ (a) und der dielektrischen Funktion $\Delta\epsilon_1$ (b) bei resonanter Anregung als Funktion der Photonenergie für eine Pumpverzögerungszeit von $t_{\text{PP}} = 0 \text{ fs}$. Die roten Kugeln beschreiben die experimentellen Daten, die an der hBN/WSe₂-Heterostruktur gemessen wurden (Pumpfluss $\Phi = 27 \mu\text{J}/\text{cm}^2$), wohingegen die schwarzen Kugeln die experimentellen Daten einer unbedeckten Monolage zeigen (Pumpfluss $\Phi = 25 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, entnommen aus [Pö15]). Die Resultate des angepassten Drude-Lorentz-Modells sind schwarz gestrichelt dargestellt. Die Pfeile verdeutlichen die Verschiebung der Resonanzenergie von 170 meV (unbedeckte Monolage) auf 147 meV (Heterostruktur).

THz-Transmission ΔE gemessen und daraus die dielektrische Antwortfunktion $\Delta\epsilon$, charakterisiert durch $\Delta\sigma_1$ und $\Delta\epsilon_1$, extrahiert. Eine kontinuierliche Variation der Verzögerungszeit t_{PP} zwischen Anregen und Abtasten ermöglicht einen Zugang zur ultraschnellen Dynamik des Nicht-Gleichgewichtszustandes. Alle Experimente wurden bei Raumtemperatur und Normalbedingungen durchgeführt.

5.2 Modifikation der dielektrischen Abschirmung

5.2.1 Einfluss der Bedeckung auf die dielektrische Antwortfunktion

Abbildung 5.2 vergleicht die dielektrische Antwortfunktion der hBN/WSe₂-Heterostruktur mit der einer unbedeckten Monolage auf einem Diamantsubstrat bei resonanter Anregung für eine Pumpverzögerungszeit von $t_{\text{PP}} = 0 \text{ fs}$. Im Falle der unbe-

deckten Monolage (Abbildung 5.2(a,b), schwarze Kugeln) ist ein Maximum in $\Delta\sigma_1$ und ein korrespondierender Nulldurchgang in $\Delta\varepsilon_1$ bei einer Energie von 170 meV zu beobachten. Diese Eigenschaften sind charakteristisch für eine resonante Absorption von Multi-THz-Photonen und können dem intraexzitonischen $1s$ - $2p$ -Übergang in der unbedeckten Monolage zugeordnet werden [Pö15; Ste17]. Für den Fall der Heterostruktur (Abbildung 5.2(a,b), rote Kugeln) zeigt sich in der dielektrischen Antwortfunktion eine ähnliche spektrale Form. Jedoch sind das charakteristische Maximum in $\Delta\sigma_1$ und der Nulldurchgang in $\Delta\varepsilon_1$ nun bei einer deutlich niedrigeren Photonenergie von 147 meV zu finden, wobei zudem die Linienbreite deutlich geringer ist. Später wird gezeigt, dass diese Beobachtungen ihren Ursprung in der Renormierung des $1s$ - $2p$ -Übergangs der resonant erzeugten Exzitonen in der Heterostruktur haben.

Der Einfluss der Bedeckung zeigt sich auch in der Zeitdynamik der dielektrischen Antwortfunktion. Abbildung 5.3 fasst die ultraschnelle Entwicklung der Multi-THz-Antwort der Heterostruktur für eine Reihe von Pumpverzögerungszeiten t_{PP} zusammen. Verglichen mit der Antwort bei $t_{\text{PP}} = 0$ fs (Abbildung 5.3(a,e)) sinkt als Funktion von t_{PP} die Gesamtstärke des Signals, die Resonanzenergie erfährt eine leichte Blauverschiebung und die Linienbreite nimmt zu (Abbildung 5.3(b-d,f-h)). Interessanterweise zeigt sich ein zweiter Nulldurchgang in $\Delta\varepsilon_1$ am niederfrequenten Ende des Multi-THz-Spektrums, der zu allen Pumpverzögerungszeiten bestehen bleibt. Dieses Merkmal könnte durch eine zweite niederfrequente resonante Absorption außerhalb des spektralen Fensters oder durch ungebundene Elektron-Loch-Paare hervorgerufen werden. Letztere würden einen ähnlichen Effekt auf $\Delta\varepsilon_1$ haben.

Für eine quantitative Analyse wird nun das bereits bekannte Drude-Lorentz-Modell (siehe Abschnitt 4.2 und Anhang A.2) an die experimentellen Daten der dielektrischen Antwortfunktionen angepasst. Dies erlaubt die Extraktion der $1s$ -Exzitondichte n_X , der $1s$ - $2p$ -Resonanzenergie E_{res} , der Linienbreite Δ , der Dichte ungebundener Elektron-Loch-Paare n_{FC} und deren Streureate $\Gamma = \frac{2\pi}{\tau_{\text{FC}}}$. Die gute Übereinstimmung zwischen den Resultaten des Drude-Lorentz-Modells und den experimentellen Daten lässt eine sinnvolle Analyse der Fitparameter zu (Abbildungen 5.2 und 5.3, schwarz gestrichelte Linien). Es ist wichtig, hier anzumerken, dass im Rahmen des Modells nur eine einzige Resonanz berücksichtigt wird. In der Realität

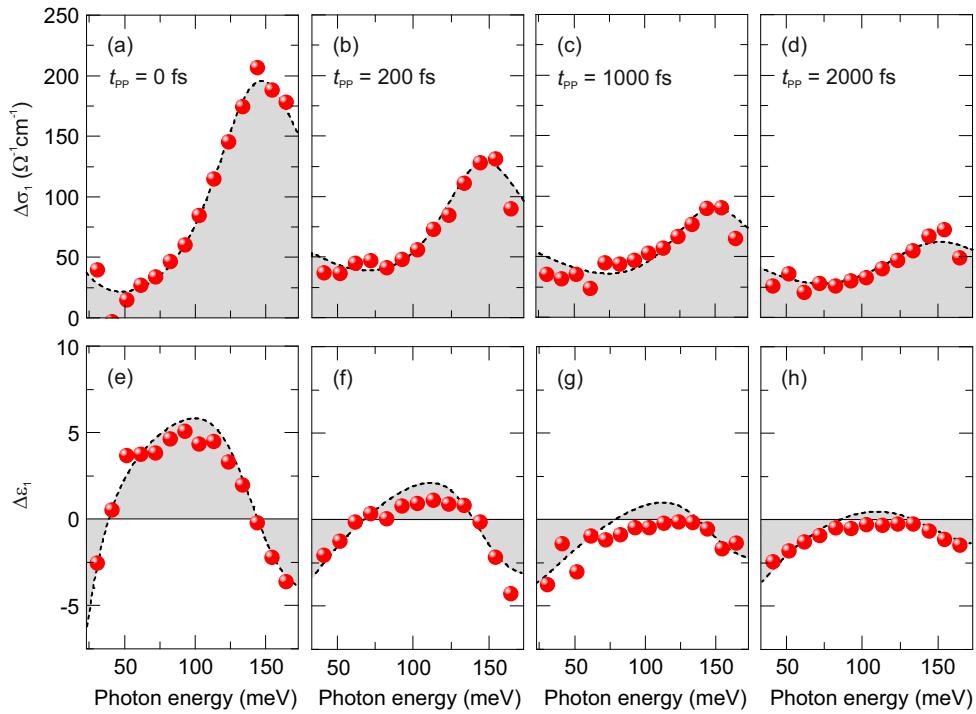


Abbildung 5.3: Pumpinduzierte Änderungen der Realteile der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ (a-d) und der dielektrischen Funktion $\Delta\epsilon_1$ (e-h) der resonant angeregten hBN/WSe₂-Heterostruktur als Funktion der Photonenergie für eine Reihe von Pumpverzögerungszeiten t_{PP} . Der Pumpfluss Φ beträgt $27 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. Die roten Kugeln beschreiben die experimentellen Daten. Die Resultate des angepassten Drude-Lorentz-Modells sind schwarz gestrichelt dargestellt.

können jedoch mehrere spektral überlappende exzitonische Resonanzen für Pumpverzögerungszeiten $t_{\text{PP}} > 0 \text{ fs}$ auftreten (siehe Abschnitt 5.3). Dies würde sich dann in einer erhöhten Linienbreite Δ widerspiegeln. Des Weiteren liefern exzitonische Resonanzen außerhalb des zugänglichen spektralen Fensters einen Drude-artigen Beitrag zur dielektrischen Antwortfunktion. Dies wird im Rahmen des Drude-Lorentz-Modells durch die Antwort freier Ladungsträger berücksichtigt.

5.2.2 Resultate des Drude-Lorentz-Modells

Im Falle der unbedeckten Monolage liefert die Anpassung des Modells an die experimentellen Daten bei $t_{\text{PP}} = 0 \text{ fs}$ (Abbildung 5.2(a,b), schwarze Kugeln) eine 1s-

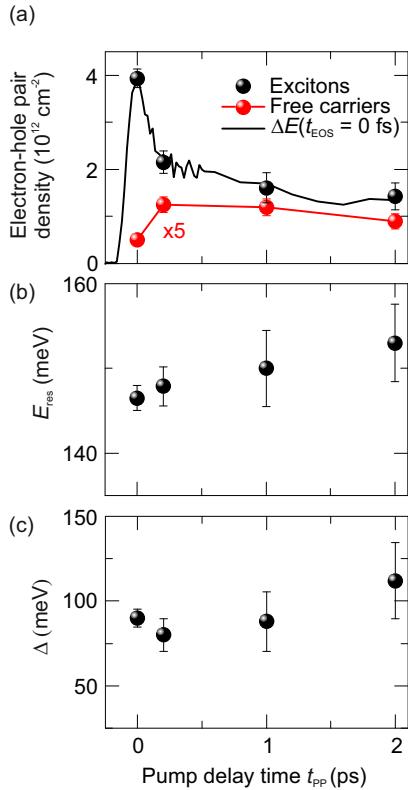


Abbildung 5.4: (a) Zeitliche Entwicklung der $1s$ -Exxitondichte n_X (schwarze Kugeln) und der Dichte ungebundener Elektron-Loch-Paare n_{FC} (rote Kugeln), extrahiert durch Anpassung des Drude-Lorentz-Modells an die zeitaufgelösten experimentellen Daten der Heterostruktur (Abbildung 5.3, rote Kugeln). Die pumpinduzierte Änderung ΔE für die feste Verzögerungszeit $t_{\text{EOS}} = 0 \text{ fs}$ (schwarz durchgezogene Linie, Pumpfluss $\Phi = 27 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) ist proportional zur $1s$ -Exxitondichte n_X . Resonanzenergie E_{res} (b) und Linienbreite Δ (c) als Funktion der Pumpverzögerungszeit t_{PP} extrahiert durch Anpassung des Drude-Lorentz-Modells an die zeitaufgelösten experimentellen Daten (Abbildung 5.3, rote Kugeln). Die angegebenen Fehlerbalken repräsentieren ein Konfidenzintervall von 95 %.

Exxitondichte von $3.63 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, eine Resonanzenergie von 170 meV und eine Linienbreite von 117 meV. In Übereinstimmung mit früheren Arbeiten [Pö15; Ste17] findet sich kein Beitrag von ungebundenen Elektron-Loch-Paaren im untersuchten spektralen Fenster. Bedeckt man die Monolage mit hexagonalem Bornitrid, so verschiebt sich die Resonanzenergie E_{res} zu 147 meV, während die Linienbreite Δ auf

90 meV sinkt (Abbildung 5.2(a,b), rote Kugeln). Interessanterweise ergibt sich für die Heterostruktur ein nicht verschwindender Beitrag ungebundener Ladungsträger n_{FC} .

Abbildung 5.4 fasst die ultraschnelle Zeitdynamik der Fitparameter n_X , n_{FC} , Δ und E_{res} für die hBN/WSe₂-Heterostruktur zusammen. Die Exzitondichte (Abbildung 5.4(a), schwarze Kugeln) sinkt anfänglich innerhalb weniger hundert Femtosekunden von $n_X = 3.96 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ auf $2.12 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, gefolgt von einem wesentlich langsameren Zerfall auf einer Pikosekundenzeitskala [Pöl15]. Diese Zeitdynamik entspricht der ultraschnellen strahlenden Rekombination von kohärenten hellen Exzitonen, an die sich der nicht-strahlende, Auger-typische Zerfall von inkohärenten dunklen Exzitonzuständen anschließt [Pöl15; Sel18] (siehe Abschnitt 3.3.3). Da die pumpinduzierte Änderung ΔE für die feste Verzögerungszeit $t_{\text{EOS}} = 0 \text{ fs}$ proportional zur 1s-Exzitondichte n_X ist, erlaubt die Aufnahme von $\Delta E(t_{\text{EOS}} = 0 \text{ fs})$ als Funktion von t_{PP} einen alternativen und vor allem modellunabhängigen Zugang zur zeitlichen Entwicklung der Exzitondichte (siehe Abschnitt 4.3.2). Die fast perfekte Übereinstimmung von $n_X(t_{\text{PP}})$ und $\Delta E(t_{\text{EOS}} = 0 \text{ fs}, t_{\text{PP}})$ (Abbildung 5.4(a), schwarz durchgezogene Linie) bestätigt das phänomenologische Drude-Lorentz-Modell in seiner Anwendbarkeit.

Die Dichte ungebundener Elektron-Loch-Paare n_{FC} (Abbildung 5.4(a), rote Kugeln) steigt innerhalb der ersten 200 fs, ausgehend von einem nicht verschwindenden Wert $n_{\text{FC}} = 0.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, und sinkt langsam auf einer längeren Zeitskala. Des Weiteren unterscheidet sich n_{FC} für alle Pumpverzögerungszeiten um eine Größenordnung von n_X . Wie bereits erwähnt, könnte das Vorhandensein einer endlich großen freien Ladungsträgerdichte auch auf eine zusätzliche Resonanz außerhalb des experimentell zugänglichen spektralen Fensters hinweisen. Dies wird jedoch an dieser Stelle nicht weiter untersucht und ist Gegenstand zukünftiger Forschung. Die zeitliche Entwicklung der Resonanzenergie E_{res} ist in Abbildung 5.4(b) dargestellt. Sie erfährt eine Blauverschiebung von $E_{\text{res}} = 147 \text{ meV}$ bei $t_{\text{PP}} = 0 \text{ fs}$ bis zu $E_{\text{res}} = 153 \text{ meV}$ bei $t_{\text{PP}} = 2 \text{ ps}$. Die Linienbreite Δ hingegen sinkt innerhalb von zweihundert Femtosekunden von 90 meV auf 80 meV und steigt danach monoton bis zu 112 meV bei $t_{\text{PP}} = 2 \text{ ps}$ an (Abbildung 5.4(c)).

5.3 Theoretische Modellierung, ultraschnelle Dynamik und dunkle Exzitonen

Dass sowohl die dielektrische Antwortfunktion als auch ihre ultraschnelle Dynamik neuartige Belege für die Beeinflussung der elektronischen Korrelationen durch die Modifikation der dielektrischen Umgebung liefern, soll in diesem Abschnitt gezeigt werden. Grundlage hierfür sind theoretische Berechnungen auf mikroskopischer Ebene, die von einem Kollaborationspartner durchgeführt wurden (Gruppe um Prof. Dr. Ermin Malic, Department of Physics, Chalmers University of Technology, Göteborg, Schweden). Im Zentrum der Berechnungen steht die exzitonische Wanniergleichung in Impulsdarstellung [Sel16], gegeben durch:

$$\frac{\hbar^2 \mathbf{q}^2}{2\mu^*} \psi_\alpha(\mathbf{q}) - \sum_{\mathbf{k}} V_{\text{exc}}(\mathbf{q}, \mathbf{k}) \psi_\alpha(\mathbf{q} + \mathbf{k}) = E_\alpha \psi_\alpha(\mathbf{q}) \quad (5.1)$$

Die Lösung dieser Gleichung bietet Zugang zu den exzitonischen Energieniveaus E_α und den Wellenfunktionen $\psi_\alpha(\mathbf{q})$ mit dem Index $\alpha = 1s, 2s, 2p \dots$. Das modifizierte Wechselwirkungspotential [Ryt67; Kel79; Cud11; Ber13; Ber14], das für die korrekte Beschreibung der exzitonischen Bindungsverhältnisse in TMDC-Monolagen unerlässlich ist (siehe Abschnitt 3.3), wird durch $V_{\text{exc}}(\mathbf{q}, \mathbf{k})$ berücksichtigt. Dieses beinhaltet zudem die mittlere dielektrische Konstante der Umgebung, sprich Deckschicht und Diamantsubstrat, $\varepsilon_{\text{BG}} = \frac{\varepsilon_{\text{C}} + \varepsilon_{\text{S}}}{2}$ (siehe Gleichung 3.6).

5.3.1 Entwicklung der intraexzitonischen Resonanz

Abbildung 5.5(a) zeigt die berechneten exzitonischen Energieniveaus für den $1s$ - und $2p$ -Zustand von spineraufgeladenen Intravalley K-K-Exzitonen (Parabeln um $Q = 0$) und von spineraufgeladenen dunklen K- Λ -Exzitonen (Parabeln um $Q = \Lambda$) als Funktion des Schwerpunktsimpulses Q . Gestrichelte (durchgezogene) Linien beschreiben die Situation für die unbedeckte (mit hBN bedeckte) Monolage. Die zugehörigen radialen Wellenfunktionen heller Exzitonen ($Q = 0$) sind in Abbildung 5.5(b) zusammengefasst. Im Falle der Heterostruktur erwartet man aufgrund der verstärkten dielektrischen Abschirmung der exzitonischen Feldlinien eine Reduktion der Bindungsenergie und damit eine Rotverschiebung der $1s$ - $2p$ -Resonanzenergie. Dieses Verhalten

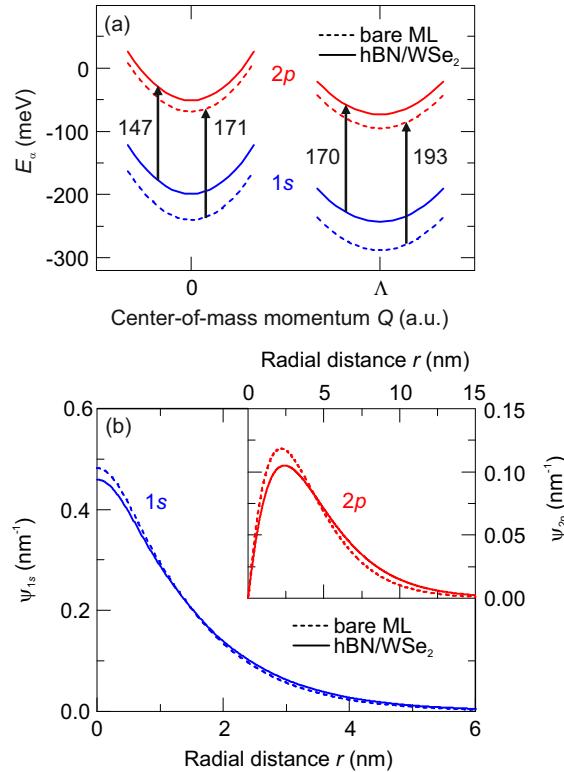


Abbildung 5.5: (a) Unter Berücksichtigung der genauen Bandstruktur berechnete exzittonische Energieniveaus E_α ($\alpha = 1s, 2p$) für spineraubte Intravalley K-K-Exzitonen (Parabeln um $Q = 0$) und für spineraubte dunkle K- Λ -Exzitonen (Parabeln um $Q = \Lambda$) als Funktion des Schwerpunktsimpulses Q . Die schwarzen Pfeile symbolisieren verschiedene intraexzitonische $1s$ - $2p$ -Übergänge. (b) Berechnete radiale Wellenfunktionen $\psi_\alpha(r)$ für den $1s$ - (blaue Linien) und $2p$ -Zustand heller Exzitonen ($Q = 0$). Die gestrichelten Linien beziehen sich auf Berechnungen für eine unbedeckte Monolage, wobei die durchgezogenen Linien für die Heterostruktur gelten.

kann die Theorie perfekt beschreiben. Die experimentell beobachtete Resonanzenergie von 147 meV bei $t_{\text{PP}} = 0$ fs kann für den intraexzitonischen $1s$ - $2p$ -Übergang von hellen K-K-Exzitonen mit einer dielektrischen Konstante der hBN-Deckschicht von $\epsilon_C = 2.3$ reproduziert werden (Abbildung 5.5(a)). Dies ist sinnvoll, da anfänglich durch den Anregeimpuls ausschließlich optisch helle Intravalley-Exzitonen in der Heterostruktur erzeugt werden. Der extrahierte Wert für ϵ_C stimmt mit Literaturwerten für hBN gut überein [Kim12]. Im Lichte der theoretischen Berechnungen

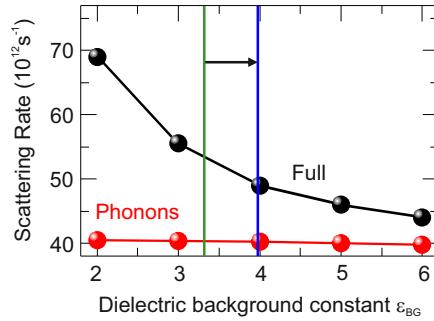


Abbildung 5.6: Raten verschiedener Streumechanismen in einer WSe₂-Monolage als Funktion der mittleren dielektrischen Konstante der Umgebung ϵ_{BG} für den 1s-Zustand optisch heller K-K-Exzitonen ($Q = 0$) bei Raumtemperatur. Die roten Kugeln beschreiben die Summe der Beiträge von akustischen und optischen Phononen. Die schwarzen Kugeln stellen die Gesamtstreurate, die sich aus Phononstreuung und strahlendem Zerfall zusammensetzt, dar. Die grüne (blaue) vertikale Linie hebt den Wert von ϵ_{BG} für die unbedeckte (mit hBN bedeckte) WSe₂-Monolage auf einem Diamantsubstrat hervor. Der Pfeil verdeutlicht die Erhöhung von ϵ_{BG} durch die Bedeckung mit hBN.

kann daher die beobachtete Resonanz eindeutig dem renormierten 1s-2p-Übergang optisch heller Exzitonen der Heterostruktur zugeordnet werden.

Die ultraschnelle Entwicklung der Resonanzenergie E_{res} zeigt eine monotone Blauverschiebung als Funktion der Pumpverzögerungszeit t_{PP} (Abbildung 5.4(b)). Dies kann durch die Formation von dunklen Intervalley-Exzitonen in Folge von Exziton-Phonon-Streuung oder das Entstehen von dunklen spinverbotenen Zuständen durch Spin-Umkehr-Prozesse erklärt werden [Ber17]. Da die 1s-2p-Übergangsenergie der dunklen K- Λ -Zuständen größer ist als die der anfänglich hellen Exzitonen (Abbildung 5.5(a), siehe Abschnitt 3.3.2), nimmt E_{res} zu, während sich die dunkle Exzitonpopulation bildet [Ber17]. Die Formation der K- Λ -Exzitonen ist dabei besonders effizient, da der dunkle exzitonische Grundzustand ($Q = \Lambda$) in WSe₂ aufgrund seiner größeren effektiven reduzierten Masse μ^* energetisch tiefer liegt als der helle ($Q = 0$, Abbildung 5.5(a)) [Ber17]. Theoretische Berechnungen [Ber17] sowie experimentelle Befunde (siehe Abschnitt 5.4) schließen eine signifikante, dichteinduzierte Renormierung der Resonanzenergie E_{res} aus. Deshalb kann nur die Bildung dunkler Exzitonen die beobachtete, monotone Blauverschiebung von E_{res} erklären.

5.3.2 Entwicklung der Linienbreite

Als Nächstes wird die deutliche Reduktion der Linienbreite Δ von 117 meV für die unbedeckte Monolage auf Δ von 90 meV im Falle der Heterostruktur bei einer Pumpverzögerungszeit $t_{\text{PP}} = 0$ fs genauer diskutiert (Abbildung 5.2). Diese Beobachtung erscheint umso bemerkenswerter, wenn man die jeweiligen Exzitondichten berücksichtigt. Denn die Linienbreite Δ steigt grundsätzlich mit zunehmender Exzitondichte n_X aufgrund einer erhöhten Anzahl an Streupartnern [Pöl15; Ste17] (siehe Abschnitt 5.4). Im vorliegenden Experiment ist die Linienbreite der Heterostruktur Δ^{hetero} 23 % kleiner als die der unbedeckten Monolage Δ^{bare} , obwohl n_X^{hetero} 8 % größer als n_X^{bare} ist. Dies lässt den Schluss zu, dass die Bedeckung mit hBN die Linienbreite der intraexzitonischen Resonanz klar reduziert. Einer der möglichen Mechanismen, die zur Linienbreite beitragen, ist Exziton-Phonon-Streuung. Hier ist die Streueffizienz unter anderem durch den Überlapp der exzitonischen Wellenfunktionen bestimmt [Sel16]. Da eine stärkere Abschirmung, hervorgerufen durch die Bedeckung mit hBN, zu räumlich ausgedehnteren Wellenfunktionen führt (Abbildung 5.5(b)), sollte Exziton-Phonon-Streuung in der Heterostruktur modifiziert werden. Jedoch zeigen die theoretischen Berechnungen der Malic-Gruppe, dass im relevanten Wertebereich der dielektrischen Hintergrundkonstante ϵ_{BG} die Streuung mit akustischen Phononen verstärkt wird, während die Wechselwirkung mit optischen Phononen schwächer wird. In der Summe bleibt somit die Exziton-Phonon-Streuung nahezu unverändert (Abbildung 5.6) und kann deshalb nicht die Verschmälerung der Linienbreite im Falle der Heterostruktur erklären. Auch ein signifikanter Einfluss der veränderten Rate des strahlenden Zerfalls optisch heller Exzitonen auf die Breite der Resonanz ist unwahrscheinlich. Denn aufgrund der veränderten exzitonischen Wellenfunktionen durch die Bedeckung nimmt die Oszillatorstärke des Interbandübergangs ab, wodurch der strahlende Zerfall langsamer vonstatten geht [Sel16]. Quantitative Berechnungen beziffern die Abnahme der Linienbreite infolge des langsameren strahlenden Zerfalls auf 3 meV (Abbildung 5.6). Dieser Wert liegt eine Größenordnung unterhalb der beobachteten Verschmälerung, weshalb dieser Mechanismus nicht dominierend sein kann. Ein Effekt, der die starke Abnahme von Δ zu erklären vermag, ist Exziton-Exziton-Streuung. Diese ist proportional zum Wechselwirkungspotential zwischen Elektron und Loch und damit in erster Nähe-

rung indirekt proportional zu ε_{BG} . Daher führt die Erhöhung von ε_{BG} , hervorgerufen durch die Bedeckung mit hBN, zu einer verminderten Exziton-Exziton-Streuung und damit zu einer Abnahme der Linienbreite Δ .

Die zeitliche Entwicklung der Linienbreite Δ (Abbildung 5.4(c)) zeigt ein weiteres unerwartetes Verhalten. Diese sollte als Funktion der Pumpverzögerungszeit t_{PP} abnehmen, da die gesamte Elektron-Loch-Paar-Dichte abnimmt (Abbildung 5.4(a)) und somit weniger Streuprozesse stattfinden können [Pöl15] (siehe Abschnitt 5.4). Jedoch beginnt die Linienbreite – nach einer anfänglichen und erwarteten, dichte-induzierten Abnahme – von 80 meV bei $t_{PP} = 0.2$ ps auf 112 meV bei $t_{PP} = 2$ ps zu steigen. Dieses ungewöhnliche Verhalten ist ein zweiter Hinweis auf die Bildung dunkler Intervalley-Exzitonen oder das Entstehen dunkler spinverbeterter Exziton-zustände, die beide energetisch tiefer liegen als die hellen Zustände sowie eine größere $1s$ - $2p$ -Übergangsenergie besitzen [Ber17; Mal18]. Während kurz nach optischer Anregung die Reduzierung der möglichen Streuprozesse als Folge der Abnahme der Exzitondichte überwiegt ($t_{PP} < 0.2$ ps, Abbildung 5.4(a,c)), dominiert auf längeren Zeitskalen ($t_{PP} > 0.2$ ps) die Bildung dunkler Exzitonen die zeitliche Entwicklung der Linienbreite. Da der Multi-THz-Abtastimpuls empfindlich auf alle Arten von Exzitonen ist, führt die Überlappung verschiedener intraexzitonischer $1s$ - $2p$ -Absorptionslinien von unterschiedlichen impuls- und spinverbetenzen Zuständen zu einer signifikanten Erhöhung der Linienbreite. Dies lässt den Schluss zu, dass sich für $t_{PP} > 0.2$ ps eine dunkle Exzitonpopulation aus einer anfänglich hellen Population ($t_{PP} < 0.2$ ps) – erzeugt durch den resonant gewählten Anregeimpuls – bildet. Da die Gesamtdichte an Elektron-Loch-Paaren für Pumpverzögerungszeiten $t_{PP} > 0.2$ ps stetig abnimmt und die Linienbreite einen ähnlichen Trend zeigen sollte, kann die starke Zunahme von Δ zusammen mit der Blauverschiebung der Resonanzenergie E_{res} nur durch die Bildung dunkler Exzitonen erklärt werden [Ber17].

5.4 Bestätigung der mikroskopischen Theorie

Die Theorie der Bildung einer dunklen Exzitonpopulation aus einer anfänglich hellen soll nun durch eine Studie der Pumpflussabhängigkeit der dielektrischen Antwortfunktion $\Delta\epsilon$ untermauert werden. Abbildung 5.7 stellt die dielektrische Antwort-

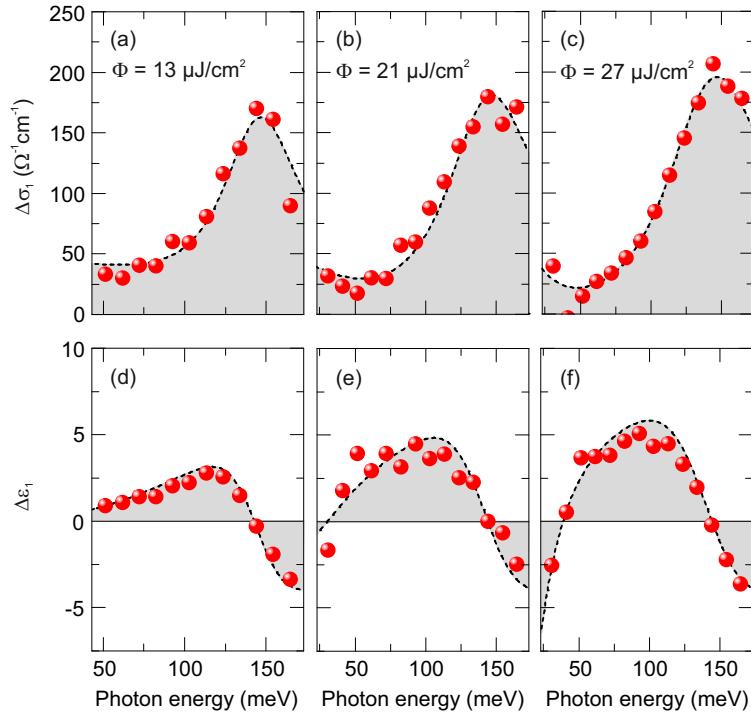


Abbildung 5.7: Pumpinduzierte Änderungen der Realteile der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ (a-c) und der dielektrischen Funktion $\Delta\epsilon_1$ (d-f) der resonant angeregten hBN/WSe₂-Heterostruktur als Funktion der Photonenergie für eine Reihe von Pumpflüssen Φ . Die Pumpverzögerungszeit beträgt $t_{\text{PP}} = 0 \text{ fs}$. Die roten Kugeln beschreiben die experimentellen Daten. Die Resultate des angepassten Drude-Lorentz-Modells sind schwarz gestrichelt dargestellt.

funktion der hBN/WSe₂-Heterostruktur für eine Reihe von Pumpflüssen Φ bei fester Pumpverzögerungszeit $t_{\text{PP}} = 0 \text{ fs}$ und resonanter Anregung gegenüber. Vergleicht man die drei Antwortfunktionen miteinander, so zeigt sich, dass die Amplitude von $\Delta\sigma_1$ sowie der Betrag von $\Delta\epsilon_1$ steigt, während der Pumpfluss erhöht wird. Die Resonanzenergie E_{res} bleibt dabei nahezu konstant. Für eine quantitative Analyse wird das Drude-Lorentz-Modell an die experimentellen Daten angepasst (Anhang A.2). Abbildung 5.8 zeigt zwei Fitparameter, die 1s-Exzitondichte n_X und die Linienbreite des intraexzitonischen 1s-2p-Übergangs, als Funktion des Pumpflusses Φ . In Übereinstimmung mit [Pöl15] skaliert die Exzitondichte n_X linear mit dem Pumpfluss Φ (Abbildung 5.8(a)). Darüber hinaus steigt die Linienbreite Δ monoton mit

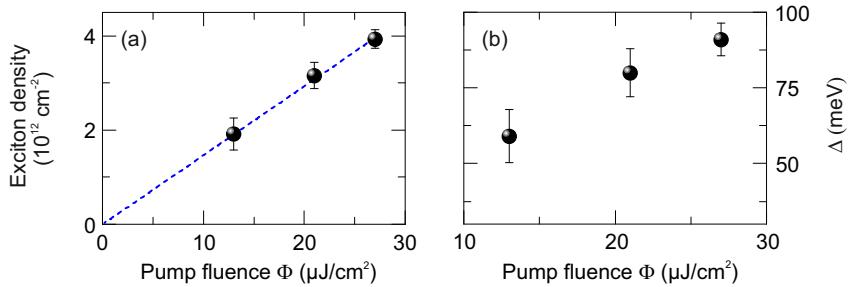


Abbildung 5.8: (a) Pumpflussabhängigkeit der $1s$ -Exzitondichte n_X (schwarze Kugeln), extrahiert durch Anpassung des Drude-Lorentz-Modells an die experimentellen Daten (Abbildung 5.7, rote Kugeln). Die blau gestrichelte Linie stellt eine lineare Ausgleichsgerade an die Datenpunkte dar. (b) Linienbreite Δ als Funktion des Pumpflusses Φ extrahiert durch Anpassung des Drude-Lorentz-Modells an die experimentellen Daten (Abbildung 5.7, rote Kugeln). Die angegebenen Fehlerbalken repräsentieren ein Konfidenzintervall von 95 %.

dem Pumpfluss von 59 meV bei $\Phi = 13 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ bis zu 90 meV bei $\Phi = 27 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ (Abbildung 5.8(b)). Dasselbe qualitative Verhalten wurde bereits für die unbedeckte Monolage gezeigt [Pöl15]. Damit ist klar, dass eine verringerte Exzitondichte n_X aufgrund der geringeren Anzahl an möglichen Streupartnern zu einer kleineren Linienbreite Δ führt. Überträgt man diese Beobachtung auf die zeitliche Entwicklung der dielektrischen Antwortfunktion bei festem Pumpfluss Φ (Abbildung 5.3), würde man aufgrund der zeitlich abfallenden Exzitondichte (Abbildung 5.4(a)) ein ähnliches Verhalten für die Linienbreite Δ erwarten. Man beobachtet jedoch einen gegenläufigen Verlauf (Abbildung 5.4(c)). Der Anstieg der Linienbreite für späte Pumpverzögerungszeiten t_{PP} untermauert deshalb, dass anfänglich helle Exzitonen in dunkle Zustände streuen. Denn wie bereits in Abschnitt 3.3.2 erläutert, besitzen nahezu alle dunklen Zustände, die sich in WSe_2 aus ursprünglich hellen Exzitonen bilden können, eine größere Resonanzenergie E_{res} (Abbildung 5.5(a)). Deshalb führt die Überlagerung unterschiedlicher intraexzitonischer Absorptionslinien zu der beobachteten Verbreiterung der Linienbreite Δ . Zusammen mit dem zeitlichen Verlauf der Resonanzenergie E_{res} (Abbildung 5.4(b)) ist dies somit ein weiterer starker Hinweis auf die Bildung einer dunklen Exzitonpopulation aus einer anfänglich hellen.

Die in diesem Kapitel präsentierten Ergebnisse zeigen zum einen, wie sich durch Modifikation der dielektrischen Umgebung einer WSe_2 -Monolage die elektronischen

Korrelationen gezielt kontrollieren lassen, und zum anderen, welch starken Einfluss dunkle Exzitonen auf die ultraschnelle Dynamik der intraexzitonischen Resonanz haben. Durch einfaches Bedecken von TMDCs mit isolierenden Schichten können so die elektronischen Korrelationen in einer TMDC-Monolage maßgeschneidert werden, wodurch sich spannende Perspektiven für etwaige optoelektronische Anwendungen wie Leuchtdioden oder Photodioden ergeben. Dass durch die Verwendung geeigneter Deckschichten sogar eine resonante Hybridisierung von Exzitonen einer WSe₂-Monolage mit niederfrequenten Elementaranregungen einer Deckschicht erreicht werden kann, soll das nächste Kapitel zeigen, welches sich weiterführenden und neuen Experimenten im Bereich der Heterostrukturen widmet.

Heterostrukturen – neue Möglichkeiten

Das Forschungsgebiet der van-der-Waals-Heterostrukturen und TMDC-Monolagen bietet aufgrund seiner Vielseitigkeit zahlreiche neue Möglichkeiten der Modifikation von Ladungsträgerkorrelationen sowie Ladungsträgerdynamiken. Deshalb wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit neben der hBN/WSe₂-Heterostruktur noch zwei weitere Heterostrukturen in Zusammenarbeit mit Philipp Nagler aus der Gruppe um Prof. Dr. Tobias Korn und Prof. Dr. Christian Schüller an der Universität Regensburg hergestellt und ihre elektronischen Korrelationen mittels zeitaufgelöster Anrege-Multi-THz-Abtast-Spektroskopie untersucht. Im Folgenden werden diese vorgestellt und erste Resultate kurz diskutiert.

6.1 Resonante Hybridisierung niederfrequenter Elementaranregungen

Bei der ersten Heterostruktur handelt es sich um eine WSe₂-Monolage auf einem Diamantsubstrat, die mit 360 nm dickem Calciumsulfat-Dihydrat (CaSO₄ × 2H₂O, kurz: Calciumsulfat) bedeckt ist. Calciumsulfat ist, wie hBN, ein Isolator und besitzt laut Hersteller *HQ Graphene* eine Bandlücke von mindestens 5 eV. Der wichtigste und relevanteste Unterschied zu hBN besteht jedoch darin, dass CaSO₄ × 2H₂O im

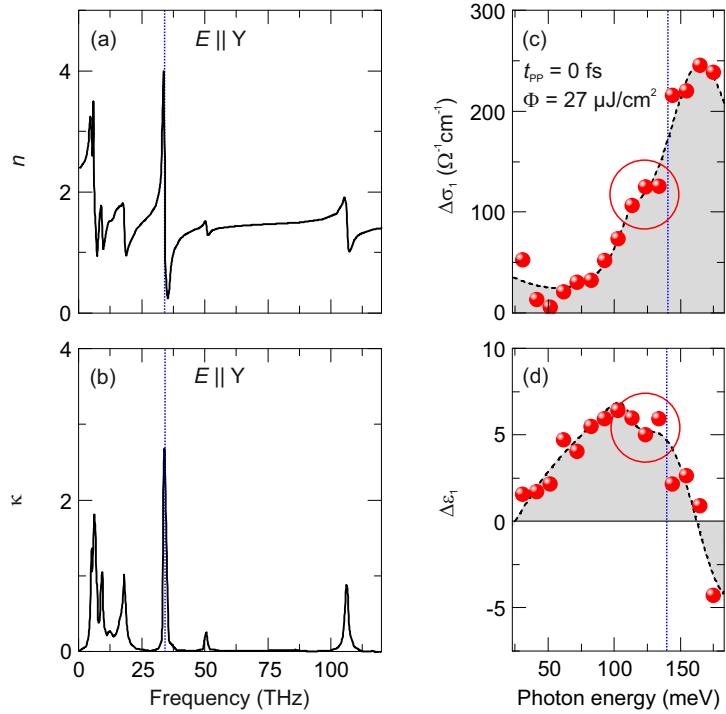


Abbildung 6.1: Real- (a) und Imaginärteil (b) des komplexwertigen Brechungsindex $n + ik$ als Funktion der Frequenz für ein parallel zur Y-Achse des Calciumsulfat-Dihydrat-Kristalls polarisiertes elektrisches Feld E . Die blaue vertikale Linie symbolisiert die Gitterresonanz bei 34 THz (entspricht einer Photonenergie von 140 meV). Die Daten sind aus [Lon93] entnommen. Pumpinduzierte Änderungen der Realteile der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ (c) und der dielektrischen Funktion $\Delta\epsilon_1$ (d) der resonant angeregten $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}/\text{WSe}_2$ -Heterostruktur als Funktion der Photonenergie für eine Pumpverzögerungszeit $t_{\text{PP}} = 0 \text{ fs}$. Der Pumpfluss Φ beträgt $27 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. Die roten Kugeln beschreiben die experimentellen Daten. Rot eingekreist ist die zusätzliche, weniger ausgeprägte Resonanz, die unterhalb der Energie des intrinsischen $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ -Phonons auftritt (blaue vertikale Linie). Die schwarz gestrichelte Linie dient der optischen Führung.

relevanten Spektralbereich der in Abbildung 2.3(b) gezeigten Wellenform eine starke Gitterresonanz bei rund 34 THz besitzt (Abbildung 6.1(a,b)), die in der vorliegenden Versuchsanordnung zugänglich ist.

Ob und welchen Einfluss das Phonon der Deckschicht auf die dielektrische Antwortfunktion hat, gilt es nun zu untersuchen. Dazu werden zunächst durch einen

100 fs langen Anregeimpuls der Photonenergie 1.67 eV resonant helle A-Exzitonen im $1s$ -Zustand in der WSe₂-Monolage erzeugt. Danach wird das System mit dem in Abbildung 2.3(b) gezeigten Multi-THz-Impuls abgetastet. Abbildung 6.1(c,d) zeigt die dielektrische Antwortfunktion $\Delta\epsilon$, charakterisiert durch $\Delta\sigma_1$ und $\Delta\epsilon_1$, für eine Pumpverzögerungszeit von $t_{\text{PP}} = 0$ fs und einen Pumpfluss Φ von 27 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$. Verglichen mit $\Delta\epsilon$ der mit hBN bedeckten Monolage (Abbildungen 5.2 und 5.3) zeigen sich nun zwei eindeutige Resonanzen. Die erste, deutlich ausgeprägtere Resonanz ist bei einer Energie von rund 160 meV zu finden, erkennbar am Maximum in $\Delta\sigma_1$ und einem korrespondierenden Nulldurchgang in $\Delta\epsilon_1$. Die zweite Resonanz tritt bei 125 meV auf und zeigt sich durch eine Schulter in $\Delta\sigma_1$ und eine Krümmungsänderung in $\Delta\epsilon_1$ (rote Kreise in Abbildung 6.1(c,d)). Wichtig ist hierbei zu erwähnen, dass die Signaturen beider Resonanzen nicht mit der intrinsischen Gitterresonanz des Calciumsulfats bei 34 THz (entspricht einer Photonenergie von 140 meV) zusammenfallen.

Um den physikalischen Ursprung der zusätzlichen Resonanz erklären zu können, wurde in Zusammenarbeit mit der Gruppe um Prof. Dr. Ermin Malic ein mikroskopisches Modell entwickelt. Mit dessen Hilfe können die Beobachtungen in der dielektrischen Antwortfunktion einer resonanten Hybridisierung des intraexzitonischen $1s$ - $2p$ -Übergangs in der WSe₂-Monolage mit den Phononen der Calciumsulfat-Deckschicht zugeordnet werden. Dies ist möglich, da die intrinsische Gitterresonanz mit der ungekoppelten $1s$ - $2p$ -Resonanzenergie nahezu entartet ist. Aufgrund starker Exziton-Phonon-Kopplung kommt es so gemäß dem Prinzip der vermiedenen Kreuzung zu einer Aufspaltung der ursprünglich entarteten Energien und damit zu den zwei beobachteten Resonanzen.

Innerhalb des entwickelten Modells lässt sich die dielektrische Antwortfunktion $\Delta\epsilon$ in erster Näherung wie folgt darstellen:

$$\Delta\epsilon(\omega) \propto \frac{1}{\omega^2} \times \frac{1}{\frac{E_{\text{res}}^{\text{X}}}{\hbar} - i\Delta_{\text{X}} - \omega + \frac{C_{\text{X-Ph}}^2}{\omega - \frac{E_{\text{res}}^{\text{Ph}}}{\hbar} + i\Delta_{\text{Ph}}}} \quad (6.1)$$

Dabei beschreiben $E_{\text{res}}^{\text{X}}$ und $E_{\text{res}}^{\text{Ph}}$ die ungekoppelten Resonanzenergien des intraexzitonischen Übergangs und des Phonons sowie Δ_{X} und Δ_{Ph} die zugehörigen Liniendurchbrechen. $C_{\text{X-Ph}}$ ist ein Maß für die Stärke der Kopplung beider Resonanzen. Eine genaue Analyse von Gleichung 6.1 zeigt, dass die Kopplung wie erwartet zu zwei

neuen Resonanzen führt. Diese treten bei den folgenden Energien auf:

$$\hbar\omega_{\pm} = \frac{E_{\text{res}}^{\text{X}} + E_{\text{res}}^{\text{Ph}}}{2} \pm \sqrt{C_{\text{X-Ph}}^2 + \left(\frac{E_{\text{res}}^{\text{X}} - E_{\text{res}}^{\text{Ph}}}{2} \right)^2} \quad (6.2)$$

Vergleicht man nun Gleichung 6.2 mit den experimentellen Daten der dielektrischen Antwortfunktion (Abbildung 6.1(c,d)), so lässt sich aus der spektralen Position der beiden Resonanzen, die den beiden Lösungen $\hbar\omega_{\pm}$ entsprechen, die Stärke der Kopplung zu $C_{\text{X-Ph}} = 18 \text{ meV}$ abschätzen. Dies deutet auf eine starke Exziton-Phonon-Kopplung hin.

Die vorgestellten, vorläufigen Experimente stellen die erste direkte Beobachtung starker Exziton-Phonon-Kopplung in TMDC-Heterostrukturen dar. Sie zeigen, dass durch die geschickte Ausnutzung von Proximity-Effekten in TMDC-basierten Heterostrukturen Exzitonen durch die resonante Hybridisierung ihres $1s$ - $2p$ -Übergangs mit einer Gitterresonanz manipuliert werden können. In weiterführenden Experimenten wäre sogar die Realisation von neuen Quasiteilchen mit maßgeschneiderten Eigenschaften denkbar.

6.2 Formation räumlich getrennter Exzitonen

Wie in Kapitel 5 erläutert, kann durch die Verwendung isolierender Deckschichten ein Ladungsträgertransfer zwischen den einzelnen Komponenten der Heterostruktur unterbunden werden. Dies ist von Vorteil, wenn elektronische Korrelationen innerhalb einer TMDC-Monolage gezielt verändert werden sollen. Im Gegensatz dazu kommt es in Heterostrukturen, die aus zwei halbleitenden TMDC-Monolagen bestehen, aufgrund eines ultraschnellen Ladungsträgertransfers zwischen den Schichten zur Bildung räumlich *indirekter* Exzitonen, sogenannter *Interlagen-Exzitonen* [Hon14; Riv15; Rig15; Che16]. Anders als bei räumlich *direkten* Exzitonen, auch *Intralagen-Exzitonen* genannt, sind bei Interlagen-Exzitonen das Elektron und das Loch räumlich getrennt und befinden sich in unterschiedlichen Monolagen, weshalb deren strahlender Zerfall unterbunden ist. Aufgrund dessen übersteigt die Lebensdauer der Interlagen-Exzitonen die der räumlich direkten Exzitonen um eine Größenordnung [Riv15]. Trotz intensiver Forschung fehlt jedoch bis heute ein direkter

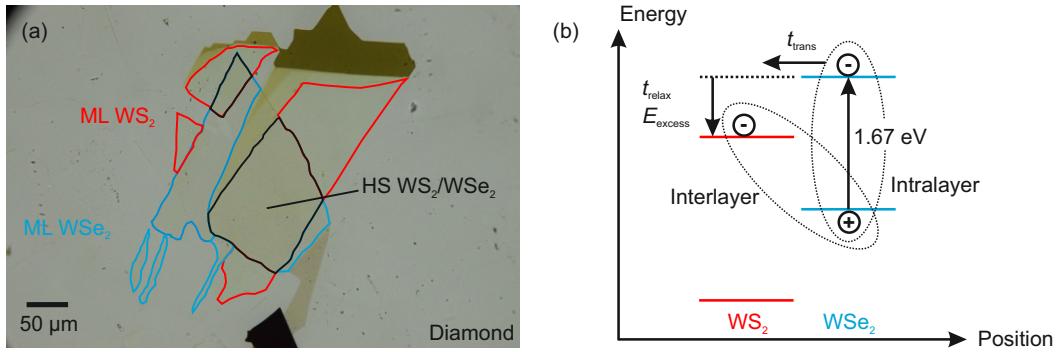


Abbildung 6.2: (a) Optische Lichtmikroskopieaufnahme der WS_2/WSe_2 -Heterostruktur auf einem Diamantsubstrat (Diamond). Eine WSe_2 -Monolage (ML WSe_2) wird mit einer WS_2 -Monolage (ML WS_2) bedeckt, wodurch eine Heterostruktur (HS WS_2/WSe_2) aus zwei halbleitenden TMDC-Monolagen entsteht. Ihre Größe beträgt $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$. (b) Fundamentale optische Bandlücke der Monolagen als Funktion des Orts senkrecht zur Heterostruktur [Zhu15]. Durch optische Anregung der Probe mit Photonen der Energie 1.67 eV können selektiv und resonant räumlich direkte Exzitonen (Intralayer) in der WSe_2 -Monolage erzeugt werden. Innerhalb einer Zeit t_{trans} von wenigen zehn Femtosekunden [Hon14; Rig15] sollte das Elektron von der WSe_2 - in die WS_2 -Monolage tunneln, während das Loch im WSe_2 zurück bleibt. Seine Überschussenergie E_{excess} sollte das Elektron im WS_2 innerhalb weniger Pikosekunden (t_{relax}) verlieren und sich anschließend mit dem Loch der WSe_2 -Monolage zu einem räumlich indirekten Exziton (Interlayer) binden [Che16].

Nachweis darüber, wie schnell die Formation von Interlagen-Exzitonen tatsächlich vonstatten geht und wie groß deren $1s$ - $2p$ -Übergangsenergie ist.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde deshalb eine weitere Heterostruktur hergestellt, auf deren Grundlage genau diese Fragen erstmalig beantwortet werden sollen. Sie besteht aus einer WSe_2 -Monolage auf einem Diamantsubstrat, die mit einer Wolframdisulfid-Monolage (WS_2) bedeckt ist (Abbildung 6.2(a)). Die bewusste Wahl von WS_2 als Deckschicht erlaubt eine selektive Anregung der WSe_2 -Monolage mit einem 100 fs langen Anregeimpuls der Photonenergie 1.67 eV zur resonanten Erzeugung heller Intralagen-Exzitonen im $1s$ -Zustand (Abbildung 6.2(b)). Innerhalb weniger zehn Femtosekunden (t_{trans}) [Hon14; Rig15] sollte das Elektron aus der WSe_2 - in die WS_2 -Monolage tunneln. Danach sollte es auf einer Zeitskala weniger Pikosekunden (t_{relax}) seine Überschussenergie (E_{excess}) verlieren und sich anschlie-

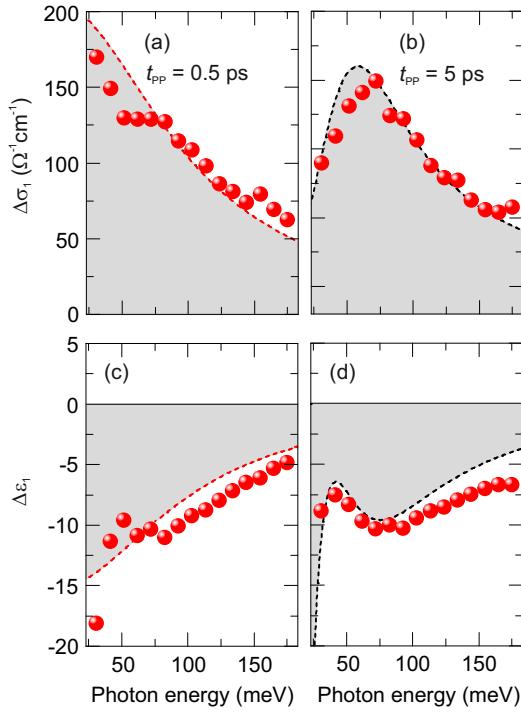


Abbildung 6.3: Pumpinduzierte Änderungen der Realteile der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ (a,b) und der dielektrischen Funktion $\Delta\epsilon_1$ (c,d) bei resonanter Anregung der WSe₂-Monolage der Heterostruktur als Funktion der Photonenergie für zwei unterschiedliche Pumpverzögerungszeiten t_{PP} bei einem Pumpfluss von $\Phi = 27 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. Die roten Kugeln beschreiben die experimentellen Daten an der WS₂/WSe₂-Heterostruktur. Die rot gestrichelte Linie (a,c) beschreibt die Anpassung des Drude-Modells (Exzitonen ausgenommen) an die experimentellen Daten. Die schwarz gestrichelte Linie (b,d) zeigt die Übereinstimmung des Drude-Lorentz-Modells mit den experimentellen Daten.

ßend mit dem Loch der WSe₂-Monolage zum Interlagen-Exziton binden [Che16]. Schematisch dargestellt ist der Bildungsprozess in Abbildung 6.2(b).

Um Interlagen-Exzitonen und deren Formation in der vorliegenden Heterostruktur erstmalig direkt beobachten zu können, wird nach selektiver resonanter Anregung der WSe₂-Monolage die Probe mit der in Abbildung 2.3(b) gezeigten Wellenform abgetastet. Abbildung 6.3(a-d) zeigt die dielektrische Antwortfunktion $\Delta\epsilon$, charakterisiert durch $\Delta\sigma_1$ und $\Delta\epsilon_1$ für zwei Pumpverzögerungszeiten t_{PP} und einen Pumpfluss Φ von $27 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. Für $t_{PP} = 0.5 \text{ ps}$ ist die spektrale Form der dielektrischen

Antwortfunktion von freien Ladungsträgern dominiert (Abbildung 6.3(a,c)). Dies spiegelt sich im monoton abfallenden Verhalten von $\Delta\sigma_1$ und dem durchwegs negativen $\Delta\varepsilon_1$ wider [Hub01; Kai03; Kai09; Mén14]. Unterstützt wird dies durch die gute Übereinstimmung der experimentellen Daten mit dem Drude-Modell, welches die Antwort freier Ladungsträger beschreibt (Abbildung 6.3(a,c), rot gestrichelte Linien). Für $t_{\text{PP}} = 5 \text{ ps}$ zeigt sich ein klares Maximum in $\Delta\sigma_1$ bei einer Energie von rund 60 meV und einem korrespondierenden Krümmungswechsel in $\Delta\varepsilon_1$, charakteristisch für eine resonante Absorption (Abbildung 6.3(b,d)). Dass $\Delta\varepsilon_1$ im untersuchten Energienfenster durchwegs negativ ist, deutet auf das Vorhandensein eines zusätzlichen Hintergrunds freier Ladungsträger hin. Erste theoretische Berechnungen der Gruppe um Prof. Dr. Ermin Malic zeigen, dass die beobachtete resonante Absorption bei einer Energie von rund 60 meV dem $1s$ - $2p$ -Übergang räumlich indirekter Exzitonen zugeordnet werden kann. Diese vorläufigen Experimente zeigen somit die erste direkte Beobachtung der internen Struktur von Interlagen-Exzitonen. Des Weiteren beweist die zeitliche Entwicklung der dielektrischen Antwortfunktion (Abbildung 6.3), dass sich Interlagen-Exzitonen auf einer Zeitskala von mehreren Pikosekunden aus freien Ladungsträgern bilden. Letztere sind das Resultat des ultraschnellen Ladungsträgertransfers zwischen den Monolagen, der damit verbundenen Dissoziation der Exzitonen im WSe_2 und der großen Überschussenergie E_{excess} der Elektronen im WS_2 (Abbildung 6.2(b)). Erste Messungen der spektral integrierten dielektrischen Antwortfunktion als Funktion der Pumpverzögerungszeit $\Delta E(t_{\text{EOS}} = 0 \text{ fs}, t_{\text{PP}})$ zeigen, dass im Falle der WS_2 / WSe_2 -Heterostruktur der ultraschnelle strahlende Zerfall optisch heller Exzitonen im WSe_2 ausbleibt (Abbildung 6.4(a)). Dies deutet darauf hin, dass der Ladungsträgertransfer schneller vonstatten geht als der strahlende Zerfall der anfänglich in der WSe_2 -Monolage resonant erzeugten Exzitonen. Darüber hinaus bleibt die Multi-THz-Antwort über mehrere hundert Pikosekunden bestehen (Abbildung 6.4(b)), was auf eine extrem lange Lebensdauer der Interlagen-Exzitonen hindeutet.

Diese ersten Experimente an einer Heterostruktur, die aus zwei halbleitenden TMDC-Monolagen besteht, zeigen eindeutig die Formation von räumlich indirekten Exzitonen aus freien Ladungsträgern. Letztere sind die Folge des ultraschnellen Ladungsträgertransfers zwischen den Schichten der Heterostruktur. Die Messungen

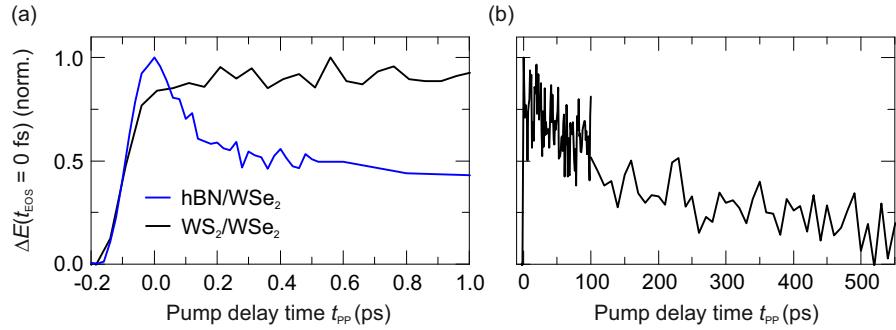


Abbildung 6.4: (a) Die pumpinduzierte Änderung ΔE für feste die Verzögerungszeit $t_{EOS} = 0 \text{ fs}$ als Funktion der Pumpverzögerungszeit t_{PP} für die hBN/WSe₂-Heterostruktur (blau durchgezogene Linie) und die WS₂/WSe₂-Heterostruktur (schwarz durchgezogene Linie). (b) Gleiches wie in (a) für die WS₂/WSe₂-Heterostruktur und spätere Pumpverzögerungszeiten. Der Pumpfluss für alle Messungen beträgt $\Phi = 27 \mu\text{J}/\text{cm}^2$.

bestätigen weiterhin die lange Lebensdauer der Interlagen-Exzitonen (Abbildung 6.4(b)) und zeigen erstmals direkt deren interne wasserstoffähnliche Struktur (Abbildung 6.3(b,d)). In zukünftigen Studien soll das Phänomen der Formation durch eine Untersuchung der Zeitabhängigkeit der dielektrischen Antwortfunktion genauer verstanden werden. Da die relative Orientierung der hexagonalen Kristallstrukturen der Monolagen einen Einfluss auf die Interlagenkorrelationen hat [Nay17], könnte zudem durch gezielte Kontrolle des Winkels zwischen den Schichten die Formationsdynamik kontrolliert und beeinflusst werden.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Untersuchung von Exzitonen in atomar dünnen Wolframdiselenidschichten und deren Dynamik bildet den wissenschaftlichen Kern dieser Arbeit. Mittels zeitaufgelöster Anrege-Multi-THz-Abtastspektroskopie kann ein umfassendes Bild der fundamentalen elektronischen Korrelationen erstellt und so grundlegend neue Einblicke gewährt werden. Die Grundlage bildet dabei ein Titan:Saphir-Verstärkersystem, dessen exzellente Rauschcharakteristik es erlaubt, Messungen an atomar dünnen Schichten überhaupt durchführen zu können.

Die Frage, wie schnell sich Exzitonen in einer WSe₂-Monolage nach nicht-resonanter Erzeugung ungebundener Elektron-Loch-Paare formieren, wird in dieser Arbeit erstmalig auf die direkteste Art beantwortet [Ste17]. In den hochempfindlichen Messungen werden zunächst ungebundene Elektron-Loch-Paare mit großer Überschussergie weit oberhalb der optischen Bandlücke erzeugt. Die pumpinduzierte Änderung in der Multi-THz-Transmission und damit die komplexwertige dielektrische Antwortfunktion wird anschließend durch spektral angepasste Multi-THz-Impulse zeitaufgelöst extrahiert. Ein Vergleich zwischen resonanter und nicht-resonanter Anregung zeigt, dass die dielektrische Antwortfunktion im letzteren Fall deutliche Signaturen ungebundener sowie gebundener Elektron-Loch-Paare, sprich Exzitonen, aufweist. Mit Hilfe eines phänomenologischen Drude-Lorentz-Modells lassen sich aus der zeitaufgelösten dielektrischen Antwortfunktion quantitative Aussagen über die zeitliche Entwicklung der Dichten ungebundener und gebundener Elektron-Loch-Paare nach nicht-resonanter Anregung treffen. In Kombination mit der Aufnahme

der spektral integrierten dielektrischen Antwortfunktion lassen sich so Rückschlüsse auf die Exzitonformation aus anfänglich ungebundenen Elektron-Loch-Paaren ziehen. Es zeigt sich, dass die Multi-THz-Antwort direkt nach nicht-resonanter Anregung von freien Ladungsträgern dominiert wird, jedoch bereits exzitonische Anzeichen vorhanden sind, was auf eine extrem starke Elektron-Loch-Korrelation hinweist. Infolge ultraschneller Ladungsträgerrelaxation sind 400 fs nach optischer Anregung 60 % der anfänglich ungebundenen Elektron-Loch-Paare bereits zu Exzitonen gebunden. Damit ist der Exzitonformationsprozess in einer WSe₂-Monolage extrem effizient und geht zwei Größenordnungen schneller vonstatten als in konventionellen GaAs-Quantentrögen [Kai03]. Während der darauffolgenden Rekombinationsphase ist trotz der ultraschnellen Bildung von Exzitonen ein signifikanter Anteil ungebundener Elektron-Loch-Paare noch über mehrere Pikosekunden vorhanden, was ein eindeutiges Zeichen für eine starke Nicht-Gleichgewichtssituation des optisch angeregten Elektron-Loch-Systems ist. Die gewonnenen Erkenntnisse sind äußerst wichtig für das Verständnis der Physik in zweidimensionalen TMDCs und für deren Anwendungsmöglichkeiten. Die ultraschnelle Exzitonformation garantiert eine höchst effiziente Erzeugung von Exzitonen, selbst bei nicht-resonanten Anregungsbedingungen. Die Tatsache, dass ein beträchtlicher Anteil der injizierten Elektron-Loch-Paare als freies Plasma über mehrere Pikosekunden präsent ist, hat direkte Konsequenzen für optoelektronische Bauelemente wie Photodetektoren und Photovoltaikelemente.

Im zweiten Teil der Arbeit wird der Einfluss der Modifikation der dielektrischen Umgebung auf die elektronischen Korrelationen in einer WSe₂-Monolage untersucht [Ste18]. Dies erfolgt durch das resonante Abtasten des intraexzitonischen 1s-2p-Übergangs. Die Modifikation der dielektrischen Umgebung wird dabei durch Bedecken der Monolage mit einem isolierenden Dielektrikum, nämlich hexagonalem Bornitrid, realisiert. Im Rahmen der Messreihen werden in der WSe₂-Monolage zunächst resonant helle A-Exzitonen im 1s-Zustand erzeugt. Anschließend wird die pumpinduzierte Änderung in der Multi-THz-Transmission feldauflöst detektiert und daraus die spektral aufgelöste dielektrische Antwortfunktion extrahiert. Vergleicht man die dielektrische Antwortfunktion der hBN/WSe₂-Heterostruktur mit der einer unbedeckten Monolage, so wird die intraexzitonische 1s-2p-Resonanz im Falle der Bedeckung um 23 meV rotverschoben. Dieses Phänomen liegt in der ver-

stärkten Abschirmung der exzitonischen Feldlinien begründet und lässt sich mit Hilfe eines mikroskopischen Modells reproduzieren. Ein weiterer Unterschied zur Multi-THz-Antwort einer unbedeckten Monolage besteht in der deutlich reduzierten Linienbreite, die im Rahmen der Theorie durch verringerte Exziton-Exziton-Streuung als Folge der Bedeckung mit hBN erklärt werden kann. Des Weiteren liefert die ultraschnelle Zeitedynamik der dielektrischen Antwortfunktion eindeutige Hinweise auf die Bildung von dunklen Exzitonen aus der anfänglich hellen Population. Dazu gehören zum einen die transiente Blauverschiebung der Resonanzenergie und zum anderen die unerwartete Zunahme der Linienbreite. Die gewonnenen Erkenntnisse zeigen, wie einfach die elektronischen Korrelationen in TMDC-Monolagen kontrolliert und gezielt manipuliert werden können. Das Verständnis der hier untersuchten physikalischen Effekte ist essentiell, um zweidimensionale TMDCs in kompakte elektronische und optoelektronische Bauteile integrieren zu können.

Zukünftig gilt es, das immense Potential der ultradünnen TMDC-Monolagen sowie das der TMDC-basierten Heterostrukturen zu nutzen. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse sind nur die Spitze des Eisbergs und ebnen den Weg für viele weitere spannende Experimente. Dass der experimentell erstmals von [Pöl15] nachgewiesene, ultraschnelle strahlende Zerfall von optisch hellen Exzitonen und die damit verbundene starke Kopplung von Exzitonen an Licht sehr eindrucksvoll im Feld der Licht-Materie-Wechselwirkung genutzt werden kann, zeigt die Realisierung von Exziton-Polaritonen in TMDC-basierten Mikroresonatoren [Liu15]. Darauf aufbauend wäre es aufgrund der großen Bindungsenergie der Exzitonen sogar möglich, ein makroskopisches Quantenobjekt, ein Bose-Einstein-Kondensat aus Exzitonen-Polaritonen, selbst bei Raumtemperatur zu erschaffen. Die elegante Art der deterministischen Modifikation elektronischer Korrelationen in ultradünnen TMDC-Monolagen durch das Bedecken mit geeigneten Materialien bietet vielfältige Möglichkeiten, weitere unentdeckte physikalische Phänomene zu finden. Denkbar wäre eine Kopplung anderer Elementaranregungen, wie Magnonen oder Plasmonen, mit Exzitonen oder gar das Aufbrechen der starken exzitonischen Bindungen bei Raumtemperatur. Auch im technologischen Bereich besitzt die Heterostrukturierung von ultradünnen Monolagen weitreichende Konsequenzen, da so Leuchtdioden oder Transistoren mit maßgeschneiderten elektronischen Eigenschaften realisiert werden können.

Zusätzliche Informationen zu den experimentellen Kapiteln

A.1 Probendegradation bei nicht-resonanter Anregung

Die nicht-resonante Anregung der WSe₂-Monolage mit Photonenergien von 3.04 eV führt zu einer Änderung der physikalischen Eigenschaften der Monolage. Um eine systematische Studie dieser Degradation durchführen zu können, wird eine makellose Monolage für verschiedene Bestrahlungsdauern den nicht-resonanten Anregeimpulsen ausgesetzt und nach jedem Zeitschritt ein Photolumineszenzspektrum aufgenommen (Abbildung A.1(a)). Dessen Aufnahme erfolgt dabei durch Analyse der Photolumineszenzemission nach Anregung der Monolage mit einem Dauerstrichlaser bei einer Wellenlänge von 532 nm und einer optischen Leistung von 1 mW. Das Intensitätsmaximum der Photolumineszenz (Abbildung A.1(b)) nimmt innerhalb der ersten 10 Minuten der Bestrahlung stark ab, während die spektrale Position des Maximums (Abbildung A.1(c)) eine klare Rotverschiebung zeigt. Danach ändern sich beide Parameter kaum mehr. Dies lässt den Schluss zu, dass bei nicht-resonanter Bestrahlung die stärkste Modifizierung der Monolage innerhalb der ersten Minuten auftritt. Da die Abnahme der Spitzenintensität der Photolumineszenz direkt mit der Zunahme der Defektdichte skaliert [Cho15], könnten durch die nicht-resonanten

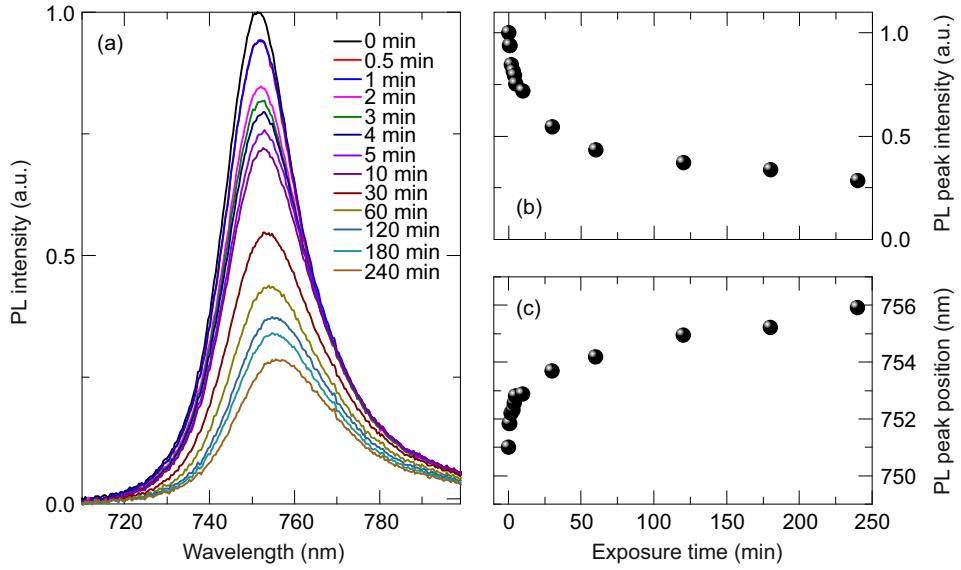


Abbildung A.1: (a) Photolumineszenzspektren (PL) der WSe₂-Monolage für zunehmende Bestrahlungsdauer mit nicht-resonanten Photonenergien (3.04 eV) bei einem Pumpfluss von $\Phi = 38 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, gemessen durch Anregung mit einem Dauerstrichlaser bei einer Wellenlänge von 532 nm und einer optischen Leistung von 1 mW. Spitzenintensität der PL (b) und spektrale Position des Maximums (c) als Funktion der Bestrahlungsdauer.

Photonenergien Defekte in der Monolage photochemisch generiert werden. Dadurch dass in Photolumineszenzexperimenten Defekte sehr deutlich in Erscheinung treten und aufgrund des zugrundeliegenden Interbandübergangs nur ein kleiner Teil der Exzitonen untersucht werden kann (siehe Kapitel 4), bleibt unklar, wie sich die Degradation auf die interne exzitonische Struktur, sprich den 1s-2p-Übergang, auswirkt.

Um diese Frage beantworten zu können, wird die dielektrische Antwortfunktion bei resonanter Anregung (1.67 eV, $\Phi = 19 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) an einer degradierten Monolage, die 240 Minuten lang mit Photonenergien von 3.04 eV ($\Phi = 38 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) bestrahlt wurde, gemessen. Der Realteil der pumpinduzierten optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1(t_{\text{PP}} = 75 \text{ fs})$ (Abbildung A.2(a)) zeigt – trotz Degradation – ein klares Maximum, das auf den intraexzitonischen 1s-2p-Übergang hinweist. Im zugehörigen Realteil der dielektrischen Antwortfunktion $\Delta\varepsilon_1(t_{\text{PP}} = 75 \text{ fs})$ verschwindet hingegen der Nulldurchgang (Abbildung 4.2(a)). Im Vergleich zur dielektrischen Antwort einer re-

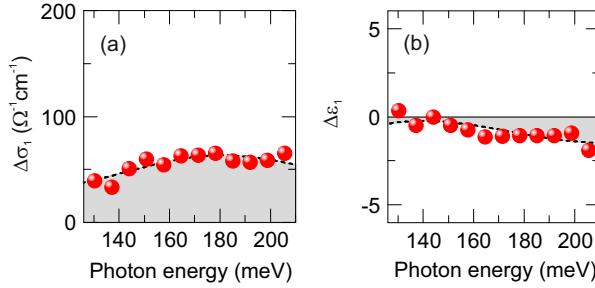


Abbildung A.2: Pumpinduzierte Änderungen der Realteile der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ (a) und der dielektrischen Funktion $\Delta\epsilon_1$ (b) als Funktion der Photonenergie bei resonanter Anregung einer degradierten WSe₂-Monolage ($t_{\text{PP}} = 75 \text{ fs}$, $\Phi = 19 \mu\text{J}/\text{cm}^2$). Die experimentellen Daten werden durch die roten Kugeln beschrieben. Die Resultate des angepassten Drude-Lorentz-Modells sind schwarz gestrichelt dargestellt. Die extrahierte Fitparameter sind dabei die folgenden: $n_X = 1.42 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, $E_{\text{res}} = 182 \text{ meV}$, $\Delta = 132 \text{ meV}$, $n_{\text{FC}} = 0.3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, $\tau_{\text{FC}} = 120 \text{ fs}$.

sonant gepumpten makellosen Monolage (Abbildung 4.2(a)) kann $\Delta\sigma_1$ und $\Delta\epsilon_1$ nun nicht mehr nur durch einen Lorentz-Oszillator (freie Ladungsträger ausgenommen) beschrieben werden. Die Fitparameter, zusammengefasst in der Bildunterschrift von Abbildung A.2, zeigen, dass im Falle der degradierten Monolage die Resonanzenergie E_{res} eine leichte Blauverschiebung erfährt und die Linienbreite Δ zunimmt. Interessanterweise trägt jetzt eine geringe, jedoch nicht verschwindende Dichte von freien Ladungsträgern n_{FC} zur dielektrischen Antwort bei. Durch diesen Beitrag wird $\Delta\epsilon_1$ so weit abgesenkt, dass der ursprüngliche Nulldurchgang verschwindet. Ein für eine Resonanz typischer Krümmungswechsel in $\Delta\epsilon_1$ ist dennoch eindeutig erkennbar. Diese Beobachtungen bekräftigen die Möglichkeit der Entstehung von Defekten, die nun bei resonanter Anregung der degradierten Monolage ionisiert werden und so den Beitrag freier Ladungsträger verursachen könnten. Dies würde auch die Erhöhung der Linienbreite Δ um 33 meV, hervorgerufen durch verstärkte Streuung an Defekten, erklären.

Abschließend lässt sich sagen, dass die deutlichste Degradation der Monolage innerhalb der ersten 10 Minuten bei nicht-resonanter Bestrahlung auftritt und sich für längere Bestrahlungszeiten ein Sättigungseffekt einstellt. Des Weiteren betrifft die Degradation in erster Linie die Photolumineszenzspektren, wobei ihr exakter mi-

kroskopischer Ursprung unklar bleibt. Am Wichtigsten jedoch ist, dass die interne exzitonische Struktur von der Degradation nahezu unberührt bleibt, da die klaren Signaturen des $1s$ - $2p$ -Übergangs erhalten bleiben. Daher kann trotz Degradation der Monolage während des Messvorgangs die Exzitonformation aus den dielektrischen Antwortfunktionen extrahiert werden.

A.2 Drude-Lorentz-Modell zur Beschreibung der spektral aufgelösten dielektrischen Antwortfunktion

Die Möglichkeit, quantitative Aussagen aus den spektral aufgelösten dielektrischen Antwortfunktionen ableiten zu können, bietet ein etabliertes phänomenologisches Drude-Lorentz-Modell [Kai09; Mén14; Pöl15], welches an die experimentellen Daten angepasst wird. Innerhalb dieses Modells lässt sich die komplexwertige dielektrische Antwortfunktion $\Delta\epsilon(\omega)$ mittels zweier Komponenten darstellen:

$$\Delta\epsilon(\omega) = \Delta\epsilon_X(\omega) + \Delta\epsilon_{FC}(\omega) = \frac{n_X e^2}{d\epsilon_0 \mu^*} \times \frac{f_{1s-2p}}{\frac{E_{res}^2}{\hbar^2} - \omega^2 - i\omega\Delta} - \frac{n_{FC} e^2}{d\epsilon_0 \mu^*} \times \frac{1}{\omega^2 + i\omega\Gamma} \quad (A.1)$$

Der erste Term ($\Delta\epsilon_X$) beschreibt im Rahmen eines Lorentz-Oszillator-Modells die intraexzitonische $1s$ - $2p$ -Absorption. Er beinhaltet die $1s$ -Exzitondichte n_X , die zugehörige effektive reduzierte Masse μ^* , die effektive Dicke der Monolage d , die Oszillatorträrke des intraexzitonischen $1s$ - $2p$ -Übergangs f_{1s-2p} , seine Resonanzenergie E_{res} und Linienbreite Δ . Zusätzliche Konstanten sind die Elementarladung e und die elektrische Feldkonstante ϵ_0 . Der zweite Term $\Delta\epsilon_{FC}$ modelliert die Antwort ungebundener Elektron-Loch-Paare im Drude-Formalismus durch die Einführung der Dichte freier Ladungsträger n_{FC} und deren Streureate $\Gamma = \frac{2\pi}{\tau_{FC}}$. Für die Analyse wird für die effektive reduzierte Masse $\mu^* = 0.17m_0$ [Ber13] und für die Dicke der Monolage 7 \AA [Ton13] angenommen. Die Oszillatorträrke kann unter Berücksichtigung der Entartung des $2p$ -Zustandes ($l = \pm 1$, siehe Abschnitt 3.1) wie folgt dargestellt

werden [Kai09]:

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

Dabei beschreiben Ψ_{1s} und Ψ_{2p} die exzitonischen Wellenfunktionen der Relativbewegung von Elektron und Loch [Pöl15]. Da diese durch numerische Lösung der Schrödinger-Gleichung 3.3 mit dem modifizierten Wechselwirkungspotential (Gleichung 3.6) berechnet werden können, lässt sich die Oszillatorstärke bei bekannter Resonanzenergie für den Fall der Exzitonformation (Kapitel 4) zu $f_{1s-2p} = 0.32$ [Pöl15] bestimmen, wobei sie für die van-der-Waals-Heterostruktur (Kapitel 5) $f_{1s-2p} = 0.30$ [Ste18] beträgt.

Durch die Anpassung von Gleichung A.1 an die experimentellen dielektrischen Antwortfunktionen können so die folgenden Parameter, sogenannte Fitparameter quantitativ extrahiert werden: 1s-Exzitondichte n_X , 1s-2p-Resonanzenergie E_{res} , Linienbreite Δ , Dichte ungebundener Elektron-Loch-Paare n_{FC} und deren Streureate $\Gamma = \frac{2\pi}{\tau_{\text{FC}}}$.

A.3 Zeitliche Entwicklung der Fitparameter

Abbildung A.3 fasst die zeitliche Entwicklung der Linienbreite Δ , der Resonanzenergie E_{res} und der Streuzeit τ_{FC} für nicht-resonante Anregung zusammen (siehe Kapitel 4). Diese erhält man durch die Anpassung des Drude-Lorentz-Modells an die verschiedenen dielektrischen Antwortfunktionen aus Abbildung 4.3. Die Linienbreite Δ (Abbildung A.3(a)) ist dabei in der Größenordnung weniger hundert meV und sinkt monoton als Funktion von t_{PP} . Dieses Verhalten weicht klar von den Beobachtungen von [Ste18] unter resonanten Anregungsbedingungen ab (siehe Kapitel 5). Hier wird eine Zunahme der Linienbreite für späte Verzögerungszeiten aufgrund der Bildung einer dunklen Exzitonpopulation aus einer anfänglich hellen berichtet. Im Gegensatz zur resonanten Anregung ergibt sich jedoch bei nicht-resonanter Anregung ein viel komplexeres Szenario. So ist beispielsweise während des Formationsprozesses eine Kaskade über verschiedene, dunkle exzitonische Zustände mit unterschiedlichen Resonanzenergien denkbar (siehe [Ber17; Mal18] und Abschnitt 3.3.2). Da dadurch die Gesamtzahl der möglichen Exzitonkonfigurationen, die zur

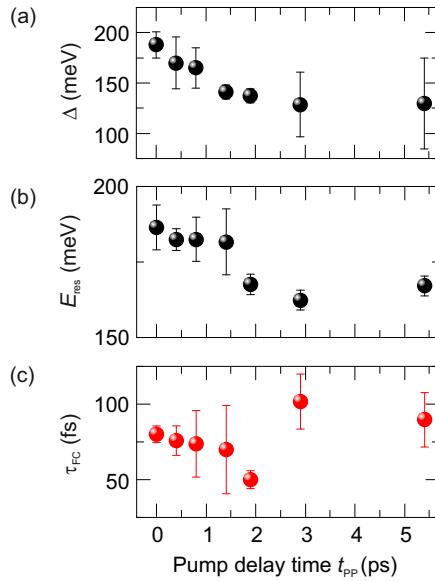


Abbildung A.3: Linienbreite Δ (a), Resonanzenergie E_{res} (b) und die Streuzeit τ_{FC} (c) als Funktion der Pumpverzögerungszeit t_{PP} , extrahiert durch Anpassung des Drude-Lorentz-Modells an die experimentellen Daten (Abbildung 4.3, rote Kugeln). Die angegebenen Fehlerbalken repräsentieren ein Konfidenzintervall von 95 %.

Linienbreite beitragen können, als Funktion von t_{PP} reduziert wird, sinkt die Linienbreite in ähnlicher Weise. Darüber hinaus finden aufgrund der stetig abnehmenden Gesamtdichte (Abbildung 4.4, blaue Linie) immer weniger Streuprozesse statt, wodurch die Linienbreite zusätzlich beeinflusst wird (siehe [Pö15] und Abschnitt 5.4).

Die Resonanzenergie E_{res} sinkt als Funktion der Pumpverzögerungszeit t_{PP} (Abbildung A.3(b)). Diese Dynamik steht ebenfalls im Gegensatz zu den Ergebnissen von [Pö15] und [Ste18] bei resonanter Anregung. In beiden Fällen wird eine Zunahme der Resonanzenergie für späte Verzögerungszeiten beobachtet. Auch hier kann das oben erwähnte Bild der Kaskade die unerwartete Dynamik erklären. Wenn für frühe Pumpverzögerungszeiten t_{PP} dunkle Exzitonen mit höherer Resonanzenergie die dielektrische Antwortfunktion dominieren, sinkt E_{res} zu späteren Zeiten hin, sobald diese in Exzitonen mit geringerer Resonanzenergie, beispielsweise optisch helle, relaxieren. Im Rahmen der Untersuchung der Exzitonformation (Kapitel 4) erlaubt jedoch die Verbreiterung der $1s$ - $2p$ -Resonanz keine detaillierte Analyse von E_{res} , um so die Entstehung verschiedener dunkler beziehungsweise heller Exzitonzustände

[Mal18] während der Relaxation auflösen zu können.

Abschließend sei erwähnt, dass die Streuzeit τ_{FC} (Abbildung A.3(c)) um einen Wert von 75 fs streut und keinen klaren zeitlichen Trend zeigt.

Veröffentlichungen

- M. Knorr, P. Steinleitner, J. Raab, I. Gronwald, P. Merkl, C. Lange und R. Huber, *Ultrabroadband etalon-free detection of infrared transients by van-der-Waals contacted sub-10- μ m GaSe detectors*, Optics Express (2018), akzeptiert.
- G. Berghäuser, P. Steinleitner, P. Merkl, R. Huber, A. Knorr und E. Malic, *Mapping of the dark exciton landscape in transition metal dichalcogenides*, Physical Review B (2018), akzeptiert.
- P. Steinleitner, P. Merkl, A. Graf, P. Nagler, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. Zipfel, C. Schüller, T. Korn, A. Chernikov, S. Brem, M. Selig, G. Berghäuser, E. Malic und R. Huber, *Dielectric Engineering of Electronic Correlations in a van der Waals Heterostructure*, Nano Letters **18** (2018), 1402–1409.
- P. Steinleitner, P. Merkl, P. Nagler, J. Mornhinweg, C. Schüller, T. Korn, A. Chernikov und R. Huber, *Direct Observation of Ultrafast Exciton Formation in a Monolayer of WSe₂*, Nano Letters **17** (2017), 1455–1460.
- G. Plechinger, P. Nagler, A. Arora, A. Granados del Aguila, M. V. Ballottin, T. Frank, P. Steinleitner, M. Gmitra, J. Fabian, P. C. M. Christianen, R. Bratschitsch, C. Schüller und T. Korn, *Excitonic Valley Effects in Monolayer WS₂ under High Magnetic Fields*, Nano Letters **16** (2016), 7899–7904.
- C. Pöllmann, P. Steinleitner, U. Leierseder, P. Nagler, G. Plechinger, M. Pörrer, R. Bratschitsch, C. Schüller, T. Korn und R. Huber. *Resonant internal*

quantum transitions and femtosecond radiative decay of excitons in monolayer WSe₂, Nature Materials **14** (2015), 889–893.

Literaturverzeichnis

- [Aja17] O. Ajayi, J. Ardelean, G. Shepard, J. Wang, A. Antony, T. Taniguchi, K. Watanabe, T. Heinz, S. Strauf, X. Zhu u. a., *Approaching the Intrinsic Photoluminescence Linewidth in Transition Metal Dichalcogenide Monolayers*, 2D Materials **4** (2017), 031011.
- [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** (2013), 045318.
- [Ber14] G. Berghäuser und E. Malic, *Analytical approach to excitonic properties of MoS₂*, Physical Review B **89** (2014), 125309.
- [Ber17] G. Berghäuser, P. Steinleitner, P. Merkl, R. Huber, A. Knorr und E. Malic, *Mapping of the dark exciton landscape in transition metal dichalcogenides*, arxiv (2017), 1708.07725.
- [Bon95] A. Bonvalet, M. Joffre, J. L. Martin und A. Migus, *Generation of ultra-broadband femtosecond pulses in the mid-infrared by optical rectification of 15 fs light pulses at 100 MHz repetition rate*, Applied Physics Letters **67** (1995), 2907–2909.
- [Bor17] S. Borghardt, J.-S. Tu, F. Winkler, J. Schubert, W. Zander, K. Lesson und B. E. Kardynał, *Engineering of optical and electronic band gaps in transition metal dichalcogenide monolayers through external dielectric screening*, Physical Review Materials **1** (2017), 054001.
- [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** (2000), 545–591.

- [Bro72] R. Bromley, R. Murray und A. Yoffe, *The band structures of some transition metal dichalcogenides. III. Group VIA: trigonal prism materials*, Journal of Physics C: Solid State Physics **5** (1972), 759–778.
- [Cad17] F. Cadiz, E. Courtade, C. Robert, G. Wang, Y. Shen, H. Cai, T. Taniuchi, K. Watanabe, H. Carrere, D. Lagarde u. a., *Excitonic Linewidth Approaching the Homogeneous Limit in MoS₂-Based van der Waals Heterostructures*, Physical Review X **7** (2017), 021026.
- [Ceb16] F. Ceballos, Q. Cui, M. Z. Bellus und H. Zhao, *Exciton formation in monolayer transition metal dichalcogenides*, Nanoscale **8** (2016), 11681–11688.
- [CG14] A. Castellanos-Gomez, M. Buscema, R. Molenaar, V. Singh, L. Janssen, H. S. van der Zant und G. A. Steele, *Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping*, 2D Materials **1** (2014), 011002.
- [Cha16] S. Cha, J. H. Sung, S. Sim, J. Park, H. Heo, M.-H. Jo und H. Choi, *1s-intraexcitonic dynamics in monolayer MoS₂ probed by ultrafast mid-infrared spectroscopy*, Nature Communications **7** (2016), 10768.
- [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 WS₂*, Physical Review Letters **113** (2014), 076802.
- [Che16] H. Chen, X. Wen, J. Zhang, T. Wu, Y. Gong, X. Zhang, J. Yuan, C. Yi, J. Lou, P. M. Ajayan u. a., *Ultrafast formation of interlayer hot excitons in atomically thin MoS₂/WS₂ heterostructures*, Nature Communications **7** (2016), 12512.
- [Cho15] P. K. Chow, R. B. Jacobs-Gedrim, J. Gao, T.-M. Lu, B. Yu, H. Terrenes und N. Koratkar, *Defect-Induced Photoluminescence in Monolayer Semiconducting Transition Metal Dichalcogenides*, ACS Nano **9** (2015), 1520–1527.

- [Cho17] C. M. Chow, H. Yu, A. M. Jones, J. Yan, D. G. Mandrus, T. Taniguchi, K. Watanabe, W. Yao und X. Xu, *Unusual Exciton-Phonon Interactions at van der Waals Engineered Interfaces*, Nano Letters **17** (2017), 1194–1199.
- [Cud11] P. Cudazzo, I. V. Tokatly und A. Rubio, *Dielectric screening in two-dimensional insulators: Implications for excitonic and impurity states in graphane*, Physical Review B **84** (2011), 085406.
- [Czy08] G. Czycholl, *Theoretische Festkörperphysik: Von den klassischen Modellen zu modernen Forschungsthemen*, Springer Verlag (2008).
- [Dem10] W. Demtröder, *Experimentalphysik 3*, Springer Verlag (2010).
- [Edg14] J. H. Edgar, T. B. Hoffman, B. Clubine, M. Currie, X. Du, J. Lin und H. Jiang, *Characterization of bulk hexagonal boron nitride single crystals grown by the metal flux technique*, Journal of Crystal Growth **403** (2014), 110–113.
- [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** (2001), 373–375.
- [Fan14] H. Fang, C. Battaglia, C. Carraro, S. Nemsak, B. Ozdol, J. S. Kang, H. A. Bechtel, S. B. Desai, F. Kronast, A. A. Unal u. a., *Strong interlayer coupling in van der Waals heterostructures built from single-layer chalcogenides*, Proceedings of the National Academy of Sciences **111** (2014), 6198–6202.
- [Gal99] G. Gallot und D. Grischkowsky, *Electro-optic detection of terahertz radiation*, Journal of the Optical Society of America B **16** (1999), 1204–1212.
- [Gei13] A. K. Geim und I. V. Grigorieva, *Van der Waals heterostructures*, Nature **499** (2013), 419–425.

- [He14] K. He, N. Kumar, L. Zhao, Z. Wang, K. F. Mak, H. Zhao und J. Shan, *Tightly Bound Excitons in Monolayer WSe₂*, Physical Review Letters **113** (2014), 026803.
- [Hon14] X. Hong, J. Kim, S.-F. Shi, Y. Zhang, C. Jin, Y. Sun, S. Tongay, J. Wu, Y. Zhang und F. Wang, *Ultrafast charge transfer in atomically thin MoS₂/WS₂ heterostructures*, Nature Nanotechnology **9** (2014), 682–686.
- [Hub00a] R. Huber, *Femtosekunden-Impulse im Mittelinfrarot: Abstimmbare Erzeugung, feldauflöste Detektion und erste Anwendungen*, Diplomarbeit, Technische Universität München (2000).
- [Hub00b] 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** (2000), 3191–3193.
- [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** (2001), 286–289.
- [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** (2003), 2118–2120.
- [Hub04] R. Huber, *Ultraschneller Aufbau von Coulomb-Korrelationen untersucht mit Femtosekunden-THz-Spektroskopie*, Dissertation, Universität Konstanz (2004).
- [Hub06] R. Huber, B. A. Schmid, Y. R. Shen, D. S. Chemla und R. A. Kaindl, *Stimulated Terahertz Emission from Intraexcitonic Transitions in Cu₂O*, Physical Review Letters **96** (2006), 017402.
- [Jin16] C. Jin, J. Kim, J. Suh, Z. Shi, B. Chen, X. Fan, M. Kam, K. Watana-be, T. Taniguchi, S. Tongay u. a., *Interlayer electron-phonon coupling in WSe₂/hBN heterostructures*, Nature Physics **13** (2016), 127–131.

- [Kai03] R. A. Kaindl, M. A. Carnahan, D. Hägele, R. Lövenich und D. S. Chemla, *Ultrafast terahertz probes of transient conducting and insulating phases in an electron-hole gas*, Nature **423** (2003), 734–738.
- [Kai09] R. A. Kaindl, D. Hägele, M. A. Carnahan und D. S. Chemla, *Transient terahertz spectroscopy of excitons and unbound carriers in quasi-two-dimensional electron-hole gases*, Physical Review B **79** (2009), 045320.
- [Kat02] C. C. Katsidis und D. I. Siapkas, *General transfer-matrix method for optical multilayer systems with coherent, partially coherent, and incoherent interference*, Applied Optics **41** (2002), 3978–3987.
- [Kel79] L. Keldysh, *Coulomb interaction in thin semiconductor and semimetal films*, Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters **29** (1979), 658.
- [Kim12] K. K. Kim, A. Hsu, X. Jia, S. M. Kim, Y. Shi, M. Dresselhaus, T. Palacios und J. Kong, *Synthesis and Characterization of Hexagonal Boron Nitride Film as a Dielectric Layer for Graphene Devices*, ACS Nano **6** (2012), 8583–8590.
- [Kog72] H. Kogelnik, E. P. Ippen, A. Dienes und C. V. Shank, *Astigmatically compensated cavities for CW dye lasers*, IEEE Journal of Quantum Electronics **8** (1972), 373–379.
- [Kor15] A. Kormányos, G. Burkard, M. Gmitra, J. Fabian, V. Zólyomi, N. D. Drummond und V. Fal’ko, *$k \cdot p$ theory for two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors*, 2D Materials **2** (2015), 022001.
- [Kum14] N. Kumar, Q. Cui, F. Ceballos, D. He, Y. Wang und H. Zhao, *Exciton-exciton annihilation in MoSe_2 monolayers*, Physical Review B **89** (2014), 125427.
- [Lan57] L. Landau, *The theory of a Fermi Liquid*, Soviet Physics JETP **3** (1957), 920–925.
- [Leb09] S. Lebègue und O. Eriksson, *Electronic structure of two-dimensional crystals from ab initio theory*, Physical Review B **79** (2009), 115409.

- [Lee14] C.-H. Lee, G.-H. Lee, A. M. Van Der Zande, W. Chen, Y. Li, M. Han, X. Cui, G. Arefe, C. Nuckolls, T. F. Heinz u.a., *Atomically thin p–n junctions with van der Waals heterointerfaces*, Nature Nanotechnology **9** (2014), 676–681.
- [Lei99] A. Leitenstorfer, S. Hunsche, J. Shah, M. C. Nuss und W. H. Knox, *Detectors and sources for ultrabroadband electro-optic sampling: Experiment and theory*, Applied Physics Letters **74** (1999), 1516–1518.
- [Li14] Y. Li, A. Chernikov, X. Zhang, A. Rigosi, H. M. Hill, A. M. van der Zande, D. A. Chenet, E.-M. Shih, J. Hone und T. F. Heinz, *Measurement of the optical dielectric function of monolayer transition-metal dichalcogenides: MoS_2 , $MoSe_2$, WS_2 , and WSe_2* , Physical Review B **90** (2014), 205422.
- [Liu04] K. Liu, J. Xu und X.-C. Zhang, *GaSe crystals for broadband terahertz wave detection*, Applied Physics Letters **85** (2004), 863–865.
- [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** (2013), 085433.
- [Liu15] X. Liu, T. Galfsky, Z. Sun, F. Xia, E.-c. Lin, Y.-H. Lee, S. Kéna-Cohen und V. M. Menon, *Strong light-matter coupling in two-dimensional atomic crystals*, Nature Photonics **9** (2015), 30–34.
- [Lon93] L. Long, M. Querry, R. Bell und R. Alexander, *Optical properties of calcite and gypsum in crystalline and powdered form in the infrared and far-infrared*, Infrared Physics **34** (1993), 191–201.
- [LS13] O. Lopez-Sanchez, D. Lembke, M. Kayci, A. Radenovic und A. Kis, *Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS_2* , Nature Nanotechnology **8** (2013), 497–501.
- [Mak10] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan und T. F. Heinz, *Atomically Thin MoS_2 : A New Direct-Gap Semiconductor*, Physical Review Letters **105** (2010), 136805.

- [Mak12] K. F. Mak, K. He, J. Shan und T. F. Heinz, *Control of valley polarization in monolayer MoS₂ by optical helicity*, Nature Nanotechnology **7** (2012), 494–498.
- [Mal18] E. Malic, M. Selig, M. Feierabend, S. Brem, D. Christiansen, F. Wendler, A. Knorr und G. Berghäuser, *Dark excitons in transition metal dichalcogenides*, Physical Review Materials **2** (2018), 014002.
- [Mey07] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. Katsnelson, K. Novoselov, T. Booth und S. Roth, *The structure of suspended graphene sheets*, Nature **446** (2007), 60–63.
- [Mil10] P. W. Milonni und J. H. Eberly, *Laser Physics*, John Wiley & Sons (2010).
- [Mou86] P. F. Moulton, *Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al₂O₃*, Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics **3** (1986), 125–133.
- [Mén14] J.-M. Ménard, C. Pöllmann, 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), 4648.
- [Nay17] P. K. Nayak, Y. Horbatenko, S. Ahn, G. Kim, J.-U. Lee, K. Y. Ma, A.-R. Jang, H. Lim, D. Kim, S. Ryu u. a., *Probing Evolution of Twist-Angle-Dependent Interlayer Excitons in MoSe₂/WSe₂ van der Waals Heterostructures*, ACS Nano **11** (2017), 4041–4050.
- [Nov04] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. Grigorieva und A. Firsov, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, Science **306** (2004), 666–669.
- [Nov05] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. Morozov, D. Jiang, M. Katsnelson, I. Grigorieva, S. Dubonos und A. Firsov, *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*, Nature **438** (2005), 197–200.

- [Pas02] W. Paszkowicz, J. Pelka, M. Knapp, T. Szyszko und S. Podsiadlo, *Lattice parameters and anisotropic thermal expansion of hexagonal boron nitride in the 10–297.5 K temperature range*, Applied Physics A **75** (2002), 431–435.
- [Por14a] M. Porer, *Ultrafast low-energy dynamics of strongly correlated systems*, Dissertation, Universität Regensburg (2014).
- [Por14b] M. Porer, J.-M. Ménard und R. Huber, *Shot noise reduced terahertz detection via spectrally postfiltered electro-optic sampling*, Optics Letters **39** (2014), 2435–2438.
- [Pro92] B. Proctor und F. Wise, *Quartz prism sequence for reduction of cubic phase in a mode-locked Ti:Al₂O₃ laser*, Optics Letters **17** (1992), 1295–1297.
- [Psh94] M. S. Pshenichnikov, W. P. de Boeij und D. A. Wiersma, *Generation of 13-fs, 5-MW pulses from a cavity-dumped Ti:sapphire laser*, Optics Letters **19** (1994), 572–574.
- [Pöll15] C. Pöllmann, 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 WSe₂*, Nature Materials **14** (2015), 889–893.
- [Pöt83] W. Pötz und P. Kocevar, *Electronic power transfer in pulsed laser excitation of polar semiconductors*, Physical Review B **28** (1983), 7040.
- [Rad11] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti und A. Kis, *Single-layer MoS₂ transistors*, Nature Nanotechnology **6** (2011), 147–150.
- [Raj17] A. Raja, A. Chaves, J. Yu, G. Arefe, H. M. Hill, A. F. Rigosi, T. C. Berkelbach, P. Nagler, C. Schüller, T. Korn u. a., *Coulomb engineering of the bandgap and excitons in two-dimensional materials*, Nature Communications **8** (2017), 15251.
- [Ram12] A. Ramasubramaniam, *Large excitonic effects in monolayers of molybdenum and tungsten dichalcogenides*, Physical Review B **86** (2012), 115409.

- [Rig15] A. F. Rigosi, H. M. Hill, Y. Li, A. Chernikov und T. F. Heinz, *Probing Interlayer Interactions in Transition Metal Dichalcogenide Heterostructures by Optical Spectroscopy: MoS_2/WS_2 and $MoSe_2/WSe_2$* , Nano Letters **15** (2015), 5033–5038.
- [Riv15] P. Rivera, J. R. Schaibley, A. M. Jones, J. S. Ross, S. Wu, G. Aivazian, P. Klement, N. J. Ghimire, J. Yan, D. Mandrus u. a., *Observation of long-lived interlayer excitons in monolayer $MoSe_2$ - WSe_2 heterostructures*, Nature Communications **6** (2015), 6242.
- [Ros14] J. S. Ross, P. Klement, A. M. Jones, N. J. Ghimire, J. Yan, D. Mandrus, T. Taniguchi, K. Watanabe, K. Kitamura, W. Yao u. a., *Electrically tunable excitonic light-emitting diodes based on monolayer WSe_2 p-n junctions*, Nature Nanotechnology **9** (2014), 268–272.
- [Ryt67] N. S. Rytova, *Screened potential of a point charge in a thin film*, Moscow University Physics Bulletin **3** (1967), 30.
- [Rös16] M. Rösner, C. Steinke, M. Lorke, C. Gies, F. Jahnke und T. O. Wehling, *Two-Dimensional Heterojunctions from Nonlocal Manipulations of the Interactions*, Nano Letters **16** (2016), 2322–2327.
- [Sch00] M. Schall und P. U. Jepsen, *Photoexcited GaAs surfaces studied by transient terahertz time-domain spectroscopy*, Optics Letters **25** (2000), 13–15.
- [Sch94] U. Schlarb und B. Sugg, *Refractive Index of Terbium Gallium Garnet*, Physica Status Solidi (b) **182** (1994), K91–K93.
- [Sel16] M. Selig, G. Berghäuser, A. Raja, P. Nagler, C. Schüller, T. F. Heinz, T. Korn, A. Chernikov, E. Malic und A. Knorr, *Excitonic linewidth and coherence lifetime in monolayer transition metal dichalcogenides*, Nature Communications **7** (2016), 13279.
- [Sel18] M. Selig, G. Berghäuser, M. Richter, R. Bratschitsch, A. Knorr und E. Malic, *Dark and bright exciton formation, thermalization, and photoluminescence in monolayer transition metal dichalcogenides*, 2D Materials **5** (2018), 035017.

- [Sin16] A. Singh, G. Moody, K. Tran, M. E. Scott, V. Overbeck, G. Berghäuser, J. Schaibley, E. J. Seifert, D. Pleskot, N. M. Gabor u. a., *Trion formation dynamics in monolayer transition metal dichalcogenides*, Physical Review B **93** (2016), 041401.
- [Spl10] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli und F. Wang, *Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂*, Nano Letters **10** (2010), 1271–1275.
- [Squ91] J. Squier, F. Salin, S. Coe, P. Bado und G. Mourou, *Characteristics of an actively mode-locked 2-psec Ti:sapphire laser operating in the 1-μm wavelength regime*, Optics Letters **16** (1991), 85–87.
- [Ste17] P. Steinleitner, P. Merkl, P. Nagler, J. Mornhinweg, C. Schüller, T. Korn, A. Chernikov und R. Huber, *Direct Observation of Ultrafast Exciton Formation in a Monolayer of WSe₂*, Nano Letters **17** (2017), 1455–1460.
- [Ste18] P. Steinleitner, P. Merkl, A. Graf, P. Nagler, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. Zipfel, C. Schüller, T. Korn, A. Chernikov, S. Brem, M. Selig, G. Berghäuser, E. Malic und R. Huber, *Dielectric Engineering of Electronic Correlations in a van der Waals Heterostructure*, Nano Letters **18** (2018), 1402–1409.
- [Sti16] A. V. Stier, N. P. Wilson, G. Clark, X. Xu und S. A. Crooker, *Probing the Influence of Dielectric Environment on Excitons in Monolayer WSe₂: Insight from High Magnetic Fields*, Nano Letters **16** (2016), 7054–7060.
- [Thi16] A. Thilagam, *Exciton formation assisted by longitudinal optical phonons in monolayer transition metal dichalcogenides*, Journal of Applied Physics **120** (2016), 124306.
- [Ton13] P. Tonndorf, R. Schmidt, P. Böttger, X. Zhang, J. Börner, A. Liebig, M. Albrecht, C. Kloc, O. Gordan, D. R. Zahn u. a., *Photoluminescence emission and Raman response of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WSe₂*, Optics Express **21** (2013), 4908–4916.

- [Uge14] M. M. Ugeda, A. J. Bradley, S.-F. Shi, F. H. da Jornada, Y. Zhang, D. Y. Qiu, S.-K. Mo, Z. Hussain, Z.-X. Shen, F. Wang u. a., *Observation of giant bandgap renormalization and excitonic effects in a monolayer transition metal dichalcogenide semiconductor*, Nature Materials **13** (2014), 1091–1095.
- [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** (2012), 699–712.
- [Wan16] H. Wang, C. Zhang, W. Chan, C. Manolatou, S. Tiwari und F. Rana, *Radiative lifetimes of excitons and trions in monolayers of the metal dichalcogenide MoS_2* , Physical Review B **93** (2016), 045407.
- [Wu95] Q. Wu und X.-C. Zhang, *Free-space electro-optic sampling of terahertz beams*, Applied Physics Letters **67** (1995), 3523–3525.
- [Wu97] Q. Wu und X.-C. Zhang, *Free-space electro-optic sampling of mid-infrared pulses*, Applied Physics Letters **71** (1997), 1285–1286.
- [Xia12] D. Xiao, G.-B. Liu, W. Feng, X. Xu und W. Yao, *Coupled Spin and Valley Physics in Monolayers of MoS_2 and Other Group-VI Dichalcogenides*, Physical Review Letters **108** (2012), 196802.
- [Yar88] A. Yariv, *Quantum Electronics*, Wiley (1988).
- [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** (2014), 214–218.
- [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** (1999), 493–495.
- [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_2 and WSe_2* , ACS Nano **7** (2013), 791–797.

- [Zha14] C. Zhang, A. Johnson, C.-L. Hsu, L.-J. Li und C.-K. Shih, *Direct Imaging of Band Profile in Single Layer MoS₂ on Graphite: Quasiparticle Energy Gap, Metallic Edge States, and Edge Band Bending*, Nano Letters **14** (2014), 2443–2447.
- [Zhu11] Z. Zhu, Y. Cheng und U. Schwingenschlögl, *Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors*, Physical Review B **84** (2011), 153402.
- [Zhu15] X. Zhu, N. R. Monahan, Z. Gong, H. Zhu, K. W. Williams und C. A. Nelson, *Charge Transfer Excitons at van der Waals Interfaces*, Journal of the American Chemical Society **137** (2015), 8313–8320.

Danksagung

Am Ende dieser Arbeit möchte ich einer Reihe von Personen sehr herzlich danken, ohne deren tatkräftige Unterstützung und Zuspruch diese Arbeit nicht entstehen hätte können. Im Einzelnen:

- Prof. Dr. Rupert Huber für die Möglichkeit, an einem hochinteressanten und aktuellen Forschungsthema aktiv mitarbeiten und selbstständig vorantreiben zu dürfen. Vielen Dank für die Freiheit, eigene Ideen realisieren zu können, sowie für die beständige persönliche Unterstützung und den inspirierenden Erfahrungsaustausch.
- Philipp Nagler, Prof. Dr. Tobias Korn, Prof. Dr. Christian Schüller, Jonas Zipfel und Dr. Alexey Chernikov von der *Universität Regensburg* sowie Samuel Brem, Dr. Gunnar Berghäuser und Prof. Dr. Ermin Malic von der *Chalmers University of Technology* in Göteborg für die äußerst angenehme und unkomplizierte Zusammenarbeit bei der Studie der Exzitonformation und der van-der-Waals-Heterostruktur.
- Prof. Dr. John Schliemann, Prof. Dr. Christian Schüller und Prof. Dr. Tobias Korn für die Bereitschaft, die Gutachten zu dieser Arbeit zu erstellen.
- Den alten Lehrstuhlhasen Dr. Christoph Pöllmann und Dr. Michael Porer, die mich stets unterstützt und auf den richtigen Weg gebracht haben.
- Meinen ehemaligen Bachelor- beziehungsweise Masterstudenten Philipp Merkl, Joshua Mornhinweg und Alexander Graf für die wunderbare Hilfe und Zusam-

menarbeit im Labor und die perfekten Arbeitsbedingungen, die sie im Büro schufen.

- Meinen Bürokollegen Matthias Knorr, Jürgen Raab, Fabian Sandner, Sebastian Klimmer, Lisa Walter und Christian Frankerl für den wissenschaftlichen Austausch und das permanent gute Klima.
- Martin Furthmeier, Imke Gronwald und Ulla Franzke für die unkomplizierten Hilfestellungen in technischen, chemischen und bürokratischen Angelegenheiten.
- Der gesamten Belegschaft des Lehrstuhls für das angenehme und kollegiale Klima.
- Meinen Eltern und Schwiegereltern, die mich während meiner Ausbildung fortwährend und tatkräftig unterstützt haben. Danke dafür.
- Meiner Freundin Bianca, die während meiner langen Ausbildung stets an meiner Seite war und mich so nimmt, wie ich bin. Und natürlich meiner kleinen Hündin Knöpfchen, die mir in jeder noch so misslichen Lage zeigt, worauf es im Leben wirklich ankommt.