

Ultraschnelle Exzitondynamik in atomar dünnen Heterostrukturen



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

vorgelegt von
PHILIPP JEAN BAPTIST MERKL
aus Amberg
im Jahr 2021

Das Promotionsgesuch wurde eingereicht am: 20.10.2020.

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

Prüfungsausschuss:	Vorsitzender:	Prof. Dr. Jaroslav Fabian
	1. Gutachter:	Prof. Dr. Rupert Huber
	2. Gutachter:	Prof. Dr. Christian Schüller
	weiterer Prüfer:	Prof. Dr. Dominique Bougeard

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Exzitonen in Übergangsmetall-Dichalkogeniden	9
2.1. Übergangsmetall-Dichalkogenide: Kristall- und Bandstruktur	10
2.2. Exzitonen in atomar dünnen Schichtkristallen	16
3. Ultraschnelle Multi-THz-Spektroskopie	23
3.1. Optischer Aufbau	24
3.2. Zeit aufgelöste NIR-Anrege-MIR-Abtast-Spektroskopie	28
3.3. Dielektrische Antwortfunktion exzitonomischer Resonanzen	32
4. Ultraschneller exzitonomischer Phasenübergang in Van-der-Waals-Heterostrukturen	35
4.1. Probenstruktur und Charakterisierung	37
4.2. Dielektrische Antwortfunktion von Intra- und Interlagenexzitonen . .	40
4.3. Zeitliche Entwicklung der dielektrischen Antwortfunktion	43
4.4. Ultraschnelle Exzitondynamik	46
4.5. Moiré-Quanteneinschluss	50
5. Maßgeschneiderte Coulomb-Korrelationen verdrehter Van-der-Waals-Homobilagen	55
5.1. Probenstruktur und Charakterisierung	56
5.2. Dielektrische Antwortfunktion verdrehter Homobilagen	61
5.3. Ultraschnelle Formation hybrider Exzitonen	63

5.4. Zerfalldynamik und Vielteilchen-Wechselwirkung hybrider Exzitonen	68
6. Interlagen-Exziton-Phonon-Hybridisierung	73
6.1. Probenstruktur und resonante Substratphononen	74
6.2. Dielektrische Antwortfunktion einer WSe ₂ /Gips-Heterostruktur . . .	77
6.3. Spektrale Signatur starker Interlagen-Exziton-Phonon-Kopplung . . .	78
6.4. Maßschneidern der Interlagen-Exziton-Phonon-Kopplung	83
7. Synthese von Subzyklen-Multi-THz-Wellenformen	85
7.1. Motivation: Künftige Untersuchungen und Lichtwellenelektronik . . .	86
7.2. Optischer Aufbau	90
7.3. Synthese und elektro-optische Detektion von Subzyklen-Multi-THz-Wellenformen	94
7.4. Maßgeschneiderte Subzyklen-Multi-THz-Wellenformen	96
7.5. Erweiterung der Bandbreite	101
8. Zusammenfassung und Ausblick	105
Anhänge	109
A. Zusatzinformationen zur ultraschnellen Multi-THz-Spektroskopie	109
A.1. Titan:Saphir-Verstärkersystem	109
A.2. Generation und Detektion ultrakurzer Multi-THz-Impulse	112
B. Zusatzinformationen zum exzitonischen Phasenübergang	121
B.1. Wannier-Gleichung und dielektrische Abschirmung	121
B.2. Drei-Komponenten-Modell	124
B.3. Mikroskopisches Tunnelmodell	127
B.4. Abschätzung des Moiré-Quanteneinschlusses	130
C. Zusatzinformationen zu maßgeschneiderten Hybridexzitonen	133
C.1. Dichtefunktionaltheorie	133
C.2. Mikroskopisches Modell der Exzitonhybridisierung	135
C.3. Pumpflussabhängigkeit der 1s-2p-Resonanz	140

D. Zusatzinformationen zu Interlagen-Lyman-Polaronen	143
D.1. Interlagen-Exziton-Phonon-Hybridisierung der WSe ₂ -3R-BL/Gips-Heterostruktur	143
D.2. Interlagen-Exziton-Phonon-Hybridisierung der WSe ₂ /WS ₂ /Gips-Heterostruktur	147
E. Publikationen	149
Literaturverzeichnis	153
Danksagung	179

Kapitel 1

Einleitung

*"... Curiosity-driven research.
Something random, simple, maybe a bit
weird - even ridiculous. Without it,
there are no discoveries."*

— Sir Andre Konstantin Geim

Die Eigenschaften eines Festkörpers werden durch das Zusammenspiel von 10^{23} Teilchen pro cm^3 bestimmt. Die Wechselwirkung aller Teilchen exakt wiederzugeben, ist somit illusorisch. Mit Hilfe des Bloch-Theorems konnte zunächst die Bewegung von Elektronen in einem periodischen Potential beschrieben werden, was die Grundlage des sogenannten Bändermodells bildet. Aus der Bandstruktur lassen sich die elementaren elektronischen Eigenschaften eines kristallinen Festkörpers ableiten, zum Beispiel, ob es sich um ein Metall, einen Halbleiter oder einen Isolator handelt. Dennoch vernachlässigt dieses Modell die Wechselwirkung zwischen den Elektronen und liefert somit keine vollständige Beschreibung des Vielteilchen-Systems. Mit seiner Theorie der sogenannten Fermi-Flüssigkeit umschrieb Lev Landau 1956 das Vielteilchenproblem auf elegante Weise, indem er es als effektive Wechselwirkung zwischen einem einzelnen Teilchen und einem Kollektiv an Teilchen betrachtete. Hieraus entstand eines der grundlegendsten Konzepte der Festkörperphysik – das der Quasiteilchen. Dieses liefert nicht nur eine sehr gute Beschreibung von Elektronen in einfachen Metallen und Bandhalbleitern, es lässt sich auch auf die Gitterschwingungen und

magnetischen Eigenschaften von Festkörpern ausweiten. Jedoch existieren Materialien, in denen elektronische Korrelationen über das Bändermodell und Quasiteilchen hinaus gehen. Hierzu gehört Nickeloxid, das gemäß dem Bändermodell elektrisch leitfähig sein sollte. Berücksichtigt man jedoch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen benachbarter Gitterplätze, verhält sich das Material wie ein Isolator [Mot49]. Dieses Phänomen wurde erstmals von Nevill Mott und Rudolf Peierls 1949 beschrieben und klassifiziert die sogenannten Mott-Isolatoren. Der Mott-isolierende Zustand ist Teil einer Fülle von emergenten Phänomenen, die aufgrund von starken Coulomb-Korrelationen auftreten. Hierzu gehören Ladungsträgerdichtewellen in Niobtriselenid [Mon76] oder Hochtemperatursupraleitung in Lanthanbariumkupferoxid [Bed86].

Durch gezielte Kontrolle von Coulomb-Korrelationen könnten neuartige Technologien realisiert werden, doch lässt sich die Vielteilchen-Wechselwirkung in erster Linie nur durch die Zusammensetzung des Festkörpers auf atomarer Ebene beeinflussen. So stellte sich einst Richard P. Feynman 1959 in seiner wegweisenden Vorlesung „There is plenty of room at the bottom“ [Fey60] die Fragen: „Was könnten wir mit Schichtstrukturen bestehend aus genau den richtigen Schichten tun? Was wären die Eigenschaften dieser Materialien, wenn wir die Atome wirklich so anordnen könnten, wie wir es wollten?“ Feynman stellte sich wohl eine Zukunft vor, in der Materialien auf atomaren Längenskalen beliebig aufeinandergeschichtet werden können. Diese Vision ist im Jahr 2004 der Realität deutlich näher gerückt, als Andre Geim und Konstantin Novoselov erstmals einen zweidimensionalen Festkörper – Graphen – isolieren konnten [Nov04]. Bei Graphen handelt es sich um eine einzelne Lage von wabenförmig angeordneten Kohlenstoffatomen. Bahnbrechend ist nicht nur die Entdeckung zweidimensionaler (2D) Kristallstrukturen, auch die damit verbundene Änderung der elektronischen Eigenschaften ist bemerkenswert. So können sich Ladungsträger in Graphen wie masselose Teilchen verhalten, wodurch relativistische Phänomene, die sonst nur in Teilchenbeschleunigern auftreten, nun auch in Festkörpern studiert werden können. Aufgrund der fundamentalen Aspekte dieser Entdeckung wurde die Arbeit von Andre Geim und Konstantin Novoselov 2010 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet. Beginnend mit der Entdeckung von Graphen, sowie die damit einhergehende intensive Forschung an Van-der-Waals-Schichtstrukturen, erschloss sich das vielseitigste und populärste Themengebiet der

Festkörperphysik des letzten Jahrzehnts [All10, Nov12, Aki19].

Mittlerweile liegen die Hauptschwerpunkte auf den Anwendungsmöglichkeiten von Graphen [Bon10, Nov12, Gho19] und der Erforschung alternativer Van-der-Waals-Materialien, wie beispielsweise Übergangsmetall-Dichalkogeniden (englisch: transition metal dichalcogenides, TMDCs). Denn Graphen hat einen entscheidenden Nachteil: Es besitzt im Gegensatz zu den meisten TMDCs keine Bandlücke. Dies erschwert die Herstellung elektronischer und optoelektronischer Bauelemente erheblich. In ihrer Volumenform setzen sich TMDCs, ähnlich wie Graphit, aus einzelnen Van-der-Waals-gebundenen Monolagen zusammen, wobei die Atome innerhalb einer Monolage kovalent gebunden sind. Die Bindungen zwischen den Atomen einer Monolage sind also deutlich stärker als die Interlagenbindung. Diese Anisotropie ermöglicht es, atomar dünne Schichten mittels mechanischer Exfoliation herzustellen. Zudem finden sich innerhalb der Materialklasse der TMDCs sowohl Isolatoren (HfS_2) als auch Halbleiter (WS_2 , WSe_2), Metalle (TiS_2) und Supraleiter (NbTe_2). All diese Materialien können auf atomare Längenskalen ausgedünnt und mittels Van-der-Waals-Bindungen beliebig kombiniert werden. Durch gezieltes Aufeinanderstapeln unterschiedlicher atomar dünner Schichten erhält man schließlich ein künstliches Material, welches neue, einzigartige Eigenschaften aufweist, die mit konventionellen Herstellungsmethoden und Materialien unerreichbar sind [Gei13, Hun13, Liu16, Nov16]. Dies kommt der Vision von Richard Feynman bereits sehr nahe.

In Van-der-Waals-Schichtstrukturen spielen Coulomb-Korrelationen eine tragende Rolle. Wird beispielsweise eine Monolage des Halbleiters WSe_2 optisch angeregt, so verlässt ein Elektron seinen ursprünglichen Platz in der Bandstruktur und eine positiv geladene Fehlstelle, ein Loch, bleibt zurück. Dieses Elektron-Loch-Paar (e - h -Paar) bildet aufgrund der Zweidimensionalität und der Coulomb-Anziehung ein stark korreliertes Quasiteilchen, das sogenannte Exziton. Abhängig vom Material können Exzitonen analog zum Wasserstoffatom beschrieben werden. Ihre interne Struktur weist also diskrete Energieniveaus auf, welche spektroskopisch analysiert werden können. Exzitonen besitzen in TMDC-Monolagen - im Gegensatz zu konventionellen Halbleitern - außergewöhnlich hohe Bindungsenergien im Bereich von 500 meV, weshalb sie bei Raumtemperatur beobachtbar sind [Uge14, Che14, Zhu15a, Poe15] und die optischen Eigenschaften des Halbleiters dominieren. So absorbiert eine atomar dünne Schicht eines TMDCs 15-20% des einfallenden Lichts [Wur17]

aufgrund der starken Licht-Materie-Wechselwirkung der Exzitonen. Diese Eigenschaften prädestinieren TMDCs für optoelektronische Anwendungen.

Aufgrund der Zweidimensionalität von TMDC-Monolagen erstrecken sich die elektrischen Feldlinien, die die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Löchern vermitteln, über die Monolage hinaus. Deshalb reagieren die exzitonenischen Korrelationen äußerst empfindlich auf ihre direkte Umgebung. Analog sind elektronische Korrelationen über mehrere Van-der-Waals-gebundene Monolagen miteinander verknüpft. So können in TMDC-Heterostrukturen räumlich indirekte Exzitonen [Hon14, Gon14, Zhu15b], sogenannte Interlagenexzitonen, generiert werden, wobei sich Elektron und Loch in benachbarten Monolagen aufhalten [Hon14, Riv15, Ju17, Nag17b, Aro17, Jin18b, Mer19a]. Aufgrund der räumlichen Trennung von Elektron und Loch besitzen Interlagenexzitonen eine sehr hohe Lebensdauer und damit großes Potential im Bereich der Optoelektronik [Ros17, Unu18] und Valleytronik [Riv15, Bar17, Jin18a]. Neben ihrer Langlebigkeit und ihrer hohen Bindungsenergie weisen Interlagenexzitonen ein permanentes Dipolmoment auf, woraus eine repulsive Wechselwirkung räumlich indirekter e - h -Paare resultiert, die die Bildung von Exzitonkomplexen verhindert. Dies impliziert die Möglichkeit ein exzitonenisches Bose-Einstein-Kondensat in Van-der-Waals-Heterostrukturen zu bilden [Loz76, Su08]. Dieser makroskopische Quantenzustand wurde bisher nur in wenigen Festkörpersystemen beobachtet [But04, Hig12, Kla10], wie beispielsweise in Quantentrögen eingeschlossen in einem Mikroresonator [Kas06, Mén14]. Das resultierende degenerierte Bose-Gas würde eine verschwindende Viskosität aufweisen [Su08, Fog14], auch Superfluidität genannt. Zudem könnte ein Kondensat von Interlagenexzitonen in einen supraleitenden Zustand übergehen [Loz76, Wan19].

Darüber hinaus bieten Van-der-Waals-Materialien einen neuartigen Freiheitsgrad, der für einen Paradigmenwechsel in der Festkörperphysik sorgte: der Stapelwinkel benachbarter Lagen. Aufgrund der schwachen Van-der-Waals-Bindung zwischen den Lagen ist die Gitterfehlانpassung unterschiedlicher Materialien vernachlässigbar. Werden also Monolagen mit leicht unterschiedlichen Gitterperioden in Kontakt gebracht, entsteht eine neue Periodizität in der atomaren Struktur in Form eines Moiré-Musters. Dieses erzeugt ein zusätzliches in der Ebene liegendes periodisches Potential, das Moiré-Übergitter, welches die korrelierten Zustände von Elektronen und Löchern renormiert und unter anderem die Herstellung von Quantenpunkt-

Gittern ermöglicht [Yu17, Tra19, Jin19b]. Die Periodizität des Moiré-Übergitters kann dabei durch den Stapelwinkel gezielt eingestellt werden. Dieses Konzept gilt gleichermaßen für Schichtstrukturen bestehend aus zwei gleichartigen Monolagen und lieferte bereits spektakuläre Resultate. Werden zwei Graphenlagen präzise unter einem kleinen Winkel – dem „*magic angle*“ – gestapelt, entstehen starke elektronische Korrelationen, die denen in Kupraten ähneln. Das Halbmetall Graphen verwandelt sich abhängig von der Ladungsträgerdichte in einen Mott-Isolator oder Supraleiter [Cao18b, Cao18a]. Angetrieben von dieser Entdeckung wurden topologische, Mott-isolierende und supraleitende Phasen von TMDC-Bilagen untersucht [Wu18a, Wu19, Wan20, Tan20]. Elektronische Korrelationen, die mit atomarer Präzision maßgeschneidert werden, verleihen den zugrundeliegenden Materialien also völlig neue Eigenschaften. Hierfür bieten Van-der-Waals-Materialien eine ideale experimentelle Plattform.

Die Interbandspektroskopie hat sich aufgrund der ungewöhnlich starken Licht-Materie-Wechselwirkung von Exzitonen in TMDC-Monolagen als vielseitige und effektive Methode zur Untersuchung der physikalischen Eigenschaften von atomar dünnen TMDCs erwiesen [Spl10, Uge14, Che14, Zhu15a, Mak16, Ple16, Nag17a, Scu18, Bac18, Wil18]. Hierbei wird die Änderung analysiert, die bei der Absorption/Emission eines Photons durch die Erzeugung/Vernichtung eines Exzitons auftritt. Die Impulserhaltung limitiert jedoch den Anteil optisch zugänglicher Exzitonen auf jene mit verschwindend geringem Schwerpunktsimpuls, wodurch ein Großteil aller e - h -Paare im Verborgenen liegt [Poe15, Ber16]. Die Untersuchung von Van-der-Waals-Heterostrukturen mittels Interbandspektroskopie hat ebenfalls wichtige Erkenntnisse zu Interlagenexzitonen geliefert [Hon14, Riv15, Che16, Jin18b]. Da Elektron und Loch in unterschiedlichen Lagen lokalisiert sind weisen Interlagenexzitonen nur sehr schwache Interbandübergänge auf [Hon14]. Zudem hängt der Schwerpunktsimpuls des Interlagenexzitons von der Gitterfehlانpassung und dem Stapelwinkel der benachbarten Lagen ab [vdZ14, Kun18, Ale19], wodurch optische Übergänge nur für einen Bruchteil der Exzitonenpopulation möglich sind. Um die Struktur und Dynamik von Exzitonen direkt zu beobachten, ist es also notwendig an einen internen Parameter dieser Quasiteilchen zu koppeln und sie somit in ihrer Gesamtheit zu analysieren. Da Methoden basierend auf Interbandübergängen in dieser Hinsicht limitiert sind, bedarf es eines alternativen Ansatzes.

Diese Arbeit schafft nun einen direkten ultraschnellen Zugang zu exzitonischen Korrelationen in Van-der-Waals-Schichtstrukturen. Die folgenden Absätze fassen den Inhalt und den Aufbau der Arbeit zusammen, beginnend mit den grundlegenden Eigenschaften von TMDCs und Exzitonen (siehe Kapitel 2).

Die wasserstoffähnliche energetische Struktur von Exzitonen kann spektroskopisch mit Hilfe von mittelinfraroten (MIR) Lichtimpulsen aufgelöst werden. Dabei wird unmittelbar an einen internen Freiheitsgrad dieser Quasiteilchen, den $1s$ - $2p$ -Übergang, gekoppelt. Diese Methode erlaubt es, die interne Struktur und ultraschnelle Dynamik von Exzitonen in atomar dünnen Schichten direkt zu beobachten. Zu diesem Zweck generiert ein ultrakurzer nahinfraroter (NIR) Lichtimpuls in einer TMDC-Monolage Exzitonen. Darauf folgend tastet ein phasenstarrer ultrabreitbandiger MIR-Impuls diesen Nichtgleichgewichtszustand ab, wobei Coulomb-Korrelationen dem elektrischen Feld des MIR-Lichtimpulses charakteristische Änderungen aufprägen. Diese werden mittels elektro-optischen Abtastens (englisch: *electro-optic sampling*, EOS) vollständig bezüglich ihrer Phase und Amplitude aufgelöst und verschaffen damit Zugang zur komplexwertigen dielektrischen Antwortfunktion, welche die gesamte Information des exzitonischen Systems enthält (siehe Kapitel 3).

Auf diese Weise werden mehrere fundamentale Erkenntnisse zu elektronischen Korrelationen in TMDC-Schichtstrukturen gewonnen. So wird die Bindungsenergie von Interlagenexzitonen in WSe_2/WS_2 -Heterobilagen anhand ihrer intraexzitonischen $1s$ - $2p$ -Resonanz bestimmt. Darüber hinaus kann die Umwandlung eines räumlich direkten Exzitonengases in Interlagenexzitonen unmittelbar beobachtet werden, wobei keine intermediäre Plasmaphase auftritt. Zudem koexistieren abhängig vom Stapelwinkel räumlich direkte und indirekte Exzitonspezies auf Pikosekunden-Skalen und weisen Anzeichen eines Quanteneinschlusses in einem Moiré-Potential auf (siehe Kapitel 4).

Um den Einfluss des Stapelwinkels auf die exzitonischen Korrelationen zu isolieren, wird dieselbe Methodik auf verdrehte WSe_2 -Homobilagen angewendet. Dies ermöglicht es die Formation von Hybridexzitonen zu beobachten, eine Spezies, die sowohl Inter- also auch Intralagencharakter aufweist. Allein durch den Stapelwinkel lässt sich die Bindungsenergie der Hybridexzitonen verdoppeln und ihre Lebenszeit mehr als verzehnfachen. Ferner kann die Exziton-Exziton-Wechselwirkung in diesem System gezielt durch die Anregungsdichte angepasst werden (siehe Kapitel 5).

Doch Coulomb-Korrelationen sorgen nicht nur für Interlagenhybridisierung von Exzitonen in gleichartigen TMDC-Monolagen, sie sind auch in der Lage, neuartige Quasiteilchen zu formen. In TMDC/Gips-Heterostrukturen koppeln polare Gitterschwingungen eines $\text{CaSO}_4 - 2\text{H}_2\text{O}$ -Kristalls (Gips) an den Lyman-artigen $1s-2p$ -Übergang von Exzitonen einer benachbarten TMDC-Schicht. Dabei entsteht ein neues emergentes Quasiteilchen, das Lyman-Polaron. Die dichteinduzierte Kontrolle der Vielteilchen-Wechselwirkung ermöglicht das Durchstimmen der exzitonschen Resonanz gegenüber den Vibrationsmoden von Gips, wobei ein markantes Antikreuzungsverhalten (englisch: *avoided crossing*) und eine Serie von Lyman-Polaron-Resonanzen beobachtet wird. Die Charakteristika der Lyman-Polaron-Zustände hängen dabei empfindlich von der Vielteilchen-Wechselwirkung und von der räumlichen Struktur der Exzitonen ab und können durch die Zusammensetzung der TMDC-Schichtstruktur maßgeschneidert werden (siehe Kapitel 6).

Neben den Untersuchungen zu Coulomb-Korrelationen in Van-der-Waals-Heterostrukturen erfolgt eine Weiterentwicklung der experimentellen Methoden. So können mittels kohärenter Impulssynthese phasenstarre Subzyklen-Wellenformen im MIR-Spektralbereich generiert werden. Anstatt die Frequenzkonversion der NIR-Laserimpulse in nur einem nichtlinear-optischen Kristall durchzuführen, werden die MIR-Impulse parallel in unterschiedlichen Kristallen generiert und kohärent überlagert. Hieraus resultieren ultrakurze Multi-THz-Impulse mit oktavüberspannender Bandbreite und striktem Subzyklen-Charakter. Durch Variieren des zeitlichen Überlapps der parallel generierten MIR-Impulse lässt sich die Subzyklen-Wellenform des elektrischen Feldes des synthetisierten Impulses präzise anpassen. Derartige Lichtimpulse finden direkte Anwendung in der nichtlinearen Optik, der ultraschnellen Multi-THz-Spektroskopie oder als Treiberfeld für Lichtwellenelektronik (siehe Kapitel 7).

Abschließend wird neben der Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse ein kurzer Ausblick auf weiterführende Experimente gegeben. So könnte die ultraschnelle NIR-Anrege-MIR-Abtast-Spektroskopie noch unbekannte elektronische Korrelationen in einer Vielzahl neuer Materialien und Materialkombinationen zu Tage fördern (siehe Kapitel 8).

Exzitonen in Übergangsmetall-Dichalkogeniden

Zu Beginn sollen einige grundlegende physikalische Eigenschaften und Zusammenhänge erläutert werden, die essentiell für die Diskussion der Ergebnisse dieser Arbeit sind. Besonderes Augenmerk gilt dabei den physikalischen Phänomenen, die mit einer Reduktion der Kristalldicke auf wenige Atomlagen einhergehen. Diese beflügeln die Forschung seit Jahrzehnten [Gei07, Nov16] und bestimmen maßgeblich die elementaren elektronischen Anregungen in atomar dünnen Schichten. So wird beispielsweise die Coulomb-Wechselwirkung zwischen geladenen Teilchen in zwei Dimensionen verstärkt, wodurch e - h -Paaren selbst bei Raumtemperatur gebundene Zustände, die sogenannten Exzitonen, bilden. Exzitonen stehen beispielhaft für das Konzept der Quasiteilchen, welches eine tragende Rolle in der Beschreibung der Festkörperphysik spielt. Dementsprechend erfolgt eine theoretische Beschreibung von Exzitonen in Halbleitern, wobei insbesondere auf den Einfluss der reduzierten Dimension im Fall atomar dünner TMDCs eingegangen wird.

2.1. Übergangsmetall-Dichalkogenide: Kristall- und Bandstruktur

Im Folgenden werden die kristallographischen und elektronischen Eigenschaften der Materialklasse der Übergangsmetall-Dichalkogenide am Beispiel von WSe₂ diskutiert, welches die Basis aller in dieser Arbeit untersuchten Probenstrukturen darstellt.

Kristallstruktur

Charakteristisch für die Materialklasse der TMDCs ist ihre schichtförmige Kristallstruktur, die sich in einzelne Monolagen unterteilt. Diese genügen der chemischen Strukturformel MX₂, wobei M ein Übergangsmetall wie etwa Wolfram (W), Molybdän (Mo) oder Rhenium (Re) und X ein Chalkogenid wie Schwefel (S), Selen (Se) oder Tellur (Te) symbolisiert. Jede MX₂-Monolage besteht wiederum aus drei Atomlagen der Abfolge X-M-X, die jeweils unter kovalenter Bindung zweidimensionale hexagonale Gitter formen (Abb. 2.1a). Die W-Se-Bindungslänge beträgt 2,53 Å, der Abstand zwischen den Selenatomen einer Ebene 3,34 Å [Sch87]. Dabei ist die Übergangsmetallschicht gegenüber der oberen und unteren Chalkogenschicht um 60° gedreht und das M-Atom wird jeweils von drei X-Atomen umgeben womit eine trigonal prismatische Anordnung der Atome innerhalb der Einheitszelle des Kristalls entsteht (Abb. 2.1b). Im Gegensatz dazu herrschen zwischen den Monolagen nur schwache Van-der-Waals-Bindungen. Die Anisotropie der Bindungsstärke in senkrechter und lateraler Richtung erlaubt die Herstellung großflächiger und atomar dünner Schichten mittels mechanischer Exfoliation (siehe Kapitel 4.1). Abhängig von der relativen Ausrichtung benachbarter Monolagen kann zwischen zwei unterschiedlichen Kristallpolytypen hexagonaler (2H) oder rhomboedrischer (3R) Symmetrie unterschieden werden (Abb. 2.1c). Für beide Kristallkonfigurationen liegen die Übergangsmetallatome und die Chalkogenatome der benachbarten Monolagenschicht entlang einer vertikalen Achse und unterscheiden sich durch eine relative 60°-Drehung um eben diese Achse. Damit liegt die Einheitszelle entweder in hexagonaler (2H-WSe₂) oder rhomboedrischer (3R-WSe₂) Symmetrie vor und gehört der D_{6h}^4 beziehungsweise C_{3v}^5 Punktgruppe an [Wil69]. Die Stapelfolge der Atome der verschiedenen Kristall-

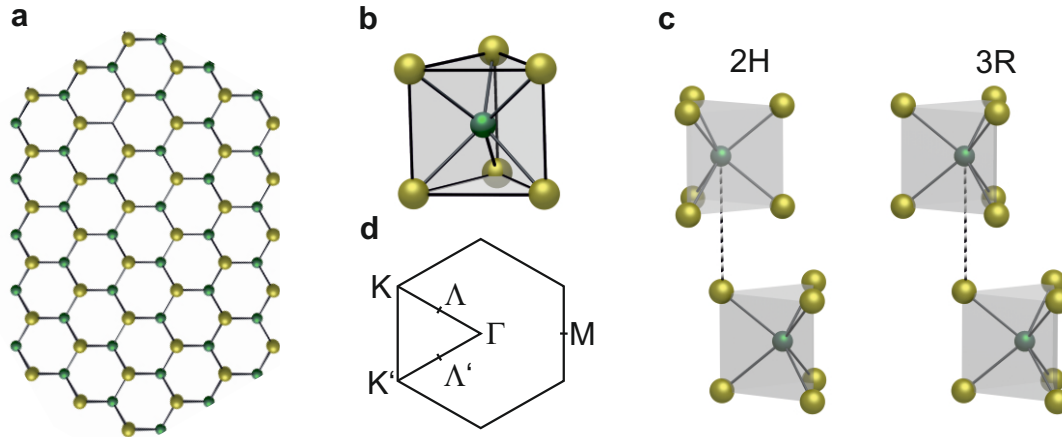


Abbildung 2.1. | **a**, Hexagonale Wabenstruktur eines TMDCs. Die gelben Kugeln repräsentieren Chalkogenatome, während die dunkelgrünen Kugeln Übergangsmetallatome kennzeichnen. **b**, Trigonal-prismatische Einheitszelle eines TMDCs. **c**, Kristallorientierung der 2H-Stapelfolge mit einem relativen Stapelwinkel von $\theta = 60^\circ$ und der 3R-Stapelfolge mit $\theta = 0^\circ$. **d**, Erste Brillouinzone des hexagonalen Gitters einer TMDC-Monolage mit den zugehörigen Hochsymmetriepunkten.

Polytypen hat ebenfalls Einfluss auf die Interlagen-Wechselwirkung. So ändern sich trotz der Anisotropie der Bindungskräfte die strukturellen und elektronischen Eigenschaften von TMDC-Kristallen abhängig von der relativen Ausrichtung und der Anzahl benachbarter Schichten aufgrund des Überlapps ihrer Elektronenorbitale [Pet01, Sah13, Yeh15]. Des Weiteren bestimmt die Schichtanzahl die Inversionssymmetrie des Kristalls. Während für eine gerade Anzahl an Monolagen ein Inversionsszentrum innerhalb der Van-der-Waals-Lücke existiert, ist die Inversionssymmetrie für ungerade Schichtanzahlen inhärent gebrochen, was eine nicht verschwindende optische Suszeptibilität zweiter Ordnung zur Folge hat. Dies ermöglicht die Generation der zweiten Harmonischen (englisch: *second harmonic generation*, SHG) einer einfallenden Lichtwelle, anhand derer die Orientierung des Kristalls entlang seiner ausgezeichneten Hochsymmetrierichtungen, der sogenannten *zigzag*- (Abb. 2.1a, vertikal) und *armchair*-Richtung (horizontal), bestimmt werden kann [Mal13, Li13].

Elektronische Bandstruktur

Obwohl die Entdeckung des Graphens im Jahr 2004 [Nov04] die Festkörperphysik revolutionierte, hat Graphen einen entscheidenden Nachteil bezüglich seiner Anwen-

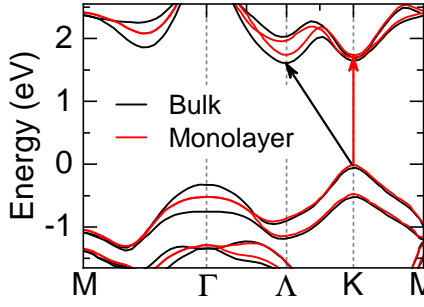


Abbildung 2.2 | Elektronische Bandstruktur einer WSe₂-Monolage und eines WSe₂-Volumenkristalls entlang der M-Γ-Λ-K-M-Linie. Der rote/schwarze Pfeil kennzeichnet den direkten/indirekten Interbandübergang der Monolage respektive des Volumenkristalls. Die Bandstrukturen wurden entnommen aus [Sah13].

dung im Bereich der Elektronik und Optoelektronik: Es besitzt keine Bandlücke. Im Zuge intensiver Forschungen an weiteren potenziell zweidimensionalen Materialien wurden unter anderem Berechnungen zur Bandstruktur von TMDCs angestellt. Diese führten zur Vorhersage eines Übergangs von einem indirekten zu einem direkten Halbleiter im Grenzfall einer Monolage [Leb09], welcher durch Photolumineszenzexperimente bestätigt wurde [Spl10].

Abbildung 2.1d zeigt die Brillouinzone einer WSe₂-Monolage, welche die hexagonale Symmetrie des Realraumgitters widerspiegelt. In ihrem Zentrum befindet sich der Γ -Punkt. In den Ecken des Hexagons liegen die K- und K'-Punkte, auf deren Verbindungslinien mittig die M-Punkte liegen. Die Verbindungslinien zwischen dem Γ - und K-/K'-Punkt beinhalten zudem den Λ -Punkt. In Abbildung 2.2 ist die zugehörige Bandstruktur einer WSe₂-Monolage (rote Kurven) dargestellt, die eine direkte Bandlücke (roter Pfeil) am K-/K'-Punkt aufweist. Demgegenüber besitzt der WSe₂-Volumenkristall (schwarze Kurven) eine indirekte Bandlücke zwischen dem K-/K'-Punkt im Valenzband und dem Λ/Λ' -Punkt im Leitungsband (schwarzer Pfeil). Der Grund für den Übergang von einem indirekten zu einem direkten Halbleiter lässt sich wie folgt verstehen: Die elektronischen Zustände am Γ -Punkt sind zum Teil aus p_z -Orbitalen der Selenatome aufgebaut, welche aus der Monolagenebene herausragen und so maßgeblich zur Interlagenkopplung beitragen. Im Fall einer Monolage entfällt die Wechselwirkung mit benachbarten Lagen, was zu einer energetischen Absenkung der Zustände am Γ -Punkt relativ zum K-Punkt führt [Wan12].

Zudem sind aufgrund des fehlenden Inversionszentrums alle Bänder durch die intrinsische Spin-Bahn-Kopplung energetisch aufgespalten, ausgenommen der unter Zeitumkehr invarianten Punkte M und Γ . Die Stärke der Spin-Bahn-Aufspaltung ist wiederum eine direkte Folge der orbitalen Zusammensetzung der elektronischen

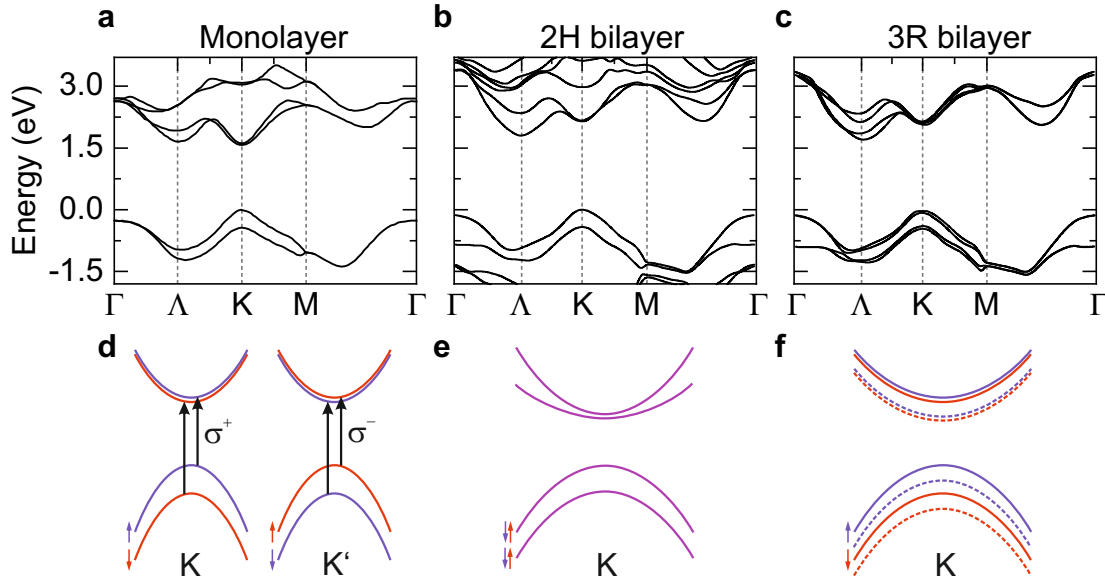


Abbildung 2.3. | **a, b, c**, Bandstruktur einer WSe₂-Monolage (**a**), einer 2H-WSe₂-Bilage (**b**) und einer 3R-WSe₂-Bilage (**c**) entlang der Γ - Λ -K-M- Γ -Linie für eine jeweils ausgewählte Anzahl von Bändern. **d, e, f**, Schematische Darstellung der Bandstruktur aus **a-c**, an ausgewählten Hochsymmetriepunkten unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung, Inversionssymmetrie und Interlagenkopplung. Rote/blau Kurven entsprechen rein Spin-down/up polarisierten Bändern, welche talselektive Anregung mit links/rechts-zirkular polarisiertem (σ^+ / σ^-) Licht ermöglichen. Lila Bänder sind nicht Spin-polarisiert. Durchgezogene und gestrichelte Linien repräsentieren die Bänder der oberen und unteren Monolage im Fall einer 3R-Bilage. Die Bandstrukturen wurden entnommen aus [Kor15] (**a**) und [He14] (**b, c**)

Zustände und nimmt mit steigendem Gewicht der Wolfram-($d_{x^2+y^2} + d_{xy}$)-Orbitale zu [Zhu11]. Abbildung 2.3d zeigt schematisch die Valenz- und Leitungsbandaufspaltung am K- und K'-Punkt. Dabei sind Spin-up-Bänder (\uparrow) und Spin-down-Bänder (\downarrow) des Valenzbandes um die Energie $\Delta_{\text{VB}} = 466$ meV voneinander getrennt [Liu13]. Die Spin-Aufspaltung des Leitungsbandes mit $\Delta_{\text{CB}} = 36$ meV ist vergleichsweise gering, da es sich hauptsächlich aus Wolfram-(d_{z^2})-Orbitalen mit verschwindender Spin-Bahn-Kopplung zusammensetzt. Neben den K-Punkten sind auch die Λ -Punkte von Interesse. Das dort auftretende lokale Leitungsbandminimum liegt nahe des K-Punkt-Minimums und spielt eine wichtige Rolle in Relaxations- und Streuprozessen [Ber16, Wal17, Sel16, Mal18, Ber18]. Wie auch am K-Punkt tritt eine Spin-

aufspaltung auf, welche aufgrund des höheren Anteils an Wolfram- $(d_{x^2+y^2} + d_{xy})$ -Orbitalen stärker ausfällt. An den Γ - und M-Punkten der Brillouinzone treten Van-Hove-Singularitäten der optischen Zustandsdichte auf, die zum Beispiel zu einer verstärkten Absorption von Licht führen [Kor15]. Diese liegen allerdings im Bereich oberhalb von 2,5 eV und somit außerhalb der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Anregungsenergien.

Wie zuvor erläutert, existieren WSe₂-Kristalle als 2H- oder 3R-Polytyp (Abb. 2.1c), wobei drastische Unterschiede in der elektronischen Bandstruktur auftreten. Der Übergang von einer Monolage (Abb. 2.3a) zu einer 2H- oder 3R-Bilage (Abb. 2.3b,c) führt zur Wiederherstellung der indirekten Bandlücke, da die Zustände am Λ -Punkt zum Teil aus p_z -Orbitalen des Selen aufgebaut sind und die relative Energiedifferenz zwischen dem Λ - und K-Punkt somit empfindlich von den benachbarten Schichten abhängt. Je nach Stapelfolge (2H oder 3R) unterscheiden sich die Bandstrukturen der Bilagen jedoch deutlich voneinander. Betrachtet man die obersten/untersten Bänder des Valenz-/Leitungsbandes, erfolgt analog zum Monolagenfall eine Aufspaltung der nicht inversionssymmetrischen Bänder aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung [Kor18]. Es gibt jedoch zwei entscheidende Unterschiede zur Monolage: Erstens ist für die 2H-Stapelfolge die Inversionssymmetrie des Kristalls wieder hergestellt, das heißt es liegen keine spinpolarisierten Bänder vor. Die dargestellten Bänder sind jeweils energetisch entartete Überlagerungen des Spin-up- und Spin-down-Bandes der oberen und unteren Monolage (siehe Abb. 2.3e). Zweitens führen Tunnelprozesse zwischen den Lagen zur Hybridisierung der Bänder. Besonders ausgeprägt ist die Hybridisierung für Zustände, die sich aus Selenorbitalen zusammensetzen, da diese in direktem Kontakt zur benachbarten Lage stehen. Daraus resultiert eine zusätzliche energetische Aufspaltung der Bänder, ähnlich der Hybridisierung von Molekülorbitalen, die besonders am Γ - und Λ -Punkt deutlich zu sehen ist [Liu15, Kor18]. Hierbei ist zu beachten, dass Interlagentunnelprozesse nur zwischen Zuständen des selben Spins stattfinden, das heißt ein Elektron, welches sich beispielsweise am Λ -Punkt befindet, muss die Spin-Bahn-Wechselwirkungsenergie überwinden, um zum Λ' -Punkt der benachbarte Monolage zu gelangen. Ein anderes Szenario zeichnet sich im Fall einer 3R-Bilage ab. Während das fehlende Inversionszentrum zur Spinpolarisation führt, hebt die unterschiedliche chemische Umgebung (siehe Abb. 2.1c) der Wolframatome die Energieentartung der Bänder auf [Kor15].

Aufgrund der relativen Rotation beider Lagen um 60° befindet sich unterhalb des Wolframatoms der oberen Monolage das Selenatom der unteren, wohingegen das Wolframatom der unteren Schicht zwischen den Selenatomen der oberen Monolage sitzt. Analog zur 2H-Bilage tritt auch hier eine Hybridisierung der elektronischen Zustände ein. Abbildung 2.3f zeigt die spinpolarisierten Bänder der oberen/unteren (durchgezogene/gestrichelte Linie) Monolage am K-Punkt. Diese sind für das Leitungsband der jeweiligen Schicht nahezu entartet. Die starke Spin-Bahn-Wechselwirkung der Valenzbänder sorgt jedoch für eine alternierende Abfolge des Spin- und Lagenfreiheitsgrades. Eine ähnliche Situation herrscht am Λ -Punkt des Leitungsbandes vor. Hier nähern sich die Bänder unterschiedlicher Lagen mit gleichgerichteten Spins an, was zu verstärktem Interlagentunneln führt. Daraus resultiert eine stapelwinkelabhängige Interlagenkopplung, die entscheidenden Einfluss auf die Coulomb-Korrelation atomar dünner Schichten nimmt und in Kapitel 5 als ein Kernpunkt dieser Arbeit diskutiert wird.

Durch die starke Spin-Bahn-Aufspaltung an der direkten Bandlücke der K/K'-Punkte muss zwischen zwei Arten von optischen Interbandanregungen unterschieden werden: den A-Exzitonen, die durch Übergänge aus dem oberen Valenzband in das obere Leitungsband (Abb. 2.3d, blaue Kurven) entstehen und den B-Exzitonen, die durch Übergänge aus dem unteren Valenzband in das untere Leitungsband (Abb. 2.3d, rote Kurven) entstehen [He14]. Da die K- und K'-Punkte über die Zeitumkehrsymmetrie verbunden sind, ist die Polarisation beider Bänder entgegengesetzt, was zu einer Kopplung des Spin- und Talfreiheitsgrades führt. Dies ermöglicht es mit rechts/links zirkular polarisiertem Licht selektiv A-Exzitonen (B-Exzitonen bei höherer Anregungsenergie) am K/K'-Punkt zu injizieren. Aus der Kopplung der Helizität des einfallenden Lichtes und des Kristallimpulses resultieren zahlreiche physikalische Phänomene, die durch den Begriff *Valleytronics* zusammengefasst werden [Sch16]. Im Fall einer 3R-Bilage erfolgt die optische Anregung an den K/K'-Punkten analog zur Monolage. Demgegenüber ist eine talselektive optische Anregung in 2H-Bilagen auf Grund der Spinentartung der Bänder nicht mehr möglich.

2.2. Exzitonen in atomar dünnen Schichtkristallen

Die Bandstruktur ist essentiell, um die elektronischen Eigenschaften von Übergangsmetall-Dichalkogeniden zu verstehen. Dichtefunktionaltheorie-basierte Berechnungen leisten dabei einen unverzichtbaren Beitrag. Es besteht jedoch eine Diskrepanz zwischen der theoretisch berechneten und den experimentellen, anhand der Photolumineszenzemission ermittelten, Werten der Bandlückenenergie. Grund hierfür sind besonders starke Coulomb-Korrelationen in atomar dünnen Schichten, die jedoch nur unter großem numerischen Aufwand exakt berechnet werden können. Die Photolumineszenz ist die Folge elementarer elektronischer Anregungen des Festkörpers. Wird beispielsweise ein Elektron aus dem Valenzband durch Absorption eines Photons in das Leitungsband angehoben, bleibt eine Elektronenfehlstelle – das Loch – im Valenzband zurück. Durch attraktive Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch entsteht ein neues Quasiteilchen, das Exziton. Die Photolumineszenz entspricht dabei der strahlenden Rekombination von Elektron und Loch.

Dieser Abschnitt befasst sich mit den elektronischen Anregungen in WSe₂-Monolagen, wobei sich deren theoretische Beschreibung an [Koh57], [Ihn10] und [Mad72] orientiert. Ausgangspunkt ist der Festkörper-Hamiltonoperator in der Hartree-Fock-Näherung:

$$H = \underbrace{\sum_{\mathbf{k}} \frac{p_{\mathbf{k}}^2}{2m} + \sum_{\mathbf{k}} \sum_i V_I(\mathbf{r}_{\mathbf{k}} - \mathbf{R}_i)}_{H_0} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_C(|\mathbf{r}_{\mathbf{k}} - \mathbf{r}_{\mathbf{k}'}|) \quad (2.1)$$

In dieser Näherung werden neben der kinetischen Energie der Elektronen mit dem Impuls \mathbf{k} und ihrer Wechselwirkung mit den am Ort \mathbf{R}_i ruhenden Kristallionen V_I auch Coulomb-Korrelationen V_C berücksichtigt, wobei die ersten beiden Summanden dem Hamiltonoperator des ungestörten Kristallgitters H_0 entsprechen. Die zugehörige Lösung der Schrödingergleichung liefert die Blochfunktionen $\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ und die Dispersionsrelation $E_n(\mathbf{k})$ des n -ten elektronischen Bands. Neben der elektronischen Bandstruktur soll nun die Coulomb-Wechselwirkung zwischen einem Elektron und einem Loch mit dem Impuls \mathbf{k} und \mathbf{k}' in Form eines Störpotentials U betrachtet werden. Dies erscheint zweckmäßig, da die Bindungsenergie von Exzitonen in WSe₂ deutlich kleiner als die Bandlücke des Halbleiters ist. Zunächst

werden die Wellenfunktionen in der Basis der Blochfunktionen entwickelt [Ihn10]

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{n,\mathbf{k}} A_n(\mathbf{k}) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.2)$$

Durch Einsetzen in die Schrödingergleichung, sowie Multiplikation mit $\psi_{n'\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r})$ und Integration über \mathbf{r} folgt

$$\sum_{n,\mathbf{k}} [(E_n(\mathbf{k}) - E) \delta_{n\mathbf{k},n'\mathbf{k}'} + U_{n\mathbf{k},n'\mathbf{k}'}] A_n(\mathbf{k}) = 0, \quad (2.3)$$

wobei die Orthogonalität der Blochfunktionen ausgenutzt und die Coulomb-Wechselwirkung gemäß $U_{n\mathbf{k},n'\mathbf{k}'} = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} u_{n'\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) U(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{r}}$ dargestellt wurde. Betrachtet man dieses Matrixelement genauer, können die gitterperiodischen Funktionen als Fourierreihe mit dem reziproken Gittervektor \mathbf{K} ausgedrückt werden: [Koh57]

$$u_{n'\mathbf{k}'}^* u_{n\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{K}} C_{n\mathbf{k}}^{n'\mathbf{k}'}(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}}. \quad (2.4)$$

Das Volumenintegral innerhalb von $U_{n\mathbf{k},n'\mathbf{k}'}$ ist nur für $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$ von Null verschieden, damit gilt für das Wechselwirkungsmatrixelement [Ihn10]

$$U_{n\mathbf{k},n'\mathbf{k}'} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{K}} U(\mathbf{K} + \mathbf{k}' - \mathbf{k}) C_{n\mathbf{k}}^{n'\mathbf{k}'}(\mathbf{K}). \quad (2.5)$$

Die experimentellen Rahmenbedingung lassen weitere Vereinfachungen zu. Zunächst handelt es sich bei Coulomb-Korrelationen um langreichweitige Wechselwirkungen und $U(\mathbf{r})$ ändert sich nur langsam auf der Skala der Gitterkonstanten von WSe_2 . Gleichmaßen sind die Wellenfunktionen der betrachteten Exzitonen über mehrere Einheitszellen ausgedehnt (Wannier-Exzitonen), folglich sind diese im Impulsraum stark lokalisiert und die Koeffizienten $A_n(\mathbf{k})$ sind nur für kleine Werte von \mathbf{k} signifikant. In der Summe über \mathbf{K} dominieren also Terme mit $\mathbf{K} + \mathbf{k}' - \mathbf{k} = 0$. Infolge der Orthogonalität von $\psi_{n\mathbf{k}}$ liefert die Integration von $u_{n'\mathbf{k}'}^* u_{n\mathbf{k}}$ unter der Bedingung $\mathbf{k} = \mathbf{k}' = 0$ zudem $C_{n0}^{n'0}(\mathbf{K}) = \delta_{nn'}$. Damit lautet das Wechselwirkungsmatrixelement

nun $U_{n\mathbf{k},n'\mathbf{k}'} \approx \frac{1}{V}U(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\delta_{nn'}$ und Gleichung 2.3 vereinfacht sich zu [Ihn10]

$$\sum_{n,\mathbf{k}} [(E_n(\mathbf{k}) - E)\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} + U(\mathbf{k}' - \mathbf{k})] A_n(\mathbf{k}) = 0. \quad (2.6)$$

Unter Berücksichtigung des Bloch-Theorems und der Reichweite der Coulomb-Korrelationen lauten die zugehörigen Wellenfunktionen:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} A_n(\mathbf{k}) u_{n0}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = u_{n0}(\mathbf{r}) A_n(\mathbf{r}), \quad (2.7)$$

hier wurde die Summe über \mathbf{k} als Fourierreihe der Einhüllendenfunktion $A_n(\mathbf{r})$ im Realraum interpretiert. Im Sinne kleiner Werte von \mathbf{k} gilt zudem die effektive Massennäherung. Demnach gilt nahe eines Leitungsbandminimums beziehungsweise Valenzbandmaximums $E_n(\mathbf{k}) = E_{n,0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{e,h}^*}$, wobei $m_{e,h}^*$ die effektive Masse des Elektrons respektive des Lochs ist. Gleichung 2.6 legt schließlich die Fourierkomponenten der Einhüllendenfunktion fest und eine Transformation in den Realraum liefert:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \Delta_e - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \Delta_h + E_v - E_c + U(\mathbf{r}) \right] A(\mathbf{r}) = EA(\mathbf{r}). \quad (2.8)$$

Durch Darstellung dieser Gleichung in Schwerpunkts- $\mathbf{R} = \frac{m_e^* \mathbf{r}_e + m_h^* \mathbf{r}_h}{m_e^* + m_h^*}$ und Relativkoordinaten $\boldsymbol{\rho} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h$ des Exzitons und dem Ansatz $A(\boldsymbol{\rho}) = \phi(\boldsymbol{\rho}) e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}}$ folgt [Mad72]

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\boldsymbol{\rho}} + U(\boldsymbol{\rho}) \right] \phi(\boldsymbol{\rho}) = \left[E - E_G - \frac{\hbar^2 Q^2}{2(m_e^* + m_h^*)} \right] \phi(\boldsymbol{\rho}). \quad (2.9)$$

Hier ist $E_G = E_c - E_v$ die Bandlückenenergie und $\mu = (\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*})^{-1}$ die reduzierte effektive Masse, sowie \mathbf{Q} der Schwerpunktsimpuls des Exzitons.

Experimentelle Untersuchungen [Che14] haben gezeigt, dass die attraktive Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch nicht durch ein Coulomb-Potential $U(\boldsymbol{\rho}) \sim \frac{1}{\rho}$ beschrieben werden kann. Dies ist der Zweidimensionalität der Monolage geschuldet. Die elektrischen Feldlinien verlaufen nur teilweise innerhalb der Schicht mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ_{TMDc} , wodurch die Exzitonen eine räumlich inhomogene

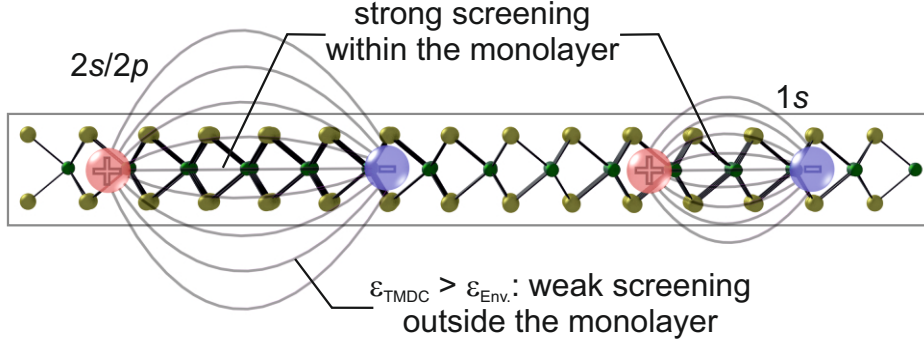


Abbildung 2.4. | Schematische Darstellung der nichtlokalen dielektrischen Abschirmung des $1s$ - und $2s/2p$ -Zustands eines Exzitons in einer TMDC-Monolage. Die effektive Dielektrizitätskonstante (ϵ_{TMDC}) innerhalb der Monolage ist deutlich größer als in ihrer Umgebung ($\epsilon_{\text{env.}}$), dadurch werden räumlich ausgedehnte Zustände ($2s/2p$) schwächer abgeschirmt als Zustände, deren Feldlinien vornehmlich innerhalb der Monolage verlaufen ($1s$).

dielektrische Umgebung wahrnehmen (Abb. 2.4). Das Potential

$$V(\rho) = -\frac{\pi e^2}{2\rho_0} \left[H_0 \left(\frac{\epsilon_s \rho}{2\rho_0} \right) - Y_0 \left(\frac{\epsilon_s \rho}{2\rho_0} \right) \right] \quad (2.10)$$

vermag die nichtlokale dielektrische Abschirmung hinreichend zu beschreiben. Dabei ist ϵ_s die Summe der Dielektrizitätskonstanten der angrenzenden Materialien und ρ_0 die Abschirmlänge. H_0 und Y_0 bezeichnen die Struve- und die Neumann-Funktion nullter Ordnung.

Die Lösung dieser Schrödingergleichung erfolgt analog zu [Poe15]. Da die kinetische Energie der Schwerpunktsbewegung des Exzitons in Gleichung 2.9 bereits separiert wurde und das zweidimensionale Problem rotationsymmetrisch ist, wird die Wellenfunktion in Polarkoordinaten dargestellt $\psi(\boldsymbol{\rho}) = \psi(r, \phi)$ und es gilt:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) + V(r) \right] \psi(r, \phi) = \underbrace{\left(E - E_G - \frac{\hbar^2 Q^2}{2(m_e^* + m_h^*)} \right)}_{\hat{E}} \psi(r, \phi). \quad (2.11)$$

Die Separation des Radial- vom Winkelanteil erfolgt durch den Ansatz $\psi(r, \phi) = R(r) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{il\phi}$ mit der Drehimpulsquantenzahl l . Für den Radialanteil $R(r)$ verbleibt

die Differentialgleichung:

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} R(r) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} R(r) + \left\{ \frac{2\mu}{\hbar^2} [\hat{E} - V(r)] - \frac{l^2}{r^2} \right\} R(r) = 0, \quad (2.12)$$

die mit dem Ansatz $R(r) = r^{-\frac{1}{2}} u(r)$ und dem effektiven Wechselwirkungspotential $V_{\text{eff}}(r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left(l^2 - \frac{1}{4} \right) + V(r)$ in eine eindimensionale Schrödingergleichung überführt werden kann:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_{\text{eff}}(r) \right] u(r) = \hat{E} u(r). \quad (2.13)$$

Diese Gleichung wird Wannier-Gleichung genannt [Hau04]. Entspricht $V(r)$ dem Coulomb-Potential, kann Gleichung 2.13 analytisch gelöst werden. Zur Beschreibung von Exzitonen in TMDC-Monolagen muss jedoch das nichtlokal abgeschirmte Wechselwirkungspotential aus Gleichung 2.10 betrachtet werden. In diesem Fall ist Gleichung 2.13 nur numerisch lösbar. Jedoch lässt sich ohne explizite Berechnung der Schrödingergleichung feststellen, dass die Energieeigenwerte $\hat{E} = E_{n,l}$ ähnlich dem Wasserstoffproblem bezüglich der Quantenzahlen $n = 1, 2, \dots$ und $l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ quantisiert sind, wobei Zustände mit $l = 0$ *s*-artig und jene mit $l = \pm 1$ *p*-artig sind. Im Gegensatz zum Wasserstoffproblem ist die Energieentartung bezüglich der Drehimpulsquantenzahl l aufgehoben und die Gesamtenergie des Exzitons ist gegeben durch:

$$E_X(Q) \doteq E = E_G + \frac{\hbar^2 Q^2}{2(m_e^* + m_h^*)} + E_{n,l}. \quad (2.14)$$

Abbildung 2.5 zeigt die numerisch berechnete Dispersionsrelation im Zweiteilchenbild für die ersten fünf Energieeigenwerte eines Exzitons in einer WSe₂-Monlage auf einem Diamantsubstrat. Die kinetische Energie der Schwerpunktsbewegung äußert sich im parabolischen Verlauf der Dispersionsrelation als Funktion von Q , wobei die Energie der Bandlücke $E_G = 0$ gesetzt wurde. Das Exziton bewegt sich folglich wie ein freies Teilchen durch den Halbleiter. Die Quantisierung ist durch die diskreten Energieabstände der Parabeln zu erkennen. Bemerkenswerterweise liegen die *p*-Zustände energetisch tiefer als die zugehörigen *s*-Zustände glei-

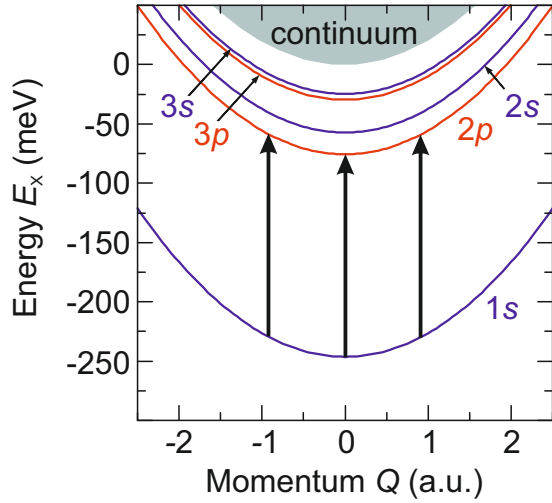


Abbildung 2.5 | Numerisch berechnete Exzitondispersionsrelation als Funktion des Schwerpunktsimpulses Q . Rote Kurven repräsentieren p -artige ($l = 1$) Zustände, hier für $n = 1, 2, 3$. Blaue Kurven repräsentieren s -artige ($l = 0, n = 1, 2, 3$) Zustände, wobei schwarze Pfeile mögliche optische Übergänge zwischen Zuständen unterschiedlicher Parität symbolisieren. Die grüne Fläche stellt Kontinuumszustände dar.

cher Hauptquantenzahl n und rücken für größere n wieder näher zusammen. Dies ist eine Folge der schwächeren dielektrischen Abschirmung der räumlich ausgehnteren p -Zustände. Eine weitere Konsequenz der nichtlokalen dielektrischen Abschirmung ist die vergleichsweise sehr hohe Exzitonbindungsenergie. In TMDC-Monolagen sorgt die Einschränkung der Elektronenbewegung auf zwei Dimensionen und die reduzierte dielektrische Abschirmung für eine ungewöhnlich starke Coulomb-Wechselwirkung [Uge14, Che14, Poe15, Ste18]. Daraus resultieren Exzitonen mit beträchtlichen Bindungsenergien von hunderten von meV [Uge14, Poe15], kleinen Bohrradien [Che14] und ultrakurzer strahlender Zerfallszeit [Poe15]. Abbildung 2.5 veranschaulicht die energetische Absenkung der exzitonischen Zustände von bis zu 246 meV ($1s$ -Zustand) relativ zum Leitungsbandminimum (Kontinuumszustände) der WSe₂-Monolage. Aus diesem Grund spielen exzitonische Korrelationen eine entscheidende Rolle bei der Beschreibung der elektronischen und optischen Eigenschaften von TMDCs.

Exzitonen in TMDC-Monolagen können prinzipiell in zwei Gruppen unterteilt werden [Sel16, Ber18, Sel18, Mal18] - optisch helle und optisch dunkle Exzitonen. Optisch helle Exzitonen können aufgrund der Impulserhaltung bei Absorption oder Emission eines Photons nur innerhalb des sogenannten Lichtkegels bei einem Schwerpunktsimpuls $Q \sim 0$ erzeugt beziehungsweise vernichtet werden. Aufgrund der optischen Auswahlregeln besitzen Elektron und Loch denselben Spin. Durch Spin-Umklapp-Prozesse kann eine antiparallele Spinkonfiguration des Exzitons entstehen,

wodurch es nicht durch Aussenden eines Photons rekombinieren kann. Dies ist ein erstes Beispiel für dunkle Exzitonen, die weder optisch erzeugt, noch vernichtet werden können. Neben Spin-Umklapp-Prozessen können dunkle Zustände maßgeblich durch Exziton-Phonon-Streuung oder Exziton-Exziton-Streuung aus ursprünglich hellen Exzitonen entstehen. Diese Prozesse laufen besonders effizient ab, sofern der Grundzustand der optisch dunklen Exzitonen energetisch gegenüber dem hellen Zustand abgesenkt ist. Wolfram-basierte TMDCs weisen eine große Zahl an dunklen Zuständen auf, welche in erster Linie durch Streuung des Elektrons in das benachbarte Λ -Tal zurückzuführen sind. Diese im Impulsraum indirekten Exzitonen besitzen eine größere reduzierte effektive Masse und damit eine höhere Bindungsenergie als die Ausgangszustände im K-Tal [Sel16, Ber18, Sel18, Mal18]. Tatsächlich verlässt ein Großteil der Exzitonen etwa 200 fs nach optischer Anregung den Lichtkegel [Poe15, Ber16] und liegt somit außerhalb der direkten Reichweite sämtlicher auf Interbandübergängen basierender Spektroskopiemethoden. Deshalb wird in dieser Arbeit ein alternativer Ansatz verfolgt, wobei die interne Struktur von Exzitonen ausgenutzt wird. Die im Folgenden vorgestellte ultraschnelle Multi-THz-Spektroskopie ermöglicht es exzitonische Korrelationen in TMDC-Hetero- und Homobilagen direkt zu messen.

Ultraschnelle Multi-THz-Spektroskopie

Ultraschnelle Multi-THz-Spektroskopie ist die derzeit direkteste experimentelle Methode, um niederenergetische Elementaranregungen und ihre Dynamik direkt resonant in der Zeitdomäne zu untersuchen [Hub01, Kai03, Hub06, Gaa07, Ulb11]. Dabei wird die optisch induzierte Polarisationsänderung des Probenvolumens mit Femtosekunden-Zeitauflösung analysiert. Dieses Prinzip stellt das Herzstück dieser Arbeit dar, wobei sich speziell die interne Struktur von Exzitonen zunutze gemacht wird, um die ultraschnelle Dynamik dieser Quasiteilchen in atomar dünnen Halbleitern direkt zu beobachten. Abbildung 3.1 zeigt eine Schemaskizze des verwendeten Messprinzips. Ein resonant auf den Interbandübergang der TMDC-Schicht abgestimmter NIR-Impuls (orange Impulseinhüllende) generiert $1s$ -A-Exzitonen. Die wasserstoffähnliche energetische Struktur der Exzitonen bietet die Möglichkeit optische Übergänge zwischen Zuständen unterschiedlicher Parität, wie dem $1s$ - und dem $2p$ -Zustand, zu treiben. Dieser interne Freiheitsgrad ist unabhängig vom Schwerpunktsimpuls, der Spinausrichtung oder der Tal-Konfiguration. Wie im vorhergehenden Kapitel gezeigt wurde, liegt der Lyman-artige $1s$ - $2p$ -Übergang (siehe Abb. 2.5, vertikale Pfeile) im MIR-Spektralbereich. Wird ein MIR-Impuls (\mathbf{E}_{MIR}) nach einer festen Verzögerungszeit t_D eingestrahlt, koppelt er an das $1s$ - $2p$ -Übergangsdipolmoment. In der Amplitude und Phase der resultierenden Wellenform (\mathbf{E}_{ex}) ist nun die Information der zeitabhängigen Polarisationsantwort des Systems enthalten. Mit Hilfe von feldaufgelöster Detektion ist es schließlich möglich, diese Information zu extrahieren und exzitonische Korrelationen direkt zu beobachten [Poe15, Ste17, Ste18].

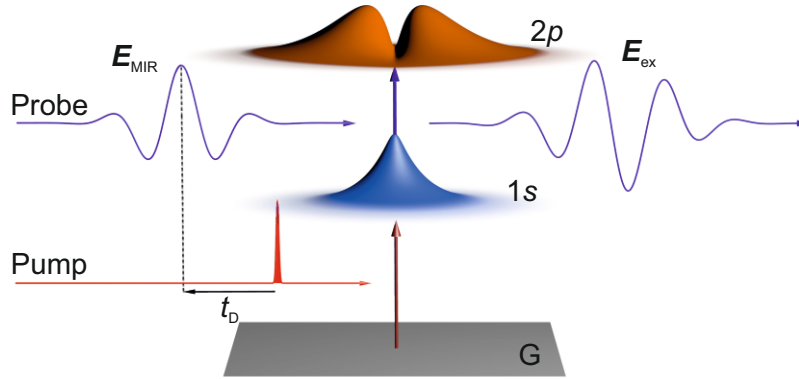


Abbildung 3.1. | Schemaskizze der experimentellen Methode zur Erfassung der ultraschnellen Exzitondynamik in atomar dünnen Schichten. Der exzitonische $1s$ -Zustand wird durch einen ultrakurzen NIR-Impuls (rote Impulseinhüllende) aus dem Grundzustand (G) angeregt. Ein Einzelzyklen-Multi-THz-Impuls (E_{MIR}) tastet das Exzitonensembel nach einer festen Verzögerungszeit t_D ab. Dabei koppelt der Abtastimpuls an das Dipolmoment des intraexzitonischen $1s$ - $2p$ -Übergangs, wodurch der Wellenform eine charakteristische Änderung aufgeprägt wird (E_{ex}).

Damit stellt ultraschnelle Multi-THz-Spektroskopie den Schlüssel zu einem umfassenden Verständnis der Exzitondynamik in Van-der-Waals-Schichtstrukturen dar. Das Funktionsprinzip dieser experimentellen Methode und der dazugehörige optische Aufbau sind Gegenstand des folgenden Kapitels.

3.1. Optischer Aufbau

Der optische Aufbau (Abb. 3.2) wurde speziell für die Messung niederenergetischer Elementaranregungen in Festkörpern und deren ultraschneller Dynamik konzipiert. Dabei stellen die ultrakurzen NIR-Impulse des Titan:Saphir (Ti:Sa)-Verstärkersystems den Ausgangspunkt der zeitaufgelösten NIR-Anrege-MIR-Abtast-Spektroskopie dar, wobei mittels gruppengeschwindigkeitsangepasster optischer Gleichrichtung ultrabreitbandige, phasenstarre Multi-THz-Impulse erzeugt werden. Der folgende Abschnitt dient der Erläuterung des optischen Aufbaus in Hinblick auf das Lasersystem, den Multi-THz-Messplatz, sowie dem Funktionsprinzip der zeitaufgelösten Anrege-Abtast-Spektroskopie.

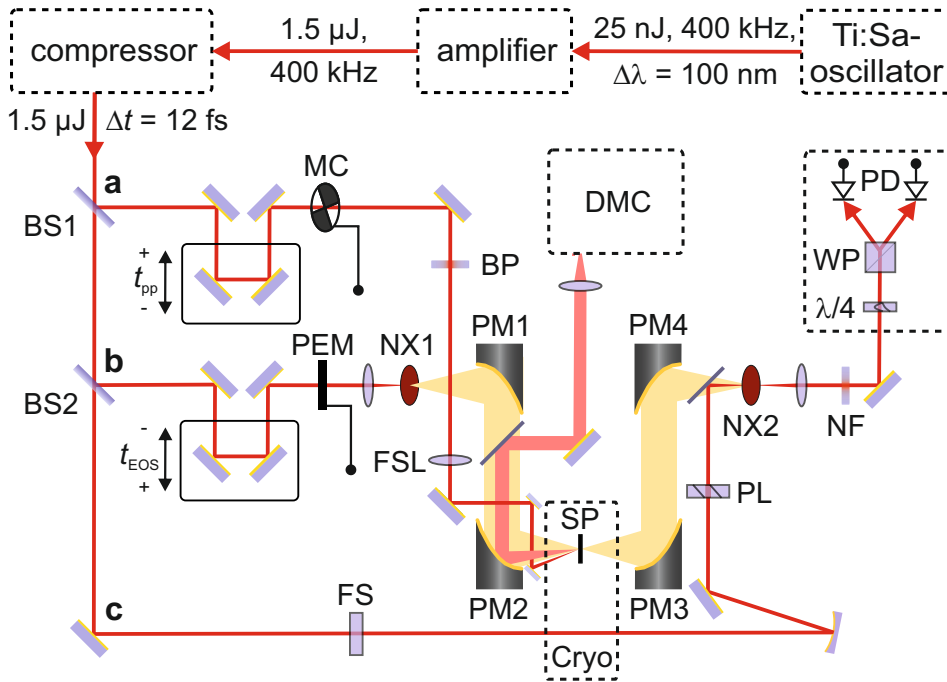


Abbildung 3.2. | Skizze des optischen Aufbaus für ultraschnelle NIR-Anrege-MIR-Abtast-Spektroskopie. Die Ausgangsleistung der ultrakurzen NIR-Impulse des Ti:Sa-Verstärkersystems wird in drei Zweige aufgespalten: den Pumpzweig (a), den MIR-Generationszweig (b) und den Abtastzweig (c). Eine detaillierte Beschreibung der Komponenten und der Funktionsweise folgt im Text.

Titan:Saphir-Verstärkersystem

Das in dieser Arbeit verwendete, einzigartige Titan:Saphir (Ti:Sa)-Lasersystem zeichnet sich durch ein extrem niedriges Überschussrauschen und eine ausgezeichnete Langzeitstabilität aus. Nur so lassen sich Messungen an atomar dünnen Schichten realisieren (Details siehe Anhang A.1). Das Lasersystem lässt sich in drei Module aufteilen (Abb. 3.2, oben): den Ti:Sa-Oszillator (Ti:Sa-oscillator), den Vierfachpassverstärker (amplifier) und den Prismenkompressor (compressor). Das Herzstück ist der mittels Kerr-Linsen-Effekt passiv modengekoppelte Ti:Sa-Oszillator, welcher durch einen rauscharmen, frequenzverdoppelten Nd:YVO₄-Dauerstrichlaser bei einer Leistung von 4 W gepumpt wird. Die Auskopplung der Laserimpulse aus dem Resonator erfolgt durch einen akusto-optischen Modulator bei einer Repetitionsrate von 400 kHz. Die ausgekoppelten Impulse besitzen an dieser Stelle eine Energie von 25 nJ und werden in den Vierfachpassverstärker geleitet. Dort durchlaufen sie

viermal einen zweiten Ti:Sa-Kristall. Der Verstärkerkristall wird durch denselben frequenzverdoppelten Nd:YVO₄-Dauerstrichlaser bei einer Leistung von 12 W gepumpt. Durch die Vierfachpass-Geometrie wird ein Verstärkungsfaktor von bis zu 50 bei gleichbleibender Repetitionsrate erzielt, womit die Impulsenergie nach dem Verstärker bis zu 1,5 μ J beträgt. Zur zeitlichen Kompression der Laserimpulse werden diese in einen Prismenkompressor geleitet. Dort spalten jeweils zwei Brewster-Prismen-Paare die Impulse räumlich in ihre spektralen Komponenten auf und leiten sie auf einen deformierbaren Endspiegel. Durch eine Rückkopplungsschleife wird die Spiegeloberfläche angepasst, um höhere Ordnungen der Dispersion zu kompensieren. Somit lässt sich eine minimale Impulsdauer von 12 fs erreichen. Die ultrakurzen NIR-Impulse werden daraufhin in den Multi-THz-Messplatz geleitet.

Multi-THz-Messplatz

Zunächst lässt sich der optische Aufbau in drei Strahlzweige unterteilen, den Pumpzweig, den Generationszweig und den Abtastzweig (Abb. 3.2a-c):

Pumpzweig (a):

In diesen Zweig gelangen 25% der Ausgangsleistung des Verstärkersystems. Der Impuls durchläuft zuerst eine Verzögerungsstrecke, wobei er eine variable Pumpverzögerungszeit t_{PP} gegenüber dem korrespondierenden Impuls im Abtastzweig erfährt. Daraufhin moduliert ein mechanischer Strahlunterbrecher (MC) die Impulse mit einer Frequenz von 483 Hz, bevor sie einen optischen Filter durchlaufen, der eine resonante Interbandanregung der Probe garantiert. Zuletzt wird der Impuls mit Hilfe einer Quarzglaslinse (FSL) mit einer Brennweite von 15 cm auf die Probe fokussiert, wobei der Fokaldurchmesser etwa 60 μ m beträgt.

Generationszweig (b):

Zur Generation der Multi-THz-Impulse werden 50% der verbleibenden Leistung abgezweigt und der Impuls erfährt wiederum eine variable Verzögerungszeit t_{EOS} gegenüber dem korrespondierenden Impuls im Abtastzweig. Ein photoelastischer Modulator (PEM) rotiert die Polarisation der NIR-Impulse mit einer Frequenz von 84 kHz, was zu einer sinusförmigen Modulation der Feldamplitude der MIR-Impulse führt. Die Generation der Multi-THz-Impulse er-

folgt durch optische Gleichrichtung der NIR-Impulse in einem nichtlinear-optischen Kristall (NX1). Die hierfür erforderliche Spitzenintensität im Bereich von 200 GW cm^{-2} wird durch Fokussieren der zeitlich komprimierten NIR-Impulse auf einen Strahldurchmesser von $30 \text{ }\mu\text{m}$ erreicht. Um das MIR- vom NIR-Licht zu trennen, durchlaufen die Strahlen nach der Kollimation (PM1) einen Si-Wafer im Brewster-Winkel. Ein weiterer Parabolspiegel (PM2) mit einer Brennweite von 5 cm fokussiert die Multi-THz-Impulse auf die im Kryostat (Cryo) befindliche Probe (SP), wobei ein Fokaldurchmesser von $70 \text{ }\mu\text{m}$ erreicht wird. Des Weiteren fängt dieser Parabolspiegel (PM2) das Photolumineszenzlicht (oranger Strahlengang) der Probe auf. Die Photolumineszenz-emission wird in einen Monochromator (DMC) geleitet und mit einer CCD-Kamera aufgezeichnet, was der Charakterisierung und Lokalisierung der Probe dient. Nach dem Abtasten der Probe werden die Multi-THz-Impulse über eine Kombination aus Parabolspiegeln (PM3, PM4) zunächst rekollimiert und anschließend in den Detektionskristall (NX2) fokussiert.

Abtastzweig (c):

Um die Gruppengeschwindigkeitsdispersion im Abtastzweig an die der anderen Zweige anzugleichen, durchläuft der NIR-Impuls ein Quarzglasplättchen (FS). Die elektro-optische Detektion der MIR-Impulse erfolgt in einem zweiten nichtlinear-optischen Kristall (NX2). Hierfür unterdrückt ein Polarisator (PL) das Polarisationsrauschen der NIR-Impulse, bevor diese mit Hilfe eines weiteren Si-Wafers und der Verzögerungsstrecke im Generationszweig mit den MIR-Impulsen räumlich und zeitlich überlagert werden. Ein Kerbfilter (NF) mit einer Zentralwellenlänge von 785 nm und einer Bandbreite von 40 nm entfernt spektrale Komponenten des NIR-Abtastimpulses, welche lediglich zum Schrotrauschen beitragen und keine Information über das elektro-optische Signal beinhalten [Por14]. Die Kombination aus $\frac{\lambda}{4}$ -Platte und Wollaston-Prisma (WP) zerlegt das NIR-Licht in seine Polarisationskomponenten, bevor deren Intensität mit Hilfe zweier balancierter Photodioden (PD) detektiert wird. Dabei kann durch die Modulation des Pump- und Generationszweiges auf serielle Lock-in-Detektion zurückgegriffen werden, wobei das elektro-optische Signal der MIR-Transienten ein Signal-Rausch-Verhältnis von etwa 5000 erreicht.

Der optische Aufbau (Abb. 3.2) wurde speziell für die Messung niederenergetischer Elementaranregungen in Festkörpern und deren ultraschneller Dynamik konzipiert. Dabei stellt das Prinzip der zeitaufgelösten NIR-Anrege-MIR-Abtast-Spektroskopie die Basis dieser Arbeit dar. Nachfolgend soll im Speziellen das Funktionsprinzip dieser Spektroskopiemethode, die Generation und feldaufgelöste Detektion ultrakurzer phasenstarrer Multi-THz-Impulse, sowie die Extraktion der Polarisationsantwort des optisch angeregten Probensystems erläutert werden.

3.2. Zeitaufgelöste NIR-Anrege-MIR-Abtast-Spektroskopie

In seiner aktuellen Form hat sich die NIR-Anrege-MIR-Abtast-Spektroskopie besonders bei der Untersuchung ultraschneller Prozesse in Festkörpern bewährt [Hub01, Kai03, Ulb11], wobei die Femtosekunden-Zeitauflösung und die herausragende Empfindlichkeit selbst Messungen an atomar dünnen Proben erlauben [Poe15, Ste17, Ste18, Mer19b, Mer20]. Dabei liegt die spektrale Antwort exzitonischer Resonanzen der in dieser Arbeit untersuchten Van-der-Waals-Schichtstrukturen typischerweise zwischen 10 und 40 THz. Um Abtastimpulse in diesem Spektralbereich zu erzeugen und zu detektieren, bedient man sich nichtlinear-optischer Effekte. Diese werden zusammen mit dem Funktionsprinzip der zeitaufgelösten NIR-Anrege-MIR-Abtast-Spektroskopie im folgenden Abschnitt zusammengefasst.

Generation ultrakurzer Multi-THz-Impulse

Die MIR-Abtastimpulse werden mittels optischer Gleichrichtung erzeugt, wobei es sich um einen nichtlinear-optischen Prozess zweiter Ordnung handelt. Dabei treten in der Polarisationsantwort des optischen Mediums Terme auf, welche Differenzfrequenzen des Ausgangsspektrums entsprechen. Dieser Prozess läuft jedoch nur unter bestimmten geometrischen Voraussetzungen effizient ab und kann in optisch anisotropen Medien durch geschickte Ausrichtung der Polarisation relativ zu den Kristallachsen erfüllt werden. In dieser Arbeit wird ein negativ einachsig doppelbrechender Galliumselenidkristall (GaSe) beziehungsweise ein negativ zweiachsig doppelbrechender Lithiumthiogallatkristall (LGS) verwendet. In diesen Kristallen ist

der ordentliche Brechungsindex n_o größer als der außerordentliche Brechungsindex n_{eo} . Dabei hängt n_{eo} zusätzlich vom sogenannten externen Phasenanpassungswinkel Θ ab, welcher durch die optische Achse (OA) des Kristalls und die Ausbreitungsrichtung der Strahlung gegeben ist (Abb. 3.3). Um eine effiziente Frequenzkonversion zu gewährleisten, muss zusätzlich die Polarisation des elektrischen Feldes \mathbf{E}_{NIR} des einfallenden NIR-Impulses um 45° verkippt werden, wodurch jeweils eine Polarisationskomponente parallel zur ordentlichen \mathbf{e}_o und außerordentlichen \mathbf{e}_{eo} Polarisationsrichtung des Kristalls verläuft. Die Polarisation des erzeugten MIR-Impulses hängt ebenso von der Orientierung des nichtlinear-optischen Mediums ab und verläuft hier entlang der eo-Richtung (Details siehe Anhang A.2). Darüber hinaus bietet die optische Gleichrichtung den Vorteil inhärent phasenstarre Impulse zu generieren. Dies ist essenziell für die feldaufgelöste Detektion von Multi-THz-Impulsen, welche im Folgenden erläutert wird.

Detektion ultrakurzer Multi-THz-Impulse

Die Detektion der MIR-Abtastimpulse erfolgt mit Hilfe von elektro-optischem Abtasten. Dabei wird die Wellenform des Lichtimpulses schrittweise durch einen zweiten ultrakurzen NIR-Impuls innerhalb eines nichtlinear-optischen Kristalls abgetastet (Abb. 3.3, NX2). Um die Multi-THz-Wellenform mit Frequenzkomponenten bis zu 50 THz auflösen zu können, muss laut Nyquist-Theorem die Dauer des NIR-Impulses im Bereich von 10 fs liegen. Dies wird durch ein präzises Dispersionsmanagement der ultrabreitbandigen NIR-Impulse im Prismenkompressor erreicht. Da der nichtlineare Prozess zur elektro-optischen Detektion komplementär zum Generationsprozess der MIR-Impulse verläuft, muss auch hier die Kristallorientierung relativ zur Propagationsrichtung des NIR-Impulses berücksichtigt werden. Durch Summen- und Differenzfrequenzmischung des MIR- und des NIR-Impulses im nichtlinearen Medium entsteht schließlich eine Drehung der Polarisation des elektrischen Feldes der NIR-Impulses \mathbf{E}'_{NIR} (rote Impulseinhüllende) [Gal99]. Die resultierende Phasenverschiebung wird mit Hilfe von Polarisationsoptik (Abb. 3.2) in ihre orthogonalen Komponenten aufgespalten und deren Intensität durch zwei Photodioden spektral-integriert detektiert. Da die Polarisationsdrehung des NIR-Impulses

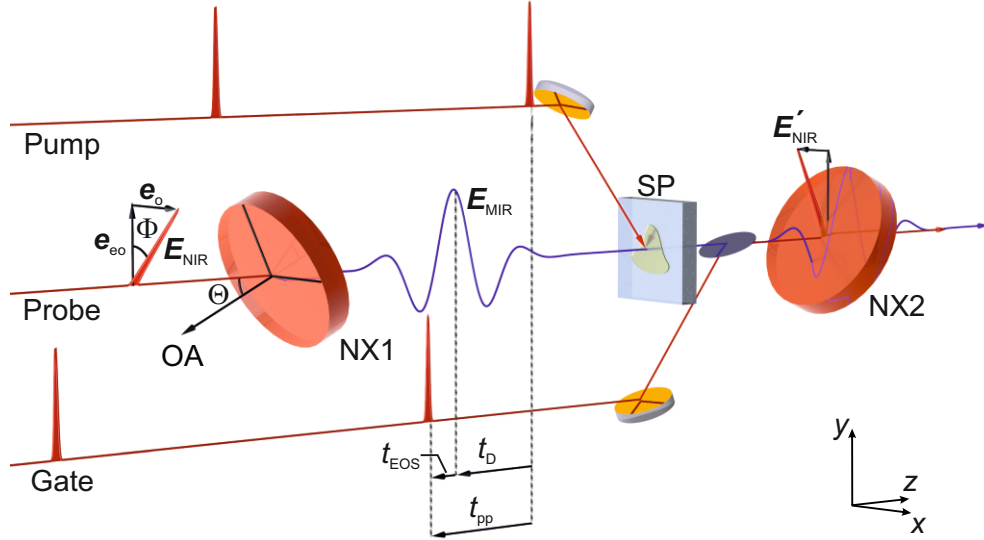


Abbildung 3.3. | Funktionsprinzip der zeitaufgelösten NIR-Anrege-MIR-Abtast-Spektroskopie. Ein optischer Anregeimpuls (englisch: *pump pulse*, obere rote Wellenform), der gegenüber dem NIR-Abtastimpuls (englisch: *gate pulse*, untere rote Wellenform) um eine Zeit t_{pp} verzögert ist, erzeugt in einer Probe (SP) einen Nichtgleichgewichtszustand. Dieser wird durch einen phasenstarken MIR-Abtastimpuls \mathbf{E}_{MIR} (englisch: *probe pulse*, blaue Wellenform) abgetastet. Die Generation des MIR-Impulses erfolgt durch optische Gleichrichtung eines dritten NIR-Impulses in einem nichtlinearen-optischen Kristall (NX1) mit einer relativen Zeitverzögerung t_{EOS} gegenüber dem *gate*-Impuls. Dabei muss die Propagationsrichtung und die Polarisationskomponenten \mathbf{e}_o und \mathbf{e}_{eo} des elektrischen Feldes des NIR-Impulses \mathbf{E}_{NIR} präzise zur optischen Achse (OA) des Kristalls ausgerichtet werden. In einem zweiten nichtlinearen-optischen Kristall (NX2) wird der *probe*-Impuls mit dem *gate*-Impuls räumlich und zeitlich überlagert, wodurch die im elektrischen Feld des Multi-THz-Impulses kodierten Informationen des Probensystems in eine Polarisationsdrehung des elektrischen Feldes des *gate*-Impulses \mathbf{E}'_{NIR} übersetzt werden.

direkt proportional zur Amplitude des anliegenden elektrischen Feldes der Multi-THz-Wellenform ist, kann durch Variieren der elektro-optischen Verzögerungszeit t_{EOS} das elektrische Feld der MIR-Impulse phasen- und amplitudenaufgelöst detektiert werden (Details siehe Anhang A.2). In Kombination mit der zeitaufgelösten Anrege-Abtast-Spektroskopie wird auf diese Weise die vollständige komplexwertige Polarisationsantwort des Probensystems zugänglich, wie anschließend gezeigt wird.

Prinzip der zeitaufgelösten NIR-Anrege-MIR-Abtast-Spektroskopie

Das Funktionsprinzip der zeitaufgelösten NIR-Anrege-MIR-Abtast-Spektroskopie (Abb. 3.3) ist Folgendes: Zu Beginn erzeugt ein NIR-Anregeimpuls (rote Impulseinhüllende, oben), der um die Pumpverzögerungszeit t_D gegenüber dem MIR-Abtastimpuls versetzt ist, einen Nichtgleichgewichtszustand in der Probe (SP). Die Relaxation in den Ausgangszustand äußert sich in einer zeitabhängigen Polarisationsantwort, deren zeitliche Entwicklung mit Hilfe eines phasenstarren Multi-THz-Impulses (blaue Wellenform) nach der Zeit t_D abgetastet wird. Bei der Propagation durch die angeregte Probe erfährt das elektrische Feld des MIR-Impulses E_{MIR} eine pumpinduzierte Änderung ΔE . Durch die räumliche und zeitliche Überlagerung mit dem NIR-Abtastimpuls im Detektionskristall zur variablen Verzögerungszeit t_{EOS} kann der gesamte Transient feldaufgelöst detektiert werden. Um sicher zu stellen, dass jede zeitliche Komponente des Transienten die pumpinduzierte Änderung bei der gleichen Pumpverzögerungszeit t_{PP} nach optischer Anregung erfährt, wird $t_{\text{PP}} = t_{\text{EOS}} + t_D$ konstant gehalten. Durch Modulation der optischen Anregung mittels eines mechanischen Strahlunterbrechers im Pumpzweig propagieren die MIR-Abtastimpulse abwechselnd durch die Probe im thermischen Gleichgewicht E_0 und im angeregten Zustand E_{ex} . In einem ersten Lock-in-Verstärker wird zunächst der Mittelwert des Signals $E_m = \frac{1}{2}(E_0 + E_{\text{ex}})$ in einem analogen Tiefpass gebildet. Gleichzeitig demoduliert ein zweiter Lock-in-Verstärker die pumpinduzierte Änderung ΔE bei der Frequenz des mechanischen Strahlunterbrechers. Dies erlaubt die Berechnung von $E_0 = E_m + \frac{1}{2}\Delta E$ und $E_{\text{ex}} = E_m - \frac{1}{2}\Delta E$. In der Amplituden- und Phasendifferenz dieser Größen ist letztlich die vollständige Polarisationsantwort des Systems enthalten. Die Fourier-Transformation der elektro-optisch detektierten Transienten liefert $E_{\text{ex}}(\omega, t_{\text{PP}})$ und $E_0(\omega)$.

Ein Transfer-Matrix-Formalismus ermöglicht es, den komplexwertigen Transmissionskoeffizienten einer beliebigen Schichtstruktur zu berechnen [Kat02]. Hier soll nun der Transmissionskoeffizient der pumpinduzierten Änderung $\Delta T(\omega, t_{\text{PP}})$ der TMDC-Schicht ermittelt werden. Dieser lässt sich als Produkt des Transmissionskoeffizienten der optisch angeregten Probe $T_{\text{ex}}(\omega, t_{\text{PP}})$ und des bereits bekannten Transmissionskoeffizienten im thermischen Gleichgewicht $T_{\text{eq}}(\omega)$ darstellen, wobei $T_{\text{ex}}(\omega, t_{\text{PP}}) = \frac{E_{\text{ex}}(\omega, t_{\text{PP}})}{E_0(\omega)}$ direkt experimentell zugänglich ist:

$$\Delta T(\omega, t_{\text{PP}}) = T_{\text{ex}}(\omega, t_{\text{PP}}) \cdot T_{\text{eq}}(\omega) = \frac{E_{\text{ex}}(\omega, t_{\text{PP}})}{E_0(\omega)} \cdot T_{\text{eq}}(\omega). \quad (3.1)$$

Der komplexwertige Transmissionskoeffizient des Probenvolumens kann durch die Transfer-Matrix ausgedrückt werden [Kat02], welche die komplexwertige dielektrische Funktion der einzelnen Schichten in Form ihrer Fresnel-Koeffizienten berücksichtigt und so die Reflexion und Transmission an den Grenzflächen der TMDC-Schichten und des Substrats modelliert. Da die Brechungsindizes aller Schichten im Gleichgewicht bekannt sind, kann durch numerische Inversion der Transfer-Matrix die pumpinduzierte Änderung der dielektrischen Funktion der TMDC-Schicht berechnet werden. Dies liefert letztlich eine vollständige Beschreibung der pumpinduzierten dielektrischen Antwortfunktion $\Delta\varepsilon(\omega, t_{\text{PP}})$ des Nichtgleichgewichtssystems. Diese Größe lässt sich gemäß

$$\Delta\varepsilon(\omega, t_{\text{PP}}) = \Delta\varepsilon_1(\omega, t_{\text{PP}}) + \frac{i}{\varepsilon_0\omega} \Delta\sigma_1(\omega, t_{\text{PP}}) \quad (3.2)$$

ausdrücken, wobei $\Delta\varepsilon_1$ und $\Delta\sigma_1$ jeweils der Realteil der pumpinduzierten Änderung der dielektrischen Funktion und der optischen Leitfähigkeit sind. Die pumpinduzierte komplexwertige dielektrische Antwortfunktion $\Delta\varepsilon$ enthält die vollständige Information über sämtliche optisch induzierte Prozesse und gewährt damit fundamentale Einblicke in elektronische Wechselwirkungen atomar dünner Halbleiterschichten.

3.3. Dielektrische Antwortfunktion exzitonischer Resonanzen

Die Messung optisch induzierter Elementaranregungen einzelner Atomlagen stellt hohe Ansprüche an das Experiment. Der hier verwendete optische Aufbau für zeitaufgelöste NIR-Anrege-MIR-Abtast-Spektroskopie vermag jedoch sogar kleinste Änderung der dielektrischen Funktion zu detektieren und so selbst exzitonische Resonanzen in TMDC-Monolagen sichtbar zu machen. Abbildung 3.4a zeigt das elektrische Feld des MIR-Abtastimpulses E_0 und dessen pumpinduzierte Änderung ΔE .

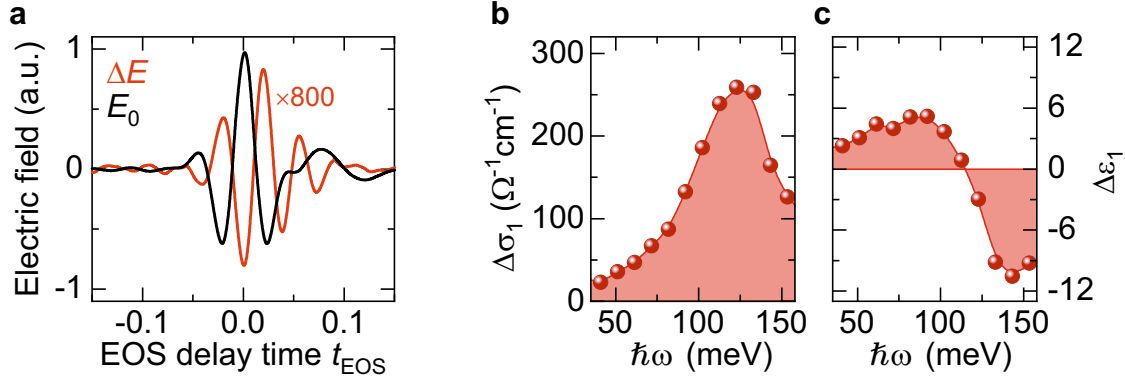


Abbildung 3.4. | **a**, Elektrisches Feld des Referenztransienten E_0 und der pumpinduzierten Änderung ΔE als Funktion der elektro-optischen Verzögerungszeit t_{EOS} einer mit hBN-umhüllten MoSe₂-Monolage. **b,c**, Aus den Transienten in **a** extrahierte pumpinduzierte Änderung des Realteils der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ (**b**) und der dielektrischen Funktion $\Delta\epsilon_1$ (**c**) als Funktion der Photonenenergie $\hbar\omega$ bei einer Pumpverzögerungszeit von $t_{\text{pp}} = 0$ ps. Die Probe wurde mit einer Zentralwellenlänge von 758 nm und einem Pumpfluss von $40 \mu\text{Jcm}^{-2}$ bei einer Temperatur von 5 K angeregt.

Hier sei angemerkt, dass bei dem 800-mal schwächeren Signal von ΔE dennoch ein Signal-Rausch-Verhältnis von 70 erzielt wurde. Bei der Probe handelt es sich um eine MoSe₂-Monolage die mit einer Wellenlänge von 758 nm und einem Pumpfluss von $40 \mu\text{Jcm}^{-2}$ bei einer Temperatur von 5 K angeregt wurde. Zusätzlich wurde die Monolage durch zwei dünne Schichten von hexagonalem Bohrnitrid (hBN) umhüllt. Bei hBN handelt es sich um einen Van-der-Waals-Kristall, der aufgrund seiner chemischen und elektronischen Eigenschaften häufig als Substrat und Deckschicht von TMDC-Schichtstrukturen verwendet wird, um eine homogene dielektrische Umgebung zu erhalten [Raj19]. Die beiden Transienten E_0 und ΔE verlaufen etwa gegenphasig, was auf den absorptiven Charakter der Polarisationsantwort hindeutet. Im Bereich zwischen $t_{\text{EOS}} = 0,03$ ps und 0,1 ps schwingt ΔE im Vergleich zu E_0 deutlich nach, was ein erster Hinweis auf eine resonante Polarisationsantwort ist. Wie zuvor beschrieben, liefert eine Fourier-Analyse der Transienten E_0 und ΔE und ein Transfer-Matrix-Formalismus die vollständige komplexwertige dielektrische Antwortfunktion der pumpinduzierten Änderung $\Delta\epsilon$ (Abb. 3.4b,c). Dabei ist ein deutliches Maximum im Realteil der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ (b) bei einer Energie von 123 meV und ein korrespondierender Nulldurchgang des Realteils der dielektrischen

Funktion $\Delta\varepsilon_1$ (c) zu erkennen. Diese spektralen Signaturen sind charakteristisch für den intraexzitonischen $1s$ - $2p$ -Übergang, wie in den folgenden Kapitel ausführlich dargelegt wird.

Eine einfache Abschätzung der Resonanzenergie mithilfe des in Kapitel 2.2 vorgestellten Modells deutet bereits auf einen $1s$ - $2p$ -Übergang hin. So liefert die numerische Berechnung der intraexzitonischen $1s$ - $2p$ -Übergangsenergie der hBN-umhüllten MoSe₂-Monolage eine Energie von 127 meV. Dabei wurde die dielektrische Konstante von hBN $\epsilon_{\text{hBN}} = 4.1$ [Raj19], die reduzierte effektive Masse des Exzitons $\mu = 0.27m_0$ [Kor15] und die Abschirmlänge $\rho_0 = 39 \text{ \AA}$ [Gor19] gesetzt. Die gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und den theoretischen Berechnungen legt nahe, dass es sich bei der beobachteten Resonanz tatsächlich um den intraexzitonischen $1s$ - $2p$ -Übergang handelt. Somit bildet die in diesem Kapitel vorgestellte ultraschnelle NIR-Anrege-MIR-Abtast-Spektroskopie die Grundlage für eine direkte Messung exzitonischer Korrelationen [Poe15, Ste17, Ste18] in TMDC-Schichtstrukturen und vermittelt im Folgenden den Zugang zur internen Struktur und ultraschnellen Dynamik von Exzitonen in atomar dünnen Heterostrukturen. Die gewonnenen Erkenntnisse sind von fundamentaler Bedeutung für die mikroskopische Beschreibung, Weiterentwicklung und technische Anwendung von zweidimensionalen Halbleitern.

Ultraschneller exzitonischer Phasenübergang in Van-der-Waals-Heterostrukturen

Heterostrukturen atomar dünner Van-der-Waals-gebundener Monolagen bieten eine einzigartige Möglichkeit, um Coulomb-Korrelationen maßzuschneidern und neuartige exzitonische [Riv16, Ju17, Jin18a], Mott-isolierende [Cao18a] oder supraleitende Phasen [Lee14, Cao18b] der kondensierten Materie zu gestalten. In TMDC-Heterostrukturen mit Typ-II-Bandanordnung sind Valenzbandmaxima und Leitungsbandminima in unterschiedlichen Lagen lokalisiert (Abb. 4.1a), wodurch Elektronen und Löcher sich in verschiedenen Monolagen befinden können [Gon14]. Aufgrund ihrer unmittelbaren Nähe sind e - h -Paare in benachbarten Lagen stets einer wechselseitigen, starken Coulomb-Anziehung unterworfen und formen gebundene Zustände, sogenannte Interlagenexzitonen (Abb. 4.1) [Riv16, Jin18a, Hon14, Riv15, Aro17, Ros14]. Da Elektron und Loch räumlich getrennt sind (Abb. 4.1b), besitzen Interlagenexzitonen eine sehr lange Lebensdauer. Dies stellt eine Schlüsseleigenschaft für künftige technologische Anwendungen dar [Riv16, Jin18a, Su08, Fog14, Yu17, Mou18]. Zudem haben diese Quasiteilchen großes Potential im Bereich der Bose-Einstein Kondensation [Su08], Superfluidität [Su08, Fog14] und Moiré-induzierten Quantenpunktgitter [Yu17]. Jedoch benötigen diese Konzepte ein mikroskopisches Verständnis der Formations-, Dissoziations- und Thermalisierungsdynamik exzitonischer Korrelationen sowie ultraschneller Phasenübergänge.

Bislang konnten Studien basierend auf einer Kombination von Interbandspektro-

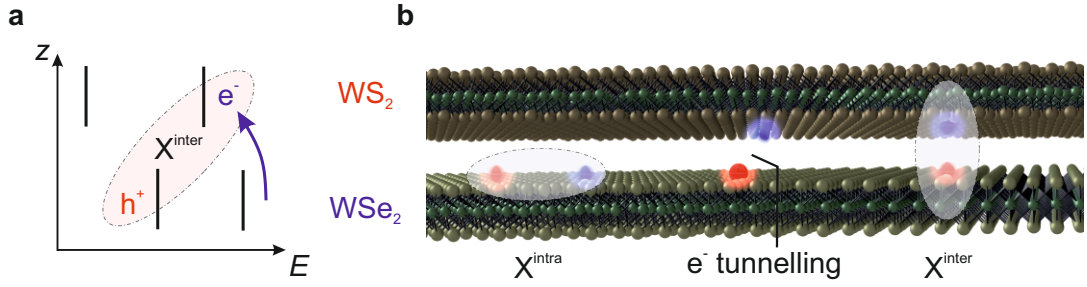


Abbildung 4.1. | **a**, Schematische Bandanordnung einer WSe_2/WS_2 -Heterostruktur. Das Elektron eines Intralagenexzitons X^{intra} der WSe_2 -Monolage gelangt durch Tunneln (blauer Pfeil) in das energetisch günstiger liegende Leitungsband der WS_2 -Monolage und formt ein Interlagenexziton X^{inter} . **b**, Künstlerische Darstellung der Formation eines Interlagenexzitons aus einem Intralagenexziton X^{intra} durch Tunneln eines Elektrons in die benachbarte Lage einer WSe_2/WS_2 -Heterostruktur (siehe auch [Mer19b]).

skopie und Dichtefunktionaltheorie bereits erste Hinweise auf Interlagenexzitonen liefern [Hon14, Che16, Mil17, Kun18]. Jedoch überlappen die räumlich getrennten Wellenfunktionen von Elektron und Loch kaum, wodurch Interlagenexzitonen lediglich schwach an das Lichtfeld koppeln. Folglich ist diese optisch dunkle Exzitonspezies nur schwer mittels Interbandspektroskopie zu beobachten. Die Bindungsenergie von Interlagenexzitonen, welche empfindlich von der Delokalisierung der elektronischen Wellenfunktionen über die Monolagen hinweg abhängt [Kun18], konnte bis jetzt nicht direkt experimentell bestimmt werden. Signaturen des ultraschnellen Ladungstransfers zwischen den Monolagen wurden durch Interbandspektroskopie nachgewiesen [Hon14, Che16], allerdings ist diese Technik nicht empfindlich auf Coulomb-Korrelationen oder gar die Formation von Interlagenexzitonen auf deren intrinsischer Zeitskala. Demgegenüber verschafften Lichtimpulse im THz- und MIR-Spektralbereich Zugang zu ultraschnellen niederenergetischen Elementaranregungen wie Plasmonen, Phononen oder korrelationsinduzierten Energielücken [Hub01, Kai09, Luo17, Ulb11] und konnten bereits exzitonische Korrelationen in Quantentrögen [Kai09], Perovskiten [Ulb11] und TMDC-Monolagen [Poe15, Ste18] enthüllen, nicht jedoch Exzitonen in TMDC-Heterobilagen.

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt erstmals ein direkter, ultraschneller Zugang zu Coulomb-Korrelationen zwischen TMDC-Monolagen. Phasenstarre MIR-Lichtim-

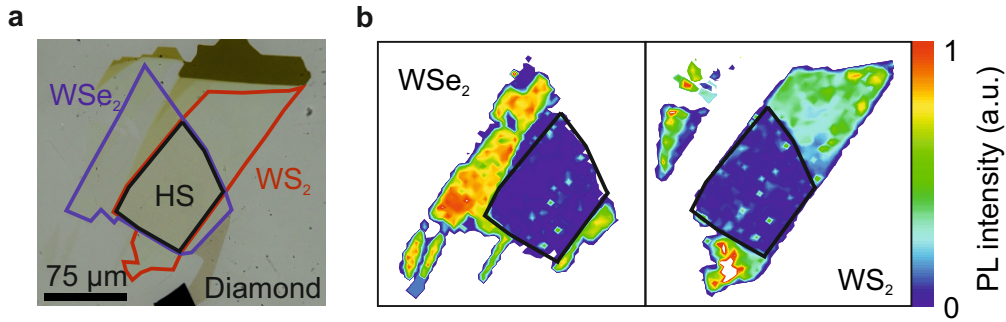


Abbildung 4.2. | **a**, Mikroskopbild einer WSe₂/WS₂-Heterostruktur auf einem Diamantsubstrat (englisch: *diamond*). Der blaue Rahmen markiert die WSe₂-Monolage, welche mit einer WS₂-Monolage bedeckt wurde (roter Rahmen). Die Heterostruktur bildet sich im Überlappbereich aus (schwarzer Rahmen). **b**, Intensitätsverteilung der Mikrophotolumineszenz bei der Energie der Interbandresonanz des 1s-A-Exzitons der WSe₂- (links) und der WS₂-Monolage (rechts), nach Dauerstrichanregung mit einer Wellenlänge von 532 nm bei Raumtemperatur (siehe auch [Mer19b]).

pulse erlauben es die Bindungsenergie von Interlagenexzitonen in WSe₂/WS₂-Heterobilagen anhand ihrer erstmals beobachteten, charakteristischen 1s-2p-Resonanz zu bestimmen. Die experimentellen Beobachtungen werden dabei vollständig durch ein quantenmechanisches Modell beschrieben. Darüber hinaus ist es möglich die Formation räumlich indirekter Interlagenexzitonen aus photogenerierten räumlich direkten Intralagenexzitonen mit Subzyklen-Zeitauflösung zu verfolgen. Abhängig vom relativen Stapelwinkel der benachbarten Monolagen koexistieren Intra- und Interlagenexzitonen auf Pikosekunden-Zeitskalen und zeigen Anzeichen eines Quanteneinschlusses innerhalb eines Moiré-Übergitters. Diese Erkenntnisse wurden im Fachjournal *Nature Materials* [Mer19b] publiziert und stellen die erste direkte Verifikation des Interlagenexzitons als räumlich indirekten gebundenen Zustand und dessen Formationsdynamik in einer Van-der-Waals-Heterostruktur dar. Die folgende Diskussion der Ergebnisse orientiert sich dabei an dieser Publikation.

4.1. Probenstruktur und Charakterisierung

Die Proben wurden mittels mechanischer Exfoliation hergestellt [CG14]. Ausgehend vom einkristallinen TMDC-Volumenmaterial wird eine dünne Flocke mit Nitto-Klebeband abgezogen und auf ein viskoelastisches Polydimethylsiloxan (PDMS)-

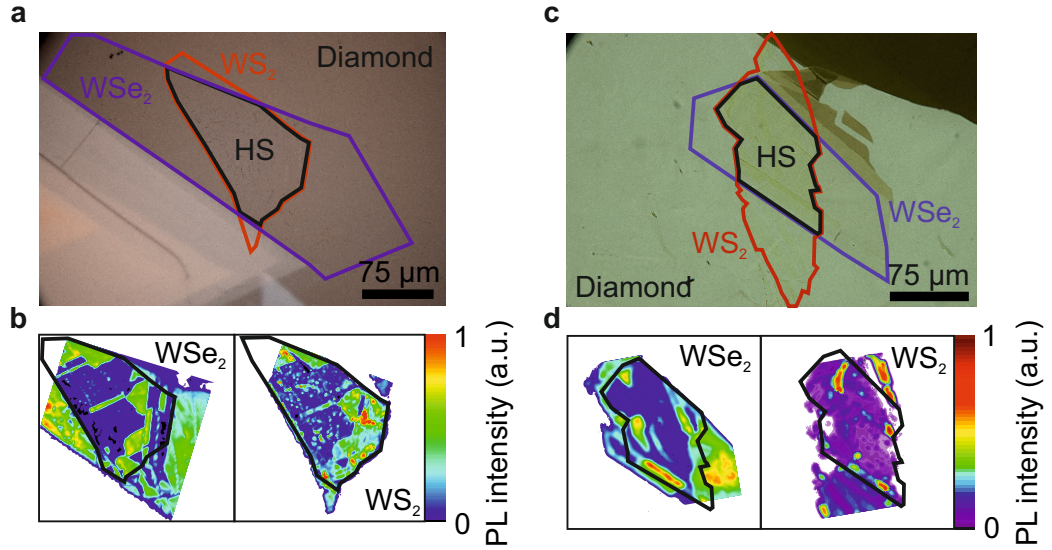


Abbildung 4.3. | a,c, Mikroskopbilder weiterer Heterostrukturen. Der lila Rahmen markiert den Umriss der WSe_2 -Monolage, welche mit einer WS_2 -Monolage bedeckt wurde (roter Rahmen), wobei sich die Heterostruktur im Überlappbereich ausbildet (schwarzer Rahmen). b,d, Intensitätsverteilung der Mikrophotolumineszenz bei der Photonenenergie der Interbandresonanz des $1s$ -A-Exzitons der WSe_2 - (links) und der WS_2 -Monolage (rechts), nach Dauerstrichanregung mit einer Wellenlänge von 532 nm bei Raumtemperatur (siehe auch [Mer19b]).

Substrat gelegt. Durch vorsichtiges Ablösen des Klebebands verbleibt eine einzelne Monolage des TMDCs auf dem Substrat. Diese wird unter einem optischen Mikroskop identifiziert, bevor sie mit einem Mikropositioniertisch auf ein Diamantsubstrat gestempelt wird. Dieses Verfahren wird wiederholt, um mehrere Monolagen übereinander zu stapeln und dabei ihre Position und ihren Stapelwinkel mittels Verschiebe- und Rotationstischen anzupassen. Die strukturelle Integrität und der Kontakt der einzelnen Monolagen der Heterostruktur werden durch Aufnahme der Mikrophotolumineszenz-Intensitätsverteilung bestätigt. Diese erfolgt bei Raumtemperatur und Anregung der Probe mit einem Dauerstrichlaser bei einer Wellenlänge von 532 nm. Die Messungen zur Mikrophotolumineszenz wurden in Kollaboration am Lehrstuhl von Prof. Christian Schüller durchgeführt.

Die charakteristischen Bruchkanten entlang der *armchair*- und *zickzack*-Richtung der Monolage, die einen Winkel von 120° überspannen, erlauben es den Stapelwinkel θ grob zu bestimmen. Zusätzlich wurde θ für jede Heterostruktur durch polarisati-

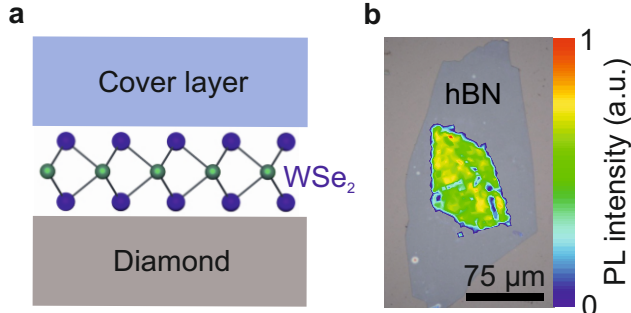


Abbildung 4.4 | a, Schematische Darstellung einer Heterostruktur bestehend aus einer WSe₂-Monolage und einer hBN Schicht (englisch: *cover layer*) auf einem Diamantsubstrat. **b,** Mikroskopbild der WSe₂/hBN-Referenzstruktur und deren räumlicher Verteilung der Photolumineszenzintensität (siehe auch [Mer19b]).

onsaufgelöste Erzeugung der zweiten Harmonischen bestätigt [Kun18, Mal13]. Dazu wird ein linear polarisierter Ti:Sa-Laser zur Anregung der Monolagen verwendet und die Polarisationskomponente der zweiten Harmonischen parallel zur Polarisation der einfallenden Lichtwelle analysiert, wie näher in Kapitel 5 beschrieben. Dies liefert Anhaltspunkte zur *armchair*-Richtung der Monolagen und damit zum Stapelwinkel der Heterobilagen. Die Messungen der polarisationsaufgelösten Erzeugung der zweiten Harmonischen wurden in Kollaboration am Lehrstuhl von Prof. John Lupton durchgeführt.

In einer ersten Probe (Abb. 4.2a) überlappt eine WSe₂- (blauer Rahmen) mit einer WS₂-Monolage (roter Rahmen) auf einem Diamantsubstrat unter einem Stapelwinkel von $\theta = 5 \pm 3^\circ$ über einen großen Bereich (schwarzer Rahmen) von 80 µm Durchmesser. Im Überlappbereich ist die Photolumineszenzintensität der 1s-A-Exzitonlinie um etwa eine Größenordnung unterdrückt (Abb. 4.2b), was von einem guten Kontakt zwischen den Monolagen zeugt. Abbildung 4.3 zeigt zwei weitere WSe₂/WS₂-Heterostrukturen mit einem Stapelwinkel von $\theta = 0^\circ$ (Abb. 4.3a) und $\theta = 27^\circ$ (Abb. 4.3c). Der Überlappbereich beider Monolagen weist ebenfalls einen Durchmesser von 80 µm und eine starke Abschwächung der Intensität der Photolumineszenz (Abb. 4.3b, d) um etwa eine Größenordnung auf. Eine WSe₂-Monolage auf einem Diamantsubstrat, bedeckt mit einer dünnen Schicht aus hexagonalem Bornitrit (hBN), dient als Referenzprobe (Abb. 4.4a). Die räumlich homogene Verteilung der Photolumineszenzintensität (Abb. 4.4b) der 1s-A-Exzitonlinie garantiert eine hohe Probenqualität. Im Folgenden sollen nun die in diesen Probenstrukturen auftretenden exzitonischen Phasen spektroskopisch analysiert werden.

4.2. Dielektrische Antwortfunktion von Intra- und Interlagenexzitonen

Zunächst soll mit Hilfe der in Kapitel 3 vorgestellten ultraschnellen Multi-THz-Spektroskopie gezeigt werden, dass durch Abtasten der TMDC-Heterostrukturen im MIR-Spektralbereich eindeutig zwischen räumlich direkten und indirekten Exzitonen unterschieden werden kann. Zu Beginn injiziert ein NIR-Pumpimpuls mit einer Dauer von 100 fs und einer Photonenenergie von 1,67 eV mit einer Repetitionsrate von 400 kHz resonant $1s$ -A-Exzitonen in die WSe₂-Monolage. Da die Photonenenergie des Pumpimpulses deutlich unter der niedrigsten Interbandresonanz der WS₂-Monolage oder der hBN-Deckschicht liegt, werden diese Materialien nicht direkt optisch angeregt [Wic18, Kor15]. Nach einer variablen Verzögerungszeit t_{pp} , wird ein phasenstarrer MIR-Impuls durch die Probe transmittiert und anhand der pumpinduzierten Änderung die Polarisationsantwort des Systems extrahiert. Wie in Abschnitt 3.3 gezeigt wurde, hinterlassen Coulomb-Korrelationen charakteristische Signaturen in der dielektrischen Antwortfunktion. Zur Pumpverzögerungszeit $t_{pp} = 175$ fs wird das Signal der Referenzprobe durch ein Maximum in $\Delta\sigma_1$ (Abb. 4.5a) und einen zugehörigen Nulldurchgang in $\Delta\epsilon_1$ (Abb. 4.5b) bei einer Photonenenergie von 144 ± 6 meV dominiert. Diese Resonanz stellt den $1s$ - $2p$ -Übergang eines Exzitons in einer WSe₂-Monolage dar [Poe15] und ist im Vergleich zu einer nicht mit hBN bedeckten Monolage leicht rot verschoben, was auf die zusätzliche dielektrische Abschirmung durch die Bedeckungsschicht zurückzuführen ist [Ste18].

Erstaunlicherweise liefert ein analoges Experiment mit einer WSe₂/WS₂-Heterostruktur ein grundverschiedenes Resultat (Abb. 4.6a,b). Bei einer Pumpverzögerungszeit von $t_{pp} = 5,1$ ps nach optischer Anregung von Exzitonen in der WSe₂-Monolage tritt keine Resonanz bei einer Energie von 144 meV auf. Stattdessen wird die spektrale Antwort durch ein Maximum in $\Delta\sigma_1$ (Abb. 4.6a) und ein dispersives Verhalten in $\Delta\epsilon_1$ (Abb. 4.6b) bei einer Photonenenergie von 67 ± 6 meV dominiert. Diese Signatur, welche weit unterhalb der bereits bekannten $1s$ - $2p$ -Resonanz von Intralagenexzitonen und weit oberhalb der Phononresonanzen [MS11] der verwendeten TMDC-Materialien liegt, ist charakteristisch für Interlagenexzitonen, wie im Folgenden gezeigt wird. Auf Grund der Typ-I-Bandanordnung zwischen WSe₂ und hBN (Abb. 4.5b, Bildeinsatz) verbleiben die in der Referenzprobe optisch generier-

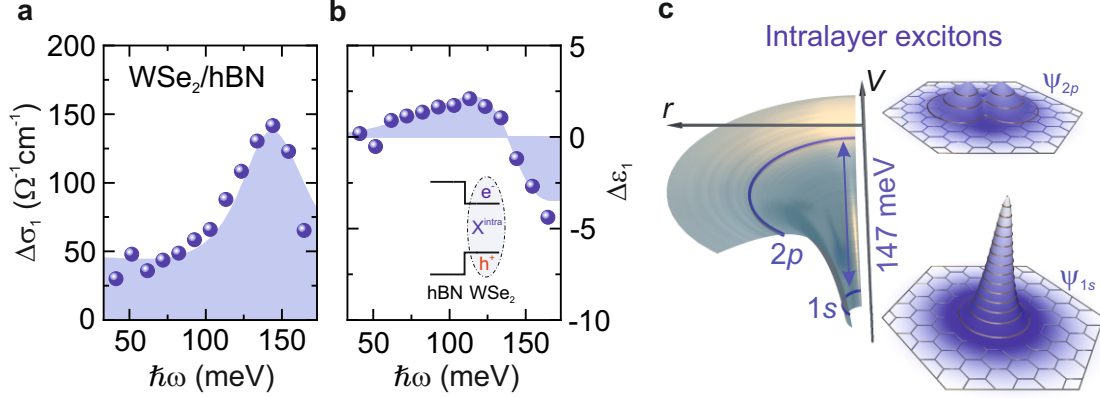


Abbildung 4.5. | **a,b**, Pumpinduzierte Änderung des Realteils der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ (**a**) und der dielektrischen Funktion $\Delta\epsilon_1$ (**b**) als Funktion der Photonenenergie $\hbar\omega$ der WSe_2/hBN -Struktur bei einer Pumpverzögerungszeit von $t_{\text{pp}} = 175$ fs. Blaue Kugeln kennzeichnen die experimentellen Daten, aufgenommen bei einem Pumpfluss von $\Phi = 27 \mu\text{Jcm}^{-2}$. Schattierte Flächen repräsentieren das Drei-Komponenten-Modell, welches an die experimentellen Daten angepasst wurde. Bildeinsatz in **b**: Schematische Bandanordnung der WSe_2/hBN -Struktur, die die Formation von Intralagenexzitonen X^{intra} in der WSe_2 -Monolage unterstützt. **c**, Intralagen Coulomb-Potential und Wellenfunktionen des 1s- und 2p-Intralagenexzitonzustands im Realraum (siehe auch [Mer19b]).

ten Exzitonen in der WSe_2 -Monolage [Ste18]. Die versetzt angeordneten Bänder der WSe_2/WS_2 -Heterostruktur hingegen (Abb. 4.6b, Bildeinsatz) ermöglichen das Tunneln von Elektronen von einer Lage in die andere [Wan16]. Dieser Prozess konkurriert mit dem strahlenden Zerfall von Intralagenexzitonen [Poe15] und unterdrückt damit die Photolumineszenzemission der WSe_2 -Monolage [Hon14] (Abb. 4.2b).

Trotz der räumlichen Trennung von Elektron und Loch über benachbarte Monolagen hinweg besteht weiterhin eine starke Coulomb-Wechselwirkung, woraus gebundene Interlagenexzitonzustände resultieren. Die Eigenenergien E_b und Wellenfunktionen φ_q dieser gebundenen Zustände erhält man durch Lösung der Wannier-Gleichung, welche aus Fourier-Transformation von Gleichung 2.13 hervorgeht [Hau04]:

$$\frac{\hbar^2 q^2}{2\mu} \varphi_q - \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \varphi_{\mathbf{k}} = E_b \varphi_q. \quad (4.1)$$

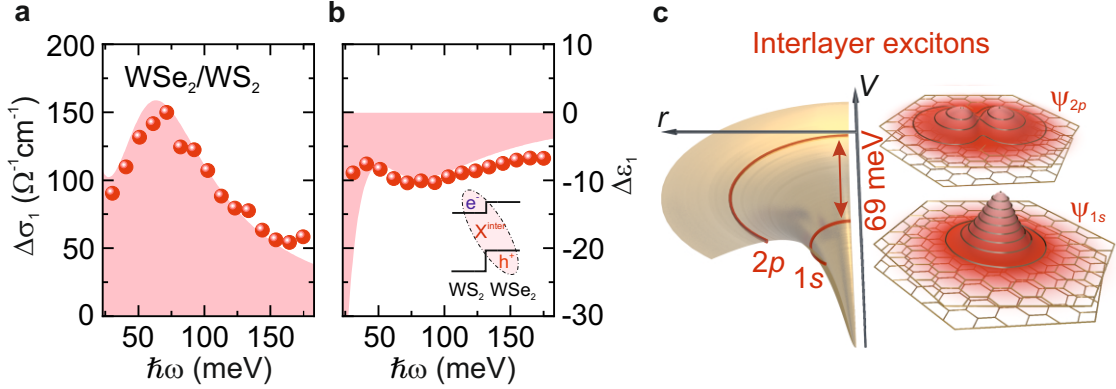


Abbildung 4.6. | **a,b**, Pumpinduzierte Änderung des Realteils der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ (**a**) und der dielektrischen Funktion $\Delta\varepsilon_1$ (**b**) als Funktion der Photonenenergie $\hbar\omega$ der WSe_2/WS_2 -Heterostruktur bei einer Pumpverzögerungszeit von $t_{\text{pp}} = 5,1$ ps. Rote Kugeln kennzeichnen die experimentellen Daten, aufgenommen bei einem Pumpfluss von $\Phi = 27 \mu\text{Jcm}^{-2}$. Schattierte Flächen repräsentieren das Drei-Komponenten-Modell, welches an die experimentellen Daten angepasst wurde. Bildeinsatz in **b**: Schematische Bandanordnung der WSe_2/WS_2 -Heterostruktur, die die Formation von Interlagenexzitonen X^{inter} unterstützt. **c**, Interlagen Coulomb-Potential und Wellenfunktionen des $1s$ - und $2p$ -Interlagenexzitonenzustands im Realraum (siehe auch [Mer19b]).

Hier beschreibt μ die reduzierte effektive Masse des e - h -Paars und V_k ist das effektive zweidimensionale Coulomb-Potential, das durch Verallgemeinerung des Keldysh-Potentials einer Monolage auf den Fall einer Heterostruktur und selbstkonsistente Lösung der Poisson-Gleichung gewonnen wird (siehe Anhang B.1). Unter Zuhilfenahme von Literaturwerten für den Interlagenabstand und die relevanten Dielektrizitätskonstanten ergibt sich jeweils eine $1s$ - $2p$ -Übergangsenergie von 147 ± 3 meV und 69 ± 5 meV (Abb. 4.5c, 4.6c) für die Referenzprobe und die WSe_2/WS_2 -Heterostruktur. Diese Werte stimmen sehr gut mit den experimentell beobachteten Resonanzen in Abbildung 4.5a,b und 4.6a,b überein. Die $1s$ - und $2p$ -Wellenfunktionen von Intra- (4.5c) und Interlagenexzitonen (4.6c) ähneln sich qualitativ und die dipolare Form der $2p$ -Wellenfunktion garantiert ein nicht verschwindendes $1s$ - $2p$ -Übergangsdipolmoment innerhalb der Monolagenebene der Referenzprobe als auch der WSe_2/WS_2 -Heterostruktur. Da die $1s$ - $2p$ -Resonanzen bei weitem die größte Oszillatorstärke aller intraexzitonischen Übergänge aufweisen dominieren diese die MIR-Spektren [Poe15]. Die sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Ex-

periment erlaubt es daher, erstmals die Bindungsenergie von Interlagenexzitonen in WSe_2/WS_2 -Bilagen unter den bestehenden Bedingungen und mittels Gleichung 4.1 mit einem Wert von 126 ± 7 meV zu quantifizieren, wodurch diese Quasiteilchen selbst bei Raumtemperatur stabil sind.

4.3. Zeitliche Entwicklung der dielektrischen Antwortfunktion

Die zuvor diskutierten Resonanzen im MIR-Spektralbereich sind kennzeichnend für die jeweilige Exzitonspezies und können nun herangezogen werden, um die Dynamik der zugrundeliegenden Coulomb-Korrelationen zu verfolgen. Mittels NIR-Anrege-MIR-Abtast-Spektroskopie zu unterschiedlichen Pumpverzögerungszeiten t_{pp} kann die zeitliche Entwicklung der dielektrischen Antwortfunktion (Abb. 4.7a) aufgezeichnet werden. Die pumpinduzierte Änderung der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ setzt unmittelbar bei $t_{\text{pp}} = 0$ ps ein. Nur 100 fs später bestätigt ein breites Maximum bei einer Energie von ~ 150 meV das Vorhandensein von Intralagenexzitonen in der WSe_2 -Monolage. Bereits zu diesem Zeitpunkt deutet eine breite spektrale Schulter bei ~ 67 meV auf die Formation von Interlagenexzitonen hin. Innerhalb der nächsten 100 fs verschiebt sich das spektrale Gewicht von der Intra- zur Interlagenexzitonresonanz, wie für $t_{\text{pp}} = 0,2$ ps zu sehen ist. Anschließend verschwindet die Intralagenexzitonresonanz vollständig, während die Dichte an Interlagenexzitonen hin zu $t_{\text{pp}} = 5$ ps weiter zunimmt. Diese Dynamik kann mit Hilfe eines mikroskopischen Modells (Abb. 4.7b) überzeugend reproduziert werden. Das auf Dichtematrixtheorie basierend Modell wurde von der Gruppe von Prof. Ermin Malic implementiert (siehe Abschnitt 4.4). Die experimentellen Daten spiegeln somit direkt die Transformation von Intralagenexzitonen zu gebundenen Interlagenzuständen in der Zeitdomäne wider. Für $t_{\text{pp}} > 5$ ps nimmt $\Delta\sigma_1$ ab, während die Population von Interlagenexzitonen zerfällt (Abb. 4.7a). Erstaunlicherweise erfährt die Interlagenexzitonresonanz eine Blauverschiebung für $t_{\text{pp}} = 50$ ps, auf diese wird in Abschnitt 4.5 näher eingegangen.

Um den Einfluss des Stapelwinkels, welcher in Abschnitt 4.4 genauer erläutert wird, zu messen, wird das obige Anrege-Abtast-Experiment unter identischen Be-

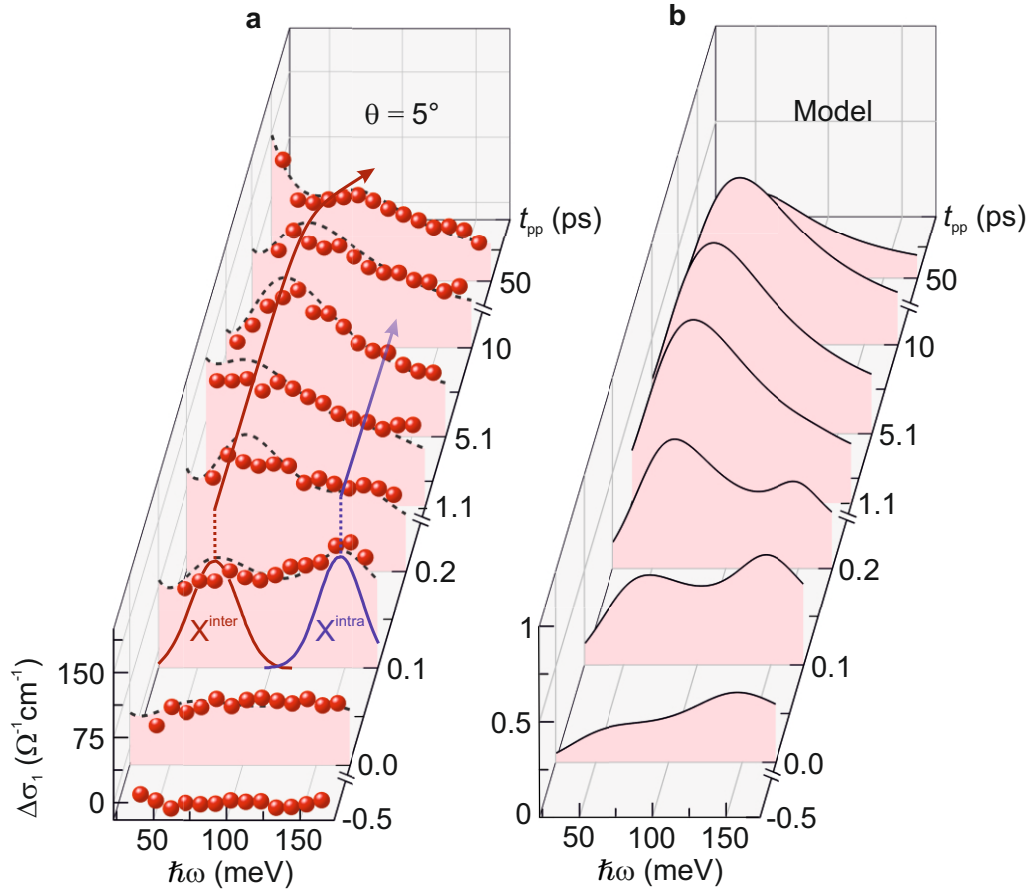


Abbildung 4.7. | **a**, Pumpinduzierte Änderung des Realteils der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ der WSe₂/WS₂-Heterostruktur ($\theta = 5^\circ$) als Funktion der Photonenenergie $\hbar\omega$ für ausgewählte Pumpverzögerungszeiten t_{pp} bei einem Pumpfluss von $\Phi = 27 \mu\text{Jcm}^{-2}$ (siehe Abb. B.2b für $\Delta\varepsilon_1$). Rote Kuglen: Experimentelle Daten. Gestrichelte Linien: Anpassung des Drei-Komponenten-Modells an die experimentellen Daten. Die rote und blaue Gausskurve kennzeichnen jeweils die Inter- und Intralagenexzitonresonanz. **b**, Normierte pumpinduzierte Änderung von $\Delta\sigma_1$ modelliert gemäß der mikroskopischen Theorie für $\theta = 5^\circ$ zu den jeweiligen Pumpverzögerungszeiten t_{pp} des Experiments (siehe auch [Mer19b]).

dingungen an zwei vergleichbaren WSe₂/WS₂-Heterostrukturen (siehe Abb. 4.3) mit Stapelwinkeln von $\theta = 0 \pm 3^\circ$ und $\theta = 27 \pm 3^\circ$ wiederholt. Abbildung 4.8 zeigt den Realteil der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ für die Stapelwinkel $\theta = 0^\circ$ (a), 5° (b) und 27° (c) zu weiteren Pumpverzögerungszeiten (siehe Anhang B.2 für $\Delta\varepsilon_1$).

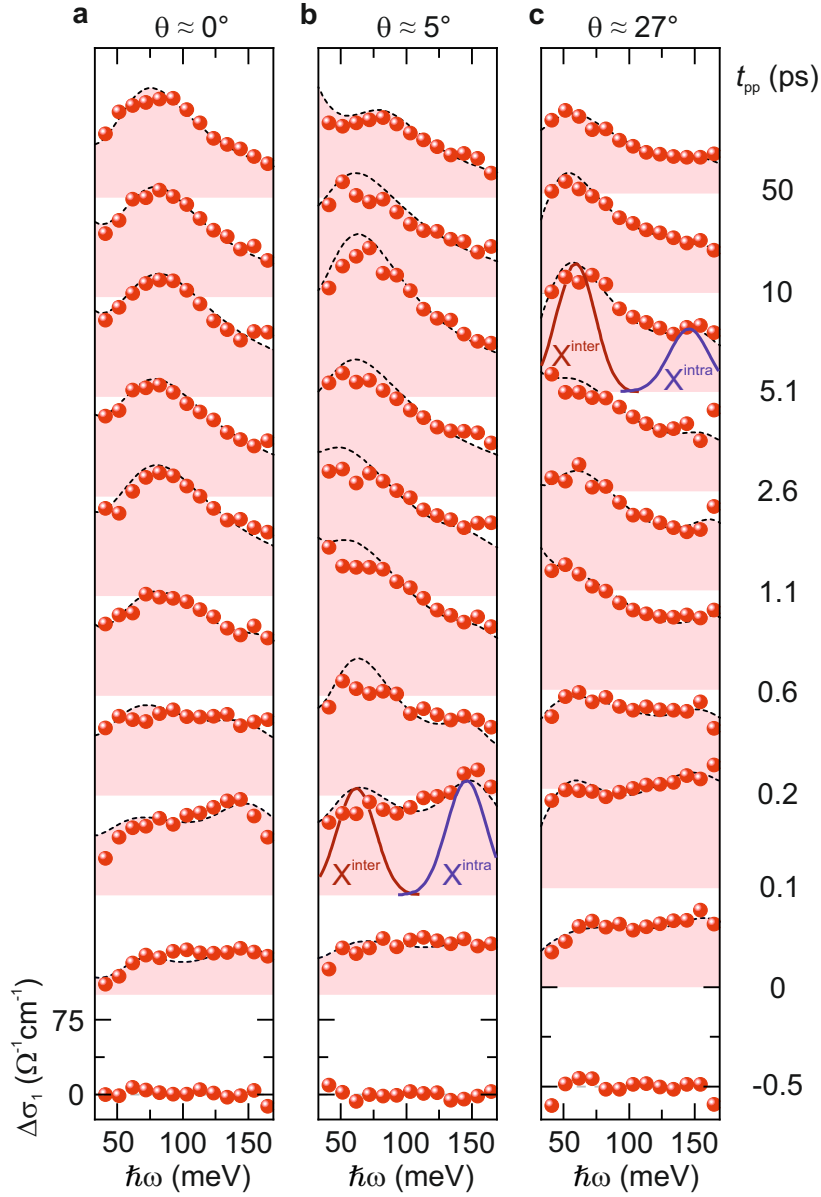


Abbildung 4.8. | a-c, Pumpinduzierte Änderung des Realteils der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ als Funktion der Photonenenergie $\hbar\omega$ für unterschiedliche Pumpverzögerungszeiten t_{pp} (Pumpfluss $\Phi = 27 \mu\text{Jcm}^{-2}$) der WSe_2/WS_2 -Heterostruktur mit einem Stapelwinkel von $\theta = 0^\circ$ (a), $\theta = 5^\circ$ (b) und $\theta = 27^\circ$ (c). Rote Kugeln: Experimentelle Daten. Gestrichelte Linien: Drei-Komponenten-Modell. Die rote und blaue Gaußkurve kennzeichnen jeweils die 1s-2p-Resonanz des Inter- und Intralagenexzitons (siehe auch [Mer19b]).

Dabei ergeben sich für $\Delta\sigma_1$ wesentliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Heterostrukturen bezüglich der Lebenszeit der Intralagenexzitonen, der Formationszeit von Interlagenexzitonen und der energetischen Position der Interlagenresonanz: Für die Heterostruktur mit einem Stapelwinkel von $\theta = 27^\circ$ ist $\Delta\sigma_1$ im Bereich der Intralagenresonanz für $t_{pp} < 0,6$ ps deutlich ausgeprägter und selbst bei einer Pumpverzögerungszeit von $t_{pp} = 5,1$ ps beobachtbar, während sie für einen Stapelwinkel von $\theta = 0^\circ$ und 5° verschwindet. Das spektrale Gewicht der Interlagenexzitonresonanz steigt im Fall von $\theta = 5^\circ$ am schnellsten an. Bereits 200 fs nach optischer Anregung bildet sich eine Schulter nahe der Interlagenexzitonresonanz bei 67 meV aus. Zudem ist die Blauverschiebung der Interlagenexzitonresonanz für einen Stapelwinkel von $\theta = 0^\circ$ bereits bei $t_{pp} = 0,6$ ps zu erkennen, wobei sie für $\theta = 5^\circ$ erst bei $t_{pp} = 50$ ps auftritt. Die Heterostruktur mit einem Stapelwinkel von $\theta = 27^\circ$ weist hingegen keinerlei Blauverschiebung der Interlagenresonanz auf. Dieses interessante Detail wird in Abschnitt 4.5 genauer beleuchtet. Durch quantitative Analyse der einzelnen spektralen Bestandteile der MIR-Spektren mittels eines Drei-Komponenten-Modells (Anhang B.2) wird im Folgenden die Dichte der jeweiligen Exzitonspezies extrahiert und so die Dynamik des ultraschnellen exzitonischen Phasenübergangs erfasst.

4.4. Ultraschnelle Exzitondynamik

Eine detaillierte Darstellung des ultraschnellen exzitonischen Phasenübergangs erfolgt durch quantitative Analyse der MIR-Antwortfunktion mit Hilfe eines Drei-Komponenten-Modells, welches numerisch an die experimentellen Daten angepasst wird. Das Modell berücksichtigt die beiden Lorentz-artigen $1s$ - $2p$ -Resonanzen des Intra- und Interlagenexzitons sowie den Beitrag angeregter Interlagenexzitonenzustände [Ove19] (siehe Anhang B.2). Die exzitonischen Resonanzenergien und Übergangsdipolmomente gehen aus Gleichung 4.1 hervor (Anhang B.1), wohingegen die Intra- und Interlagenexzitondichten n_{intra} und n_{inter} als auch das spektrale Gewicht angeregter Interlagenexzitonenzustände variabel sind. Der Anspruch, die unabhängig voneinander gewonnenen Spektren von $\Delta\sigma_1$ (Abb. 4.8) und $\Delta\varepsilon_1$ (Abb. B.2) gleichzeitig zu reproduzieren, grenzt den Parameterraum deutlich ein.

Abbildung 4.9 zeigt die zeitliche Entwicklung der Dichten der verschiedenen Ex-

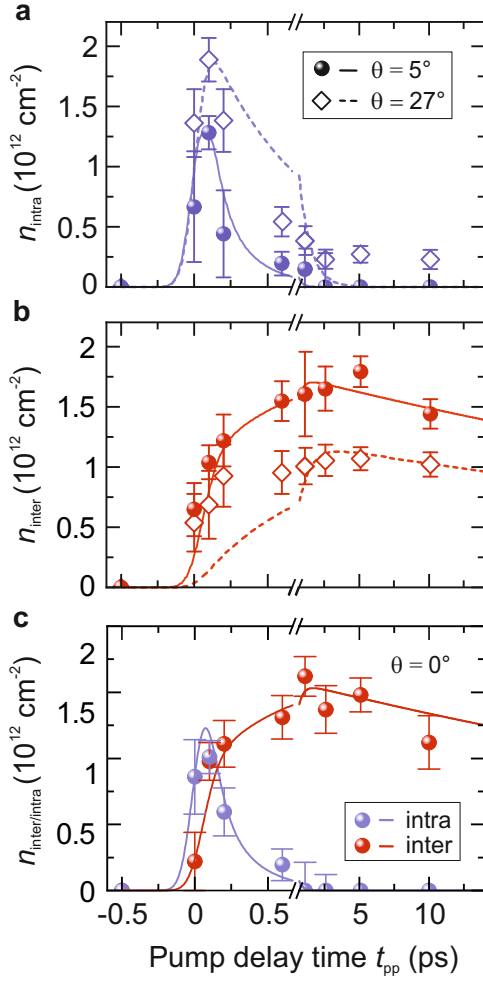


Abbildung 4.9 | a,b, Intra- (a) und Interlagenexzitondichte (b), extrahiert durch Anpassung des Drei-Komponenten-Modells an die experimentellen Daten in Abbildung 4.8 und B.2, als Funktion der Pumpverzögerungszeit t_{pp} für die WSe₂/WS₂-Heterostruktur mit $\theta = 5^\circ$ (Kugeln) und $\theta = 27^\circ$ (Diamanten). **c,** Extrahierte Intra- (blaue Kugeln) und Interlagenexzitondichte (rote Kugeln), als Funktion von t_{pp} für einen Stapelwinkel von $\theta = 0^\circ$. Die durchgezogenen und gestrichelten Linien repräsentieren jeweils das Ergebnis des mikroskopischen Modells. Die Fehlerbalken stellen das 95%-Konfidenzintervall des Anpassungsverfahrens dar (siehe auch [Mer19b]).

zitonspezies für unterschiedliche Stapelwinkel. Direkt nach optischer Anregung bei $t_{pp} = 100$ fs erreicht die Intralagenexzitondichte n_{intra} aller Heterostrukturen ihren Höchstwert. Der anschließende Zerfall von n_{intra} ist allerdings für die Heterostruktur mit $\theta = 27^\circ$ deutlich langsamer als für $\theta = 0^\circ$ und $\theta = 5^\circ$, wo die Intralagenexzitonenpopulation in weniger als 200 fs zerfällt. Zusätzlich weist n_{intra} den höchsten Spitzenwert für $\theta = 27^\circ$ auf, obwohl der Pumpfluss für alle Proben identisch ist. Dies bestätigt, dass im Fall von $\theta = 5^\circ$ das Tunneln von Elektronen auf derselben Zeitskala stattfindet wie die Photogeneration von Intralagenexzitonen. Dementsprechend steigt n_{inter} innerhalb der ersten 100 fs nach optischer Anregung an und flacht für $t_{pp} = 5,1$ ps ab. Das Maximum von n_{inter} für $\theta = 5^\circ$ erreicht im Vergleich zu $\theta = 27^\circ$ etwa den doppelten Wert, was für eine erhöhte Tunnelrate im Fall von $\theta = 5^\circ$

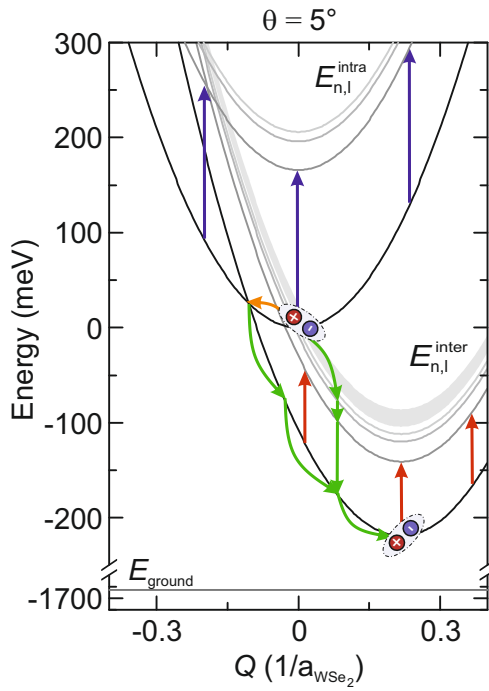


Abbildung 4.10 | Exzitondispersionsrelation $E_{n,l}$ als Funktion des Schwerpunktsimpulses Q der Intra- und Interlagenexzitonen, charakterisiert durch die Haupt- (n) und Drehimpulsquantenzahl (l). Schwarze Parabeln: 1s Exzitonen. Graue Parabeln: Höhere exzitoniche Zustände $n > 1$. Blaue/rote Pfeile: 1s-2p-Übergang von Intra-/Interlagenexzitonen. Durch Phononenstreuung breiten sich die Intralagenexzitonen im Impulsraums aus (oranjer Pfeil). Auf verschiedenen Zerfallskanälen (grüne Pfeile) werden Intra- in Interlagenexzitonen umgewandelt. Der Energienullpunkt liegt im 1s-Intralagenexzitonzustand mit $Q = 0$, wobei Q in reziproken Einheiten der Gitterkonstanten von WSe_2 , a_{WSe_2} , gegeben ist. Der Grundzustand E_{ground} liegt bei $-1,67 \text{ eV}$ (siehe auch [Mer19b]).

spricht. Eine ähnliche Dynamik wird für $\theta = 0^\circ$ beobachtet (Abb. 4.9c). Hier erreicht n_{intra} ebenfalls für $t_{\text{pp}} = 100 \text{ fs}$ sein Maximum. Gleichzeitig steigt n_{inter} innerhalb von 100 fs stark an und stagniert schließlich nahe $t_{\text{pp}} = 5,1 \text{ ps}$. Zudem lässt sich die MIR-Antwortfunktion aller Heterobilagen nur durch Annahme von zusätzlichem spektralen Gewicht unterhalb des beobachteten Spektralbereichs zufriedenstellend modellieren. Solch eine niederenergetische spektrale Antwort kann durch ungebundene e - h -Paare oder optische Übergänge zwischen höher angeregten Interlagenexzitonzuständen erfolgen [Bre18], welche gleichermaßen durch das phänomenologische Modell in Form eines niederfrequenten Lorentz-Resonators berücksichtigt werden. Anhand der zeitlichen Entwicklung dieser niederenergetischen spektralen Komponente (siehe Abb. B.3) lässt sich die Dichte ungebundener e - h -Paare abschätzen. Diese liegt stets um einen Faktor 7 unterhalb der Gesamtladungsträgerdichte, was darauf schließen lässt, dass keine vorübergehende Plasmaphase während der Formation von Interlagenexzitonen auftritt.

Diese überraschende Beobachtung lässt sich jedoch vollständig mikroskopisch beschreiben (Abb. 4.10). Da Elektron und Loch eines Interlagenexzitons sich in unter-

schiedlichen Schichten befinden, führt die Fehlanpassung beider Atomgitter zu einem Versatz der Dispersionsrelationen (schwarze/grauere Parabeln) von Intra- und Interlagenexziton im Impulsraum. Nach optischer Anregung von $1s$ -Intralagenexzitonen mit verschwindendem Schwerpunktsimpuls ($Q \sim 0$), breiten sich diese durch Phononstreuung (oranger Pfeil) im reziproken Raum aus, während das gesamte Ensemble anhand seines $1s$ - $2p$ -Übergangs nachverfolgt werden kann (blaue Pfeile). Elektronen können nun unter Berücksichtigung der Energie- und Impulserhaltung in die WS_2 -Monolage tunneln. Dies geschieht am effizientesten an den Schnittpunkten der Intra- und Interlagenexzitondispersionsrelation, wo ebenso der Schwerpunktsimpuls Q erhalten ist. Folglich werden Intralagenexzitonen in unterschiedliche Interlagenexzitonenzustände mit einer Vielzahl möglicher Quantenzahlen transferiert. Anschließend relaxieren die Quasiteilchen in Richtung des $1s$ -Interlagenzustandes (grüne Pfeile), woraus die charakteristische Absorption des $1s$ - $2p$ -Übergangs resultiert (rote Pfeile). Um dieses Szenario zu modellieren wird die zeitliche Entwicklung der inkohärenten Exzitonendichten der Intra- und Interlagenpopulation unter Berücksichtigung von Tunnelprozessen, Phononstreuung, intraexzitonischen Relaxationsprozessen und strahlender sowie nichtstrahlender Rekombination berechnet (für Details siehe Anhang B.3). Die Berechnungen wurden von der Gruppe von Prof. Ermin Malic durchgeführt.

Die Simulation vermag sowohl die spektrale Form und zeitliche Entwicklung von $\Delta\sigma_1$ (Abb. 4.7b), als auch die Dynamik der Intra- und Interlagenexzitondichte (Abb. 4.9, rot/blaue Linien) als Funktion der Pumpverzögerungszeit zu reproduzieren. Erstaunlicherweise ist ein direktes Tunneln in den $1s$ -Interlagenzustand der effizienteste Quantenkanal mit einem Verzweigungsverhältnis von 54% (siehe Anhang B.3). Darüber hinaus zeigt das zugrundeliegende Modell, dass die messbare Differenz der Interlagentunnelrate von $\Gamma = 5 \text{ ps}^{-1}$ für $\theta = 5^\circ$ und $\Gamma = 0,83 \text{ ps}^{-1}$ für $\theta = 27^\circ$ in erster Linie auf den Impulsversatz der Dispersionsrelation von Intra- und Interlagenexziton zurückzuführen ist. Abgesehen von der ultraschnellen Formation von Interlagenexzitonen hat der Stapelwinkel θ ebenso Einfluss auf deren Langzeitdynamik, wie sich in Abbildung 4.8b bei einer Pumpverzögerungszeit von $t_{\text{pp}} = 50 \text{ ps}$ durch eine Blauverschiebung der $1s$ - $2p$ -Resonanz bemerkbar macht. Diese Beobachtung wird im folgenden Abschnitt erläutert.

4.5. Moiré-Quanteneinschluss

Die stapelwinkelabhängige dynamische Blauverschiebung der $1s$ - $2p$ -Resonanz (siehe Abb. 4.8) könnte ein Hinweis auf einen lateralen Quanteneinschluss von Interlagenexzitonen [Yu17] sein. Um den Zusammenhang zwischen dem Stapelwinkel und der $1s$ - $2p$ -Übergangsenergie der Interlagenexzitonen genauer zu beleuchten, wird die spektrale Antwortfunktionen aller WSe₂/WS₂-Heterostrukturen für $t_{pp} = 5,1$ ps verglichen (Abb. 4.11). Anhand des niederenergetischen Maximums in $\Delta\sigma_1$ und dem zugehörigen dispersiven Merkmal in $\Delta\varepsilon_1$ kann die Interlagenexzitonresonanz für $\theta = 0^\circ$ zu $E_{\text{inter}}^{1s-2p} = 83 \pm 6$ meV und für $\theta = 5^\circ$ und $\theta = 27^\circ$ jeweils zu $E_{\text{inter}}^{1s-2p} = 67 \pm 6$ meV bestimmt werden. Es tritt also für einen Stapelwinkel von $\theta = 0^\circ$ eine deutliche Blauverschiebung (blauer Pfeil) gegenüber den anderen Proben auf, welche sich im Fall von $\theta = 5^\circ$ bei $t_{pp} = 50$ ps ebenfalls zeigt, für $\theta = 27^\circ$ jedoch gänzlich ausbleibt (siehe Abb. 4.8).

Die leichte Gitterfehlanpassung zwischen WSe₂ und WS₂ führt zur Ausbildung eines Moiré-Muster mit alternierender AA- und AB-Stapelfolge (Abb. 4.12a), was eine periodische Modulation der potentiellen Energie des Interlagenexzitons bewirkt [Yu17] (Abb. 4.12b). Bereiche in denen eine AA-Stapelfolge auftritt, weisen ein Maximum in der potentiellen Energie auf, wohingegen die AB-Stapelfolge ein Minimum zur Folge hat. Auf Grund des kleinen Bohrradius können Interlagenexzitonen in Regionen mit AB-Stapelfolge während des Thermalisierungsprozesses eingefangen werden. Der zusätzliche Quanteneinschluss könnte die Blauverschiebung der $1s$ - $2p$ -Resonanz erklären (siehe Anhang B.4). Betrachtet man die Heterostruktur mit $\theta = 0^\circ$, wird dieser Effekt deutlich verstärkt, da hier die Moiré-Periode ihren Maximalwert von 9 nm erreicht und folglich die stärkste Modulation der potentiellen Energie auftritt. Zusätzlich weisen die Dispersionsrelationen von Intra- und Interlagenexzitonen einen minimalen Impulsversatz auf, wodurch entstehende Interlagenexzitonen nur einen geringen Schwerpunktsimpuls besitzen. Das heißt, dass die Interlagenexzitonen bereits kurz nach ihrer Formation bei $t_{pp} = 0,6$ ps effizient in den Tälern des Quanteneinschlusspotentials eingefangen werden. Mit einem Stapelwinkel von $\theta = 5^\circ$ schrumpft die Moiré-Periode auf 3,4 nm, wodurch sich die Breite und Tiefe der Potentialmulden verringert. Dementsprechend muss die Thermalisierung von Interlagenexzitonen zunächst weiter voranschreiten bevor es zum Quanteneinschluss

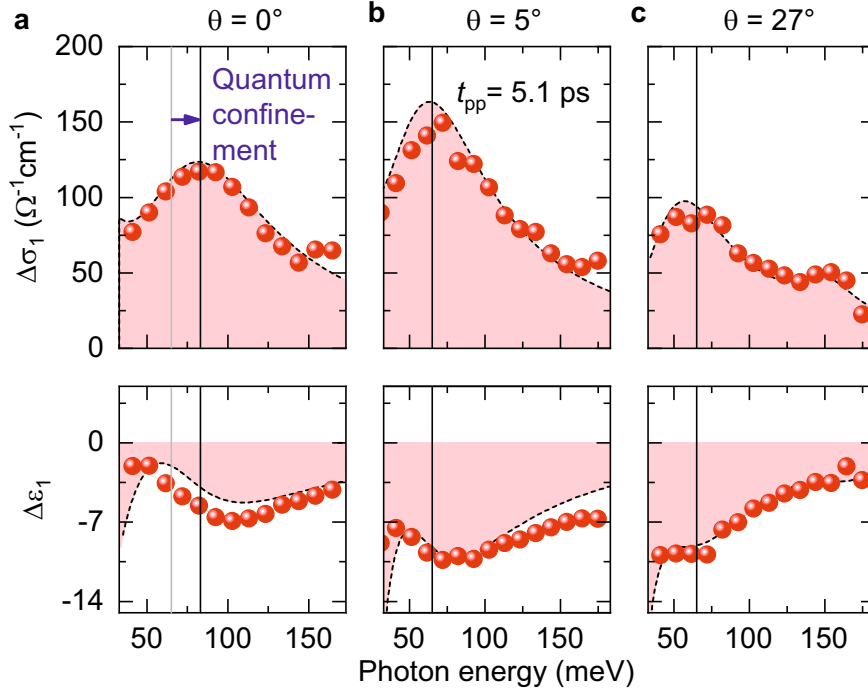


Abbildung 4.11. | **a-c**, Pumpinduzierte Änderung des Realteils der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ und der dielektrischen Funktion $\Delta\varepsilon_1$ als Funktion der Photonenenergie $\hbar\omega$ der $\theta = 0^\circ$ (**a**), 5° (**b**) und 27° (**c**) Heterostruktur bei einer Pumpverzögerungszeit von $t_{pp} = 5,1$ ps und einem Pumpfluss von $\Phi = 27 \mu\text{Jcm}^{-2}$. Rote Kugeln: Experimentelle Daten. Gestrichelte Linien: Drei-Komponenten-Modell. Die schwarze vertikale Linie markiert die Interlagenexzitonresonanz, welche für $\theta = 0^\circ$ blauverschoben (blauer Pfeil) ist (siehe auch [Mer19b]).

kommt, was die verzögerte Blauverschiebung des $1s$ - $2p$ -Übergangs ab $t_{pp} = 50$ ps (Abb. 4.8b) erklärt. Demgegenüber ist die Moiré-Periode von $0,6$ nm für $\theta = 27^\circ$ (Abb. 4.12c) wesentlich kleiner als der Exziton-Bohr-Radius (Abb. 4.12d). Somit ist es nicht möglich, Exzitonen in den Minima des Moiré-Potentials einzuschließen, was sich durch ein Ausbleiben der Blauverschiebung (Abb 4.8c) bemerkbar macht.

Zusammenfassend betrachtet bietet die ultraschnelle NIR-Anrege-MIR-Abtast-Spektroskopie einen einzigartigen, direkten Zugang zu Interlagen-Coulomb-Korrelationen. Dieser ermöglicht die Messung des internen $1s$ - $2p$ -Übergangs von Interlagenexzitonen in einer WSe_2/WS_2 -Heterostruktur, womit die Bindungsenergien von räumlich indirekten Exziton erstmals auf 126 ± 6 meV bestimmt werden konnte. Durch Rückverfolgung aller Exzitonspezies - unabhängig von ihrem Schwerpunktsimpuls,

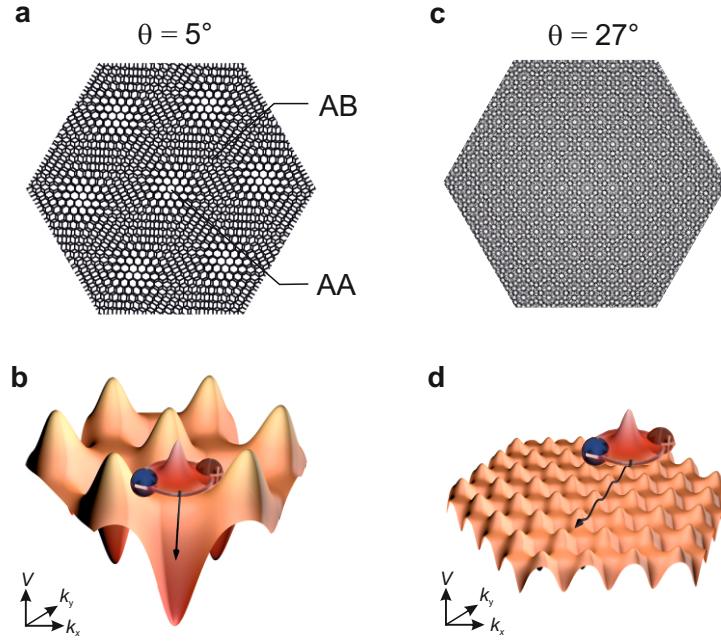


Abbildung 4.12. | **a,c**, Durch Stapeln einer WSe₂- und einer WS₂-Monolage unter einem Winkel von $\theta = 5^\circ$ (**a**) und $\theta = 27^\circ$ (**c**) entsteht ein Moiré-Übergitter, welches in unterschiedlichen atomaren Stapelfolgen (AB bzw. AA) resultiert. **b,d**, Dieses Moiré-Muster verursacht abhängig vom Stapelwinkel θ eine lokale periodische Modulation der potentiellen Energie. Kleine θ (**b**) begünstigen die Lokalisierung von Interlagenexzitonen, da hier die Periodizität der Modulation den Exziton-Bohrradius übersteigt. Für große θ (**d**) hingegen ist keine Lokalisierung möglich, da die Breite der Potentialmulden den Exziton-Bohrradius deutlich unterschreitet (siehe auch [Mer19b]).

ihrer Spinausrichtung oder jeglicher Interband-Auswahlregeln - entsteht erstmals die Möglichkeit die unerwartet effiziente Transformation von räumlich direkten zu indirekten Exzitonen zu enthüllen, wobei keine dominante, intermediäre Plasmaphase ungebundener e - h -Paare auftritt. Dabei hat der Stapelwinkel einen erheblichen Einfluss auf die Formations- und Thermalisierungsdynamik von Interlagenexzitonen. So tritt eine Blauverschiebung der exzitonischen $1s$ - $2p$ -Resonanz auf, die vermutlich das Resultat eines Quanteneinschlusses in einem Moiré-Muster atomarer Längenskala ist. Um zukünftig diese sogenannten Moiré-Exzitonen [Yu17, Tra19, Sey19] und Moiré-induzierte Effekte direkt zu messen, bedarf es experimenteller Methoden mit einer Ortsauflösung im Nanometer-Bereich. Bislang wurden mit Hilfe von

Rastertunnelmikroskopie erste Erfolge erzielt [Ker19, Zha20]. Jedoch erfordert dieser Ansatz elektrisch leitende Proben oder sehr komplexe und fragile Probenstrukturen. Eine weitere, kontaktfreie Methode stellt die Nahfeldmikroskopie dar, welche bereits Intersubbandübergänge in dünnen TMDC-Schichten [Sch18b] und den Einfluss eines Moiré-Übergitters in verdrehten Graphen-Bilagen enthüllte [Sun18]. Künftig könnte Nahfeldmikroskopie [Eis14] oder Rastertunnelmikroskopie [Coc16] mit Femtosekunden-Zeitauflösung sogar die Dynamik von Moiré-Exzitonen direkt im Ortsraum visualisieren.

Maßgeschneiderte Coulomb-Korrelationen verdrehter Van-der-Waals-Homobilagen

Typischerweise werden Coulomb-Korrelationen in Festkörpern durch die Materialzusammensetzung bestimmt und können, wie im vorherigen Kapitel gezeigt, durch die Herstellung von Heterostrukturen gezielt modifiziert werden. Van-der-Waals-Schichtstrukturen bieten dabei jedoch einen völlig neuen Freiheitsgrad: den Stapelwinkel zwischen benachbarten Lagen. Er ermöglicht es das Halbmetal Graphen in einen Mott-Isolator [Cao18a], Supraleiter [Cao18b] oder Ferromagneten [Sha19] zu verwandeln und läutete damit einen Paradigmenwechsel in der Festkörperphysik ein. In Van-der-Waals-Heterostrukturen dominiert der Ladungstransfer zwischen den Lagen die elektronischen Korrelationen (siehe Kapitel 4). Demgegenüber werden die physikalischen Eigenschaften von Van-der-Waals-Bilagen des selben Materials, den sogenannten Homobilagen, maßgeblich durch den Stapelwinkel beeinflusst. So ermöglichen Hybridisierungseffekte in Homobilagen zwischen den elektronischen Zuständen einzelner Lagen die Bandstruktur extern mittels des Stapelwinkels zu kontrollieren [Ale19, Kun18, vdZ14, Jia14, Hor18, Hsu19, Ger19]. Darüber hinaus werden topologische Phasen [Ton17, Wu17, Yu17, Wu19], Spin-Pseudospin-Kopplung [Jin19a], sowie ultraflache elektronische Bänder und Scherungssolitonen [Nai18] auf der Basis von TMDCs diskutiert. Bislang gewährte Interband-Photolumineszenzspektroskopie in Kombination mit theoretischen Berechnungen nützliche Einblicke in stapelwinkelinduzierte Änderungen der elektronischen Struktur

[vdZ14, Liu14, Wan18]. Interbandspektroskopie erfasst lediglich optisch helle Exzitonen, wohingegen die Zerfalls- und Formationsdynamiken von Exzitonen in typischen TMDCs wie WSe₂ und insbesondere in verdrehten TMDC-Bilagen von optisch dunklen Zuständen dominiert werden [Zha15, Nay17]. Zudem war es diesen Studien nicht möglich die interne Struktur von Exzitonen aufzuzeigen. Damit erscheint ein tiefgreifendes Verständnis der zugrundeliegenden Coulomb-Korrelationen schwierig, welches jedoch unverzichtbar hinsichtlich der Gestaltung neuartiger Materialeigenschaften ist.

Wie bereits gezeigt wurde (siehe Kapitel 3 und 4), koppeln MIR-Lichtimpulse direkt an Lyman-artige Übergänge optisch heller als auch optisch dunkler Exzitonen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte somit erstmals der Effekt des Stapelwinkels auf exzitonische Korrelationen isoliert werden. Durch Ausnutzen der internen $1s$ - $2p$ -Resonanz von Exzitonen in WSe₂-Homobilagen lässt sich zeigen, wie die interne Struktur und Dynamik dieser Quasiteilchen einzig durch den Stapelwinkel verändert werden kann. Dabei kann die Bindungsenergie der Exzitonen um bis zu einen Faktor 2 renormiert, ihre Lebensdauer um mehr als eine Größenordnung verändert und die Exziton-Exziton-Wechselwirkung unter einem bestimmten Winkel erheblich durchgestimmt werden. Diese faszinierenden Beobachtungen werden quantitativ durch eine mikroskopische Vielteilchentheorie erklärt, welche den Überlapp der Wellenfunktionen, das Interlagentunneln und die Hybridisierungseffekte an der atomaren Grenzfläche zur Beschreibung maßgeschneiderter Hybridexzitonen nutzt. Diese Erkenntnisse wurden im Fachjournal *Nature Communications* [Mer20] publiziert und zeigen erstmals direkt den Einfluss des Stapelwinkels auf Coulomb-Korrelationen benachbarter TMDC-Monolagen, welcher es ermöglicht exzitonische Korrelation präzise maßzuschneidern. Die folgende Diskussion der Ergebnisse orientiert sich dabei an dieser Publikation.

5.1. Probenstruktur und Charakterisierung

Die WSe₂-Bilagen wurden mittels mechanischer Exfoliation und anschließendem deterministischen Transfer hergestellt, wie bereits in Kapitel 4.1 beschrieben. Dabei werden Monolagen mechanisch vom Volumenkristall unter Verwendung der viskoelastischen Transfermethode abgezogen [CG14]. Beide konstituierenden WSe₂-

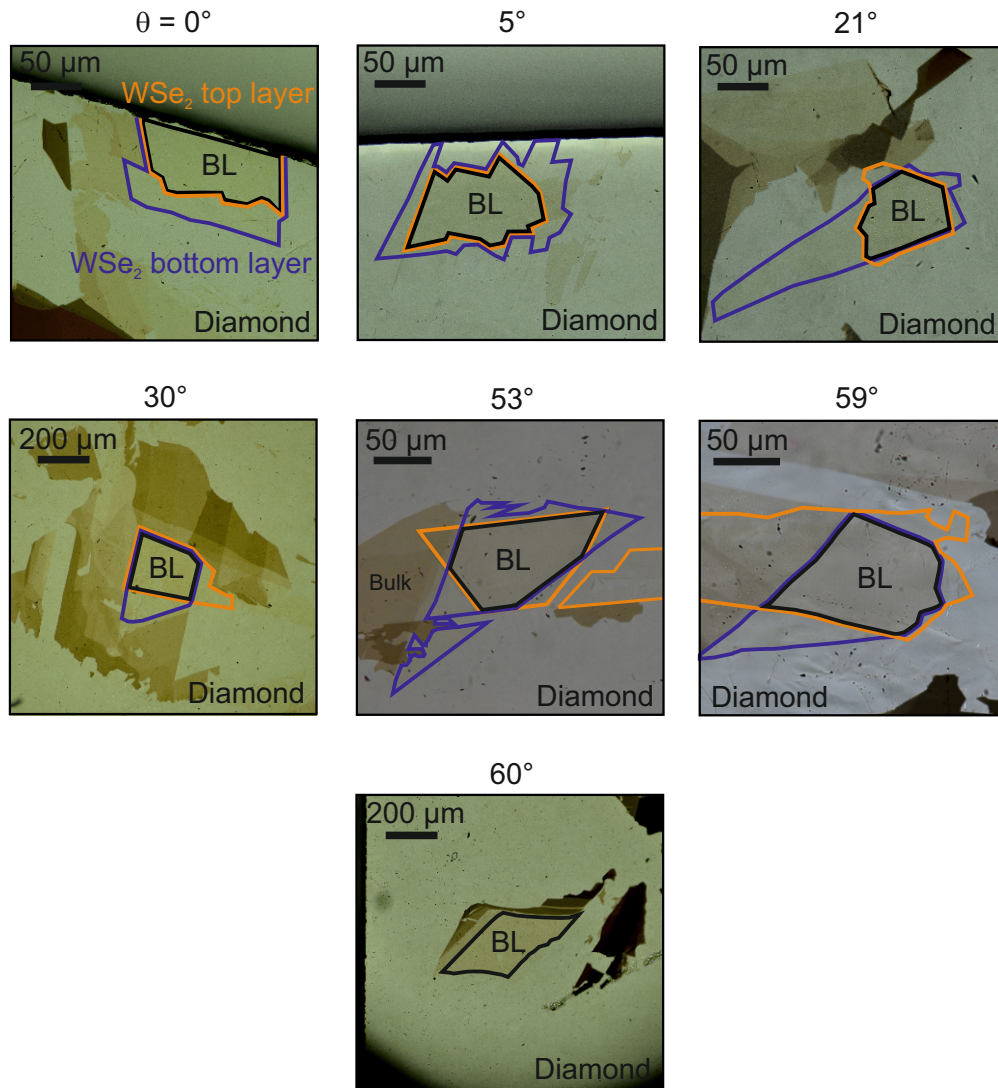


Abbildung 5.1. | Mikroskopbilder der WSe₂-Homobilagen mit Stapelwinkeln von $\theta = 0^\circ$, 5° , 21° , 30° , 53° und 60° jeweils auf einem Diamantsubstrat. Der blaue/orange Rahmen kennzeichnet die untere/obere Monolage. Der schwarze Rahmen markiert den Überlappbereich, in dem sich die Homobilage ausbildet. Im Fall von $\theta = 60^\circ$ wurde die Homobilage direkt exfoliert (siehe auch [Mer20]).

Monolagen wurden unter einem optischen Mikroskop untersucht und anschließend auf einem Diamantsubstrat übereinander gestapelt. Während des Transferprozesses können die laterale Position und die Rotation der Schichten mit Hilfe von Mikro-

Positioniertischen genau kontrolliert werden. Um die zwischen den Monolagen eingeschlossenen Adsorbate zu entfernen wurden die Proben bei einer Temperatur von 150°C und einem Druck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar für 5 Stunden ausgeheizt. Abbildung 5.1 zeigt die lichtmikroskopischen Aufnahmen aller innerhalb der Studie verwendeten WSe₂-Homobilagen. Für jede Probe bilden die beiden Monolagen in ihrem Überlappbereich eine Homobilage (BL) mit einer Größe von mindestens $60 \times 60 \mu\text{m}^2$. Die relative Orientierung der WSe₂-Monolagen deckt den gesamten Bereich von Stapelwinkeln von $\theta = 0^\circ$ bis 60° ab.

Vor dem Transferprozess wurde die kristallographische Orientierung der einzelnen Lagen bestimmt. Dies geschieht durch polarisationsaufgelöste Erzeugung der zweiten Harmonischen (englisch: *second harmonic generation*, SHG) unter Drehung der Polarisationssebene [Kun18, Lin19]. Isolierte Bereiche der Probenstruktur wurden durch einen linear polarisierten Femtosekundenimpuls eines Ti:Sa-Lasers angeregt und die Intensität der zweiten Harmonischen parallel zum treibenden Feld $I_{2\omega,\parallel}$ aufgezeichnet. Daraus ergeben sich charakteristische Muster sechszähliger Symmetrie für die untere (blau) und obere (orange) Monolage, deren Maxima die *armchair*-Richtung widerspiegeln (Abb. 5.2). Die Hochsymmetrierichtungen wurden zusätzlich durch numerische Anpassung der Funktion $\cos^2(3\beta - \gamma)$ an die experimentellen Daten extrahiert, wobei β die Orientierung der linear polarisierten Laserfundamentalen und γ die relative Orientierung der *armchair*-Richtung angibt [Lin19]. Diese Methode ist nicht empfindlich auf das elektrische Feld der zweiten Harmonischen, sondern lediglich auf deren Intensität. Somit bleibt zunächst unklar ob die Intensitätsmaxima die in Abbildung 5.2 jeweils einen Winkel von $\Delta\gamma$ aufspannen, einen Stapelwinkel von $\theta = \Delta\gamma$ oder $\theta = 60^\circ - \Delta\gamma$ ergeben. Diese Unsicherheit kann durch Messung der Polarisationsanisotropie der zweiten Harmonischen $I_{2\omega,\parallel}$ im Bereich der Homobilage beseitigt werden (Abb. 5.2, schwarze Punkte). Eine starke destruktive Interferenz zeugt von einer Ausrichtung nahe der natürlichen 2H-Konfiguration [Mal13, Hsu19], die einen Stapelwinkel von $\theta = 53^\circ$ für die in Abbildung 5.2a gezeigte Probe impliziert. In ähnlicher Weise zeigt Abbildung 5.2b die Intensität der zweiten Harmonischen $I_{2\omega,\parallel}$, welche aufgrund der starken destruktiven Interferenz auf einen Stapelwinkel von $\theta = 59^\circ$ schließen lässt. Für die in Abbildung 5.2c gezeigte Probe ist hingegen konstruktive Interferenz von $I_{2\omega,\parallel}$ zwischen den einzelnen Monolagen zu beobachten, wodurch θ

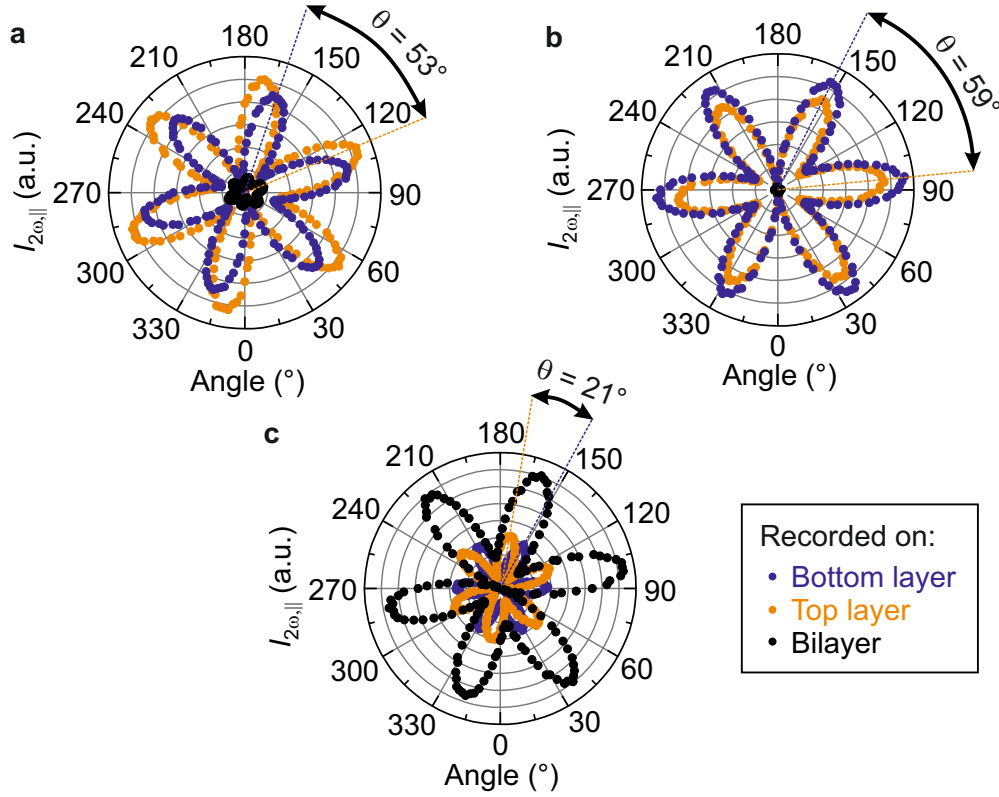


Abbildung 5.2. | **a-c**, Polarisationskomponente der zweiten Harmonischen $I_{2\omega,||}$ mit paralleler Polarisation relativ zum anregenden Laserlicht. Die charakteristischen Muster sechszähliger Symmetrie zeigen die *armchair*-Richtung der unteren (blaue Punkte) und oberen (orange Punkte) Monolage an. Zusätzlich wurde die Intensität der zweiten Harmonischen in der Bilagenregion (schwarze Punkte) aufgezeichnet. Die destruktive Interferenz in **a** und **b** spricht für eine kristallographische Ausrichtung nahe der 2H-Stapelfolge, wohingegen die konstruktive Interferenz in **c** für eine 3R-Konfiguration spricht. Daraus lassen sich Stapelwinkel von $\theta = 53^\circ$ (**a**), $\theta = 59^\circ$ (**b**) und $\theta = 21^\circ$ (**c**) ableiten (siehe auch [Mer20]).

zu 21° bestimmt wird. Bei einem Stapelwinkel von $\theta = \Delta\gamma = 30^\circ$ erübrigt sich die obige Fallunterscheidung. Für einige der Proben in Abbildung 5.1 konnte der Stapelwinkel auf alternative Weise bestimmt werden. Im Fall von $\theta = 60^\circ$ ist die Struktur eine native Bilage. Die übrigen Proben wurden ausgehend von einer sehr großen exfolierten Monolage hergestellt. Hierzu wurde etwa die Hälfte der Monolage auf das Diamantsubstrat Van-der-Waals-kontaktiert und anschließend der Transfer

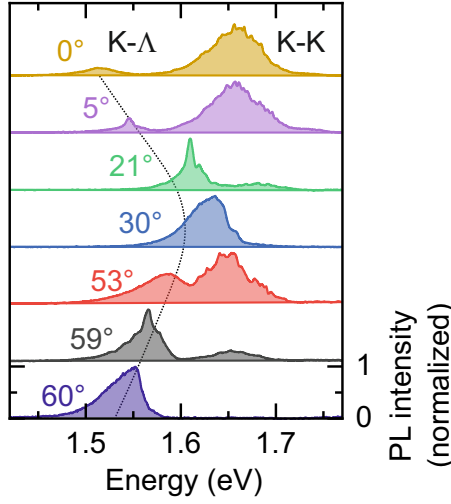


Abbildung 5.3 | Photolumineszenzspektren der Proben aus Abb. 5.1 als Funktion der Photonenenergie für unterschiedliche Stapelwinkel θ , aufgenommen bei einer Temperatur von 5 K. Die schwarz gepunkteten Linien dienen der Veranschaulichung des Verlaufs der K- Λ -Interbandresonanz. Die K-K-Interbandresonanz liegt jeweils bei höheren Energien.

ruckartig unterbrochen, wodurch die Monolage in zwei Teile gespalten wird. Auf diese Weise ist die Kristallorientierung beider Hälften identisch und durch präzise Rotation des Diamantsubstrats kann der Stapelwinkel in situ kontrolliert werden, ohne auf polarisationsaufgelöste SHG zurückgreifen zu müssen.

Anschließend wurde die Mikrophotolumineszenzintensität der Homobilagen mit einem Dauerstrichlaser mit einer Zentralwellenlänge von 488 nm aufgezeichnet. Die von den Bilagen emittierte Strahlung wird in Reflektionsgeometrie detektiert, in einem Spektrometer aufgespalten und mit Hilfe einer CCD-Kamera ausgelesen. Die resultierenden Spektren (Abb. 5.3) zeigen eine einzelne Emissionslinie bei einer Energie von $\sim 1,54$ eV für die native Bilage mit $\theta = 60^\circ$ (2H-Stapelfolge), welche der phononassistenten strahlenden Rekombination von K- Λ -Exzitonen zugeordnet werden kann [Lin18]. Für $\theta = 59^\circ$ zeigt diese Emissionslinie eine Blauverschiebung von 20 meV und ein zweites Maximum tritt bei einer Energie von 1,65 eV auf, welches dem direkten optischen Übergang am K-Punkt entspricht. Der Trend der Blauverschiebung des K- Λ -Übergangs setzt sich für $\theta = 53^\circ$ fort, bis schließlich für $\theta = 30^\circ$ beide spektrale Signaturen verschmelzen. Wird der Stapelwinkel über $\theta = 21^\circ$ und 5° weiter bis auf 0° (3R-Stapelfolge) reduziert, können die beiden Emissionslinien wieder voneinander unterschieden werden und nähern sich letztlich jeweils einer Energie von 1,52 eV und 1,66 eV. Ähnliche Charakteristika der Photolumineszenz in Abhängigkeit vom Stapelwinkel sind in der Literatur [vdZ14, Jia14, Liu14] zu finden. Um jedoch Änderungen der Einteilchen-Bandstruktur von modifizierten Coulomb-

Korrelationen zu unterscheiden, ist es notwendig, über die Betrachtung von Interbandübergängen hinauszugehen. Dies geschieht im folgenden Abschnitt durch direkte Messung exzitonischer Korrelationen in Abhängigkeit vom Stapelwinkel.

5.2. Dielektrische Antwortfunktion verdrehter Homobilagen

Um die mikroskopischen Mechanismen und die Rolle von Coulomb-Korrelationen in verdrehten Homobilagen zu verstehen, soll nun die interne Struktur und Bindungsenergie von photogenerierten Exzitonen eingehend studiert werden. Die hierbei verwendete Messmethode ist analog zu Kapitel 3 und 4. Ein NIR-Laserimpuls mit einer Dauer von 100 fs und einer Photonenenergie von 1,68 eV generiert resonant $1s$ -A-Exzitonen in der WSe₂-Bilage. Nach einer variablen Pumpverzögerungszeit t_{pp} wird das Exzitonensemble von einem phasenstarken MIR-Impuls abgetastet und mittels einer Fourier- und Fresnel-Analyse der Realteil der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ und der Realteils der dielektrischen Funktion $\Delta\varepsilon_1$ extrahiert. Abbildung 5.4 enthält die Änderung der dielektrischen Funktion von sieben WSe₂-Homobilagen mit unterschiedlichem Stapelwinkel θ bei einer Pumpverzögerungszeit von $t_{pp} = 5,1$ ps, zu der das optisch angeregte System bereits thermalisiert ist (siehe Abschnitt 5.3). Für alle Stapelwinkel weist $\Delta\sigma_1$ (Abb. 5.4a) ein klares Maximum und ein zugehöriges dispersives Verhalten in $\Delta\varepsilon_1$ (Abb. 5.4b) auf, welches die resonante Antwort der optisch angeregten Probe zum Ausdruck bringt. Wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, handelt es sich bei diesen Resonanzen um den internen $1s$ - $2p$ -Übergang von hybriden Exzitonen. Zwischen $\theta = 60^\circ$ und 30° erfährt die Resonanz mit abnehmendem Stapelwinkel eine Blauverschiebung (Abb. 5.4a, gestrichelte Linie, blauer Pfeil). Erstaunlicherweise zeigt die Resonanz für $\theta = 0^\circ$ ein gegensätzliches Verhalten: sie verschiebt sich zu deutlich kleineren Energien (roter Pfeil) und gewinnt an Oszillatorstärke verglichen mit $\theta = 60^\circ$.

Eine quantitative Analyse der Daten erfolgt mit Hilfe eines phänomenologischen Zwei-Komponenten-Modells. Dieses ist vergleichbar zu jenem in Kapitel 4 und beinhaltet einen Lorentz-Resonator, welcher die intraexzitonische Resonanz repräsentiert, sowie eine niederenergetische Resonanz unterhalb des Spektralbereichs des

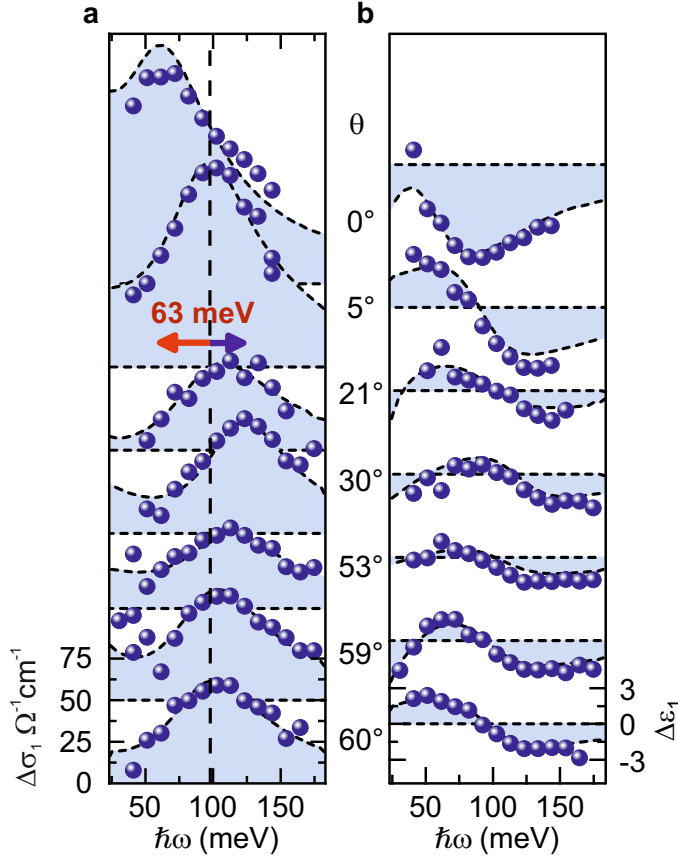


Abbildung 5.4 | a,b Pump-induzierte Änderung des Realteils der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ (a) und der dielektrischen Funktion $\Delta\varepsilon_1$ (b) als Funktion der Photonenenergie $\hbar\omega$ für unterschiedliche Stapelwinkel θ (Verzögerungszeit: $t_{pp} = 5,1$ ps, Temperatur: $T = 5$ K, Pumpfluss: $\Phi = 27 \mu\text{Jcm}^{-2}$). Blaue Kugeln: Experimentelle Daten. Blau schattierte Flächen: Anpassung des phänomenologischen Modells an die experimentellen Daten. Gestrichelte Linien und blaue/rote Pfeile verdeutlichen die Blau/Rotverschiebung der intraexzitonen Resonanzenergie für zunehmende Fehlanpassung des Stapelwinkels relativ zur 2H-Konfiguration (siehe auch [Mer20]).

MIR-Abstimpulses, die die dielektrische Antwort angeregter oder ungebundener e - h -Paare modelliert (siehe Anhang B.2). Abbildung 5.5 bestätigt eine systematische Blauverschiebung der exzitonenischen $1s$ - $2p$ -Übergangsenergie von 100 meV für $\theta = 60^\circ$ hin zu 121 meV für $\theta = 30^\circ$. Zudem sticht eine starke Rotverschiebung der Resonanz auf 67 meV für $\theta = 0^\circ$ ins Auge, was im Vergleich zu $\theta = 30^\circ$ einer Reduktion der Resonanzenergie um einen Faktor 2 entspricht. Im Fall von $\theta = 0^\circ$ und $\theta = 60^\circ$ weicht die $1s$ - $2p$ -Übergangsenergie, welche ein direktes Maß für die exzitonenische Bindungsenergie ist [Poe15, Mer19b] (siehe Anhang C.2), 33 meV voneinander ab. Damit ist die Bindungsenergie der Exzitonen für $\theta = 0^\circ$ geringer als für $\theta = 60^\circ$. Betrachtet man dagegen den energetisch günstigsten, phononassistierten K- Λ -Interbandübergang (siehe Abb. 5.3) entspricht die Übergangsenergie 1,52 eV für $\theta = 0^\circ$ und 1,54 eV für $\theta = 60^\circ$. Da die Bandlückenenergie typischerweise durch die

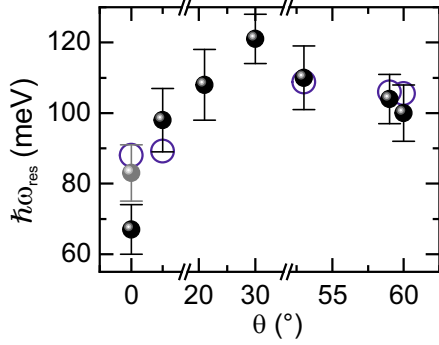


Abbildung 5.5 | $1s$ - $2p$ -Resonanzenergie $\hbar\omega_{\text{res}}$ (schwarze Kugeln) extrahiert aus den Daten in Abb. 5.4 und abgeleitet aus der mikroskopischen Theorie (blaue Kreise) als Funktion des Stapelwinkels θ . Für $\theta = 30^\circ$ sind keine Berechnungen möglich. Im Fall von $\theta = 0^\circ$ hängt $\hbar\omega_{\text{res}}$ stark vom Pumpfluss Φ ab (siehe Anh. C.3), wobei für $\Phi = 7 \mu\text{Jcm}^{-2}$ (graue Kugel) die beste Übereinstimmung erzielt wird. Fehlerbalken: 95%-Konfidenzintervall des Anpassungsverfahrens (siehe auch [Mer20]).

Bindungsenergie abgesenkt wird, steht die geringere/höhere Interbandübergangsenergie im deutlichen Kontrast zu der geringeren/höheren Exzitonbindungsenergie im Fall von $\theta = 0^\circ/\theta = 60^\circ$. Deshalb ist eine klare Unterscheidung zwischen stapelwinkelinduzierten Änderungen der Einteilchen-Bandstruktur und der von Coulomb-Korrelationen unverzichtbar.

5.3. Ultraschnelle Formation hybrider Exzitonen

Stapelwinkelabhängige Änderungen der Einteilchen-Bandstruktur haben sich bislang in exzitonischen Interbandresonanzen manifestiert [vdZ14, Kun18, Ale19]. Die ultraschnelle Exzitondynamik in verdrehten Van-der-Waals-Bilagen wurde jedoch noch nicht direkt beobachtet, obwohl der Stapelwinkel, wie zuvor gezeigt, die interne exzitonische Struktur deutlich renormiert. Durch Abtasten der $1s$ - $2p$ -Resonanz zu unterschiedlichen Zeiten nach resonanter Interbandanregung wird im Folgenden die Formations- und Thermalisierungsdynamik von Exzitonen abhängig vom Stapelwinkel direkt verfolgt.

In Abbildung 5.6a,b ist die pumpinduzierte Änderung der dielektrischen Funktion der Bilagen mit $\theta = 60^\circ$ und $\theta = 0^\circ$ für zwei repräsentative Pumpverzögerungszeiten $t_{\text{pp}} = 0$ ps und $t_{\text{pp}} = 10$ ps dargestellt. Für $t_{\text{pp}} = 0$ ps ergibt sich für beide Proben ein Maximum in $\Delta\sigma_1$ bei einer Energie von $\hbar\omega_{\text{res}} = 93$ meV. Nach 10 ps sind deutliche Abweichungen zwischen den dielektrischen Funktionen der Proben erkennbar. Für $\theta = 60^\circ$ ist die Resonanzenergie um ~ 7 meV leicht blau verschoben, während für $\theta = 0^\circ$ eine Rotverschiebung von ~ 30 meV auftritt. Extrahiert man

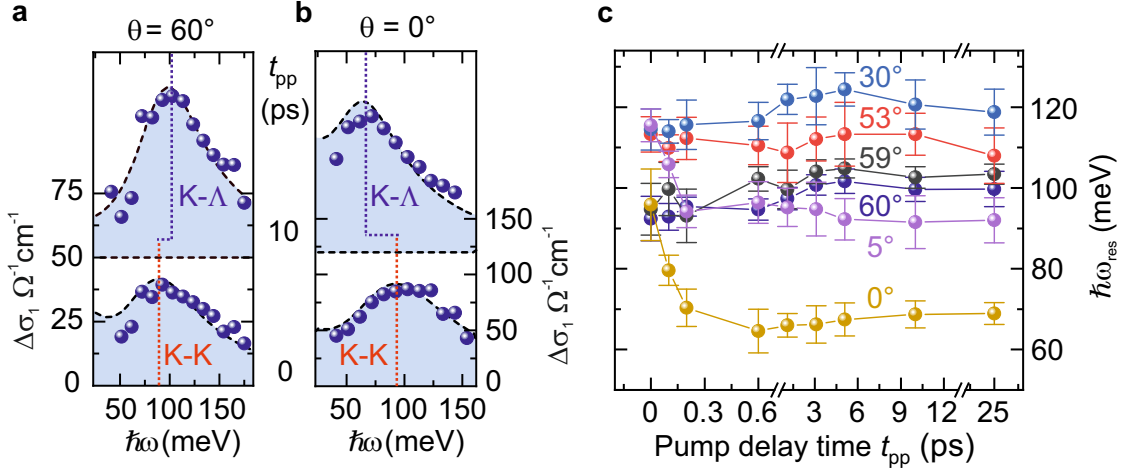


Abbildung 5.6. | **a,b**, Pumpinduzierte Änderung des Realteils der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ als Funktion der Photonenenergie $\hbar\omega$ für zwei Pumpverzögerungszeiten t_{pp} nach optischer Anregung einer WSe₂-Bilage mit einem Stapelwinkel von $\theta = 60^\circ$ (**a**) und $\theta = 0^\circ$ (**b**). Die blauen Kugeln zeigen die experimentellen Daten, aufgenommen bei einer Temperatur von 5 K und einem Pumpfluss von $\Phi = 27 \mu\text{Jcm}^{-2}$. Die blau schattierten Flächen stellen die Anpassung des phänomenologischen Modells an die experimentellen Daten dar. Die rot/blau gestrichelten Linien markieren jeweils die $1s$ - $2p$ -Resonanz der K-K- und K- Λ -Exzitonen. **c**, $1s$ - $2p$ -Resonanzenergie $\hbar\omega_{\text{res}}$ als Funktion der Pumpverzögerungszeit t_{pp} für verschiedene Stapelwinkel θ bei einer Temperatur von 5 K. Die Fehlerbalken stellen das 95%-Konfidenzintervall des Anpassungsverfahrens dar (siehe auch [Mer20]).

die $1s$ - $2p$ -Resonanzenergien der dielektrischen Antwortfunktion für einen größeren Satz von Pumpverzögerungszeiten und Stapelwinkeln, so erhält man die vollständige zeitliche Entwicklung der internen exzitonischen Übergänge (Abb. 5.6c). Die Resonanzenergie nimmt in Abhängigkeit von t_{pp} für einen Stapelwinkel von $\theta = 0^\circ$ deutlich ab (orange Kugeln), während für $\theta = 60^\circ$ (graue Kugeln) eine Tendenz zu höheren Energien besteht. Die jeweilige Verschiebung lässt sich auf die Bildung von K- Λ -Exzitonen nach anfänglicher Photoanregung von K-K-Zuständen zurückführen. Da in WSe₂-Bilagen das globale Leitungsbandminimum am Λ - und Λ' -Punkt liegt [Wal17], erfolgt nach optischer Anregung am K-Punkt eine effiziente Streuung von Elektronen via Phononen in die Λ - und Λ' -Täler (siehe Abb. 5.7a). Für $\theta = 60^\circ$ weisen die resultierenden K- Λ -Exzitonen aufgrund der größeren effektiven Masse der Elektronen im Λ -Tal [Dei19, Kor15] eine höhere Bindungsenergie auf. Folglich

steigt die $1s$ - $2p$ -Übergangsenergie im Vergleich zu den anfänglich erzeugten K-K-Exzitonen an. Eine ähnliche Entwicklung von $\hbar\omega_{\text{res}}$ ist für $\theta = 59^\circ$ zu beobachten. Im Fall von $\theta = 53^\circ$ und 30° ist die exzitonische Resonanz für späte Pumpverzögerungszeiten noch deutlicher blauverschoben, wohingegen sich für Stapelwinkel $\theta < 30^\circ$ eine dynamische Rotverschiebung einstellt und für $\theta = 0^\circ$ einer Abnahme der Resonanzenergie von etwa 28% innerhalb von 600 fs stattfindet.

Um diese überraschenden Beobachtungen zu erklären, ist es notwendig neben Effekten der Einteilchen-Bandstruktur ebenfalls Coulomb-Korrelationen direkt mit einzubeziehen. Dies geschieht durch ab initio Berechnungen basierend auf Dichtefunktionaltheorie kombiniert mit Dichtematrixtheorie. Die Berechnungen wurden von der Gruppe von Prof. Janina Maultzsch und Prof. Ermin Malic durchgeführt (siehe Anhang C.1 und C.2). Wie zuvor erörtert, liegt das globale Minimum des Leitungsbandes in WSe_2 -Bilagen an den Λ - und Λ' -Punkten, was nach optischer Anregung zu einer transienten Verschiebung der exzitonischen $1s$ - $2p$ -Resonanz führt. Die Leitungsbandzustände in den Λ - und Λ' -Tälern bestehen aus Selen- p -Orbitalen, deren Überlapp mit den entsprechenden Wellenfunktionen der benachbarten Monolage ein effizientes Interbandtunneln der Elektronen [Liu15] erlaubt und so zur Hybridisierung exzitonischer Wellenfunktionen (X_{hyb}) führt. Dieses Szenario lässt sich nachstellen, indem man annimmt, das Exziton bestünde aus einem Loch, das ohne Beschränkung der Allgemeinheit in der oberen Monolage fixiert ist und einem Elektron, das sich entweder in der oberen Λ_{top} oder unteren Λ_{bot} Monolage befindet (siehe Abb. 5.7b und Anhang C.2). Im Rahmen der Dichtematrixtheorie entspricht dies dem Analogon eines Intra- (X_{intra}) beziehungsweise Interlagenexzitons (X_{inter}), dabei wird die Energie beider Exzitonenspezies maßgeblich durch die Coulomb-Anziehung der jeweiligen e - h -Paar-Konfiguration beeinflusst. Des Weiteren hängt die Energie der Interlagenexzitonen von der Spin-Bahn-Aufspaltung des Leitungsbandes der unteren Schicht ab. Die parabolischen Dispersionsrelationen der Exzitonen E_{intra} und E_{inter} sind aufgrund des Stapelwinkels θ im Impulsraum gegeneinander versetzt (siehe Abb. 5.7b). Abhängig vom Überlapp der exzitonischen Wellenfunktionen von X_{intra} und X_{inter} im Impulsraum (Abb. 5.7c, blaues/oranges Gitter) können diese Zustände unterschiedlich effektiv hybridisieren. Der Überlapp (Abb. 5.7, violette Flächen) hängt dabei kritisch von θ und der orbitalen Quantenzahl der exzitonischen Zustände ab, die die Ausdehnung der Wellenfunktionen

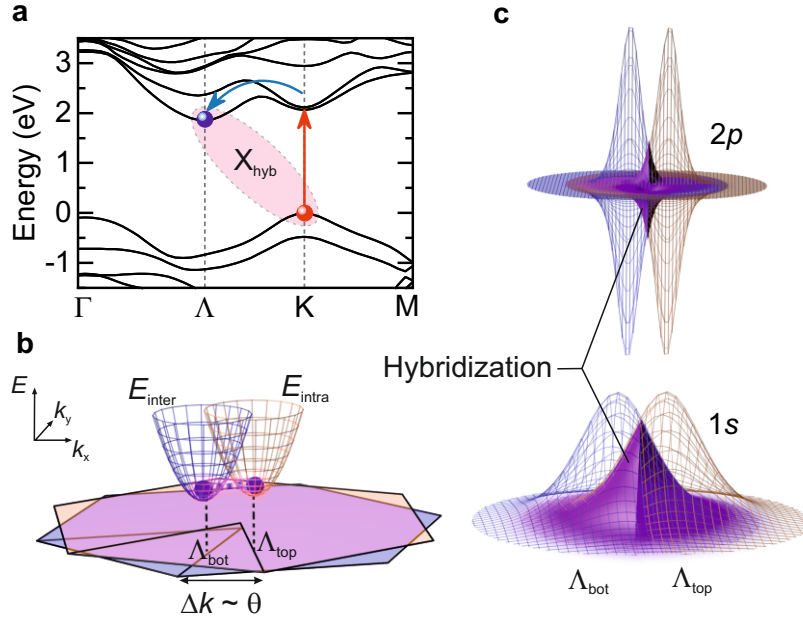


Abbildung 5.7. | **a**, Einteilchen-Bandstruktur der WSe₂-Bilage für $\theta = 60^\circ$, berechnet anhand von Dichtefunktionaltheorie (siehe Anhang C.1). Nach resonanter Anregung (roter Pfeil) am K-Punkt streuen Elektronen mit Hilfe von Phononen (blauer Pfeil) in das energetisch günstig liegende Λ -Tal und bilden Hybridexzitonen (X_{hyb}). **b**, Innerhalb des mikroskopischen Modells ist das Elektron für eine endliche kristallographische Fehlanpassung am Λ -Punkt der oberen (Λ_{top}) oder unteren (Λ_{bot}) Lage lokalisiert. Durch Verdrehen der Lagen ist die parabolische Dispersionsrelation der Intra- (E_{intra}) und Interlagenexzitonen (E_{inter}) im Impulsraum um die Impulsdifferenz Δk zwischen Λ_{top} und Λ_{bot} versetzt. Der starke Überlapp der Wellenfunktionen zwischen den Lagen begünstigt Elektronentunneln und Exzitonhybridisierung (lila Schimmer). **c**, Der Überlapp (violette Fläche) der exzitonischen Wellenfunktionen (blaues/oranges Gitter) im Impulsraum wird durch Δk bestimmt. Der Übersichtlichkeit halber ist nur der Realteil der Wellenfunktionen dargestellt (siehe auch [Mer20]).

im Impulsraum definiert. Analog zur Hybridisierung von Molekülorbitalen werden bindende und antibindende Exzitonenzustände gebildet. Da die Energieaufspaltung zwischen bindenden und antibindenden $1s$ -Zuständen bis zu ~ 500 meV beträgt, liegt der antibindende Exzitonenzustand außerhalb des MIR-Abtastspektrums, weshalb nur die energetisch niedrigsten $1s$ - und $2p$ -Hybridzustände (Abb. 5.8, magentafarbene

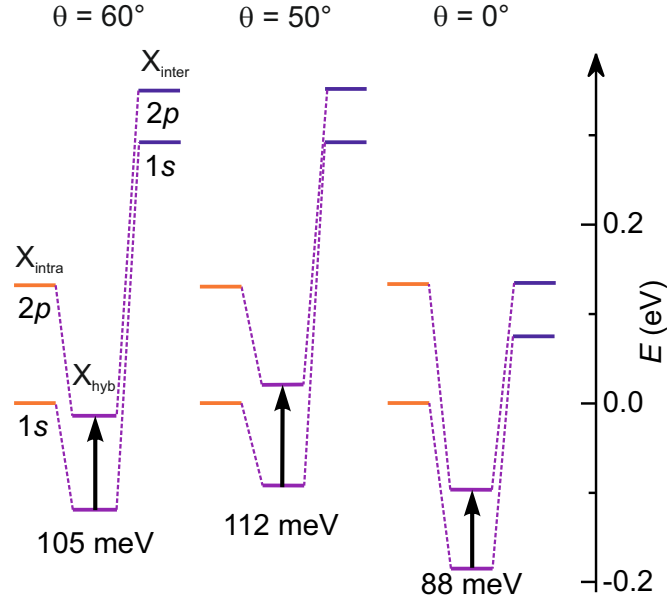


Abbildung 5.8. | Die Hybridisierung der 1s- und 2p-Exzitonwellenfunktion senkt die Energieniveaus (magentafarbene Linien) relativ zu den jeweiligen nicht hybridisierten Zuständen X_{intra} und X_{inter} (blaue/orange Linien). Die jeweilige Situation ist für $\theta = 60^\circ$, $\theta = 50^\circ$ und $\theta = 0^\circ$ skizziert, wobei der Energienullpunkt in den nicht hybridisierten 1s-Zustand bei $\theta = 60^\circ$ gelegt wurde. Vertikale schwarze Pfeile markieren entsprechende 1s-2p-Übergangsenergien (siehe auch [Mer20]).

Linien) betrachtet werden. Abhängig vom Überlapp der exzitonischen Wellenfunktionen von X_{intra} und X_{inter} im Impulsraum (Abb. 5.7c, blaues/oranges Gitter) können diese Zustände unterschiedlich effektiv hybridisieren. Der Überlapp (Abb. 5.7, violette Flächen) hängt dabei kritisch von θ und der orbitalen Quantenzahl der exzitonischen Zustände ab, die die Ausdehnung der Wellenfunktionen im Impulsraum definiert.

Die Abhängigkeit der 1s-2p-Übergangsenergie vom Stapelwinkel θ resultiert letztlich aus den unterschiedlichen Hybridisierungsgraden beider Zustände respektive der damit verbundenen energetischen Absenkung. Für $\theta = 60^\circ$ weisen X_{intra} und X_{inter} deutlich unterschiedliche Energien auf (Abb. 5.8). Diese Situation ist charakteristisch für die 2H-Stapelfolge für die der Wellenfunktionsüberlapp von Intra- und Interlagenexzitonen, welche Elektronen aus dem Λ - beziehungsweise Λ' -Tal enthalten, am stärksten ist. Da eine Hybridisierung nur für elektronische Bänder gleichen Spins auftritt und die Spin-Bahn-Aufspaltung für die beiden Täler ein entgegengesetztes Vor-

zeichen aufweist, entsteht ein energetischer Versatz der nicht hybridisierten Zustände X_{intra} und X_{inter} von etwa 200 meV. Trotz dieser Fehlanpassung wird die Energie der Hybridzustände X_{hyb} signifikant reduziert. Bei zunehmender Winkelfehlanpassung ($\theta < 60^\circ$) in Bezug auf die 2H-Stapelfolge hybridisieren die $1s$ -Zustände weiterhin sehr effektiv, da sie über eine weiträumige Verteilung im Impulsraum verfügen. Im Gegensatz dazu sind die $2p$ -Wellenfunktionen stärker im Impulsraum lokalisiert. Nähert sich der Stapelwinkel $\theta = 30^\circ$, reduziert sich der Grad der Hybridisierung der $2p$ -Zustände und die energetische Absenkung schrumpft. Die Kombination dieser Mechanismen führt zu einer deutlichen Blauverschiebung der $1s$ - $2p$ -Resonanz in hervorragender Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen (Abb. 5.5, blaue Kreise). Im Fall der 3R-Stapelung ($\theta = 0^\circ$) sind X_{intra} und X_{inter} nahezu entartet, da beide Zustände Elektronen aus demselben Tal enthalten und die Spin-Bahn-Aufspaltung folglich nicht zu einem Energieversatz führt. Insbesondere die $2p$ -Zustände sind nahezu perfekt energetisch entartet, was die exzitonische Hybridisierung im Vergleich zur nativen Bilage ($\theta = 60^\circ$) verstärkt und zu einer weitaus geringeren $1s$ - $2p$ -Übergangsenergie führt (siehe Abb. 5.8). Die Interlagen-Hybridisierung von Exzitonen bietet somit die einzigartige Möglichkeit die Bindungsenergie dieser Quasiteilchen allein durch den Stapelwinkel benachbarter Lagen gezielt abzustimmen. Jedoch bestimmt dieser Freiheitsgrad nicht nur die interne Struktur von Exzitonen, sondern auch ihre Zerfallszeit und gegenseitige Wechselwirkung. Diese Aspekte sollen im folgenden Abschnitt beleuchtet werden.

5.4. Zerfallsdynamik und Vielteilchen-Wechselwirkung hybrider Exzitonen

Der variable Grad der Interlagen-Hybridisierung von Exzitonen erlaubt es, sowohl die Exzitonzerfallsdynamik als auch die Exziton-Exziton-Wechselwirkung gezielt anzupassen. Um die zeitliche Entwicklung der Exzitonpopulation zu verfolgen, wird die pumpinduzierte Änderung des elektrischen Feldes des Abtastimpulses ΔE bei einer festen elektro-optischen Abtastzeit $t_{\text{EOS}} = 0$ fs [Poe15] als Funktion der Pumpverzögerungszeit t_{pp} aufgezeichnet. In Abbildung 5.9 ist ΔE für eine Reihe von Stapelwinkeln θ dargestellt. In jedem Fall steigt die Exzitondichte nach optischer Anregung

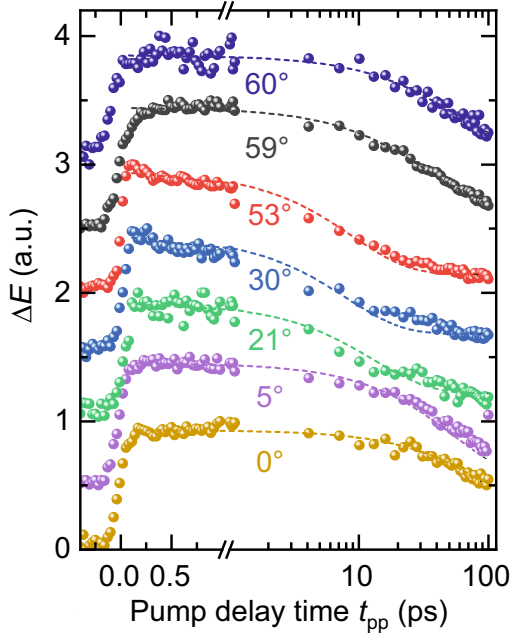


Abbildung 5.9 | Pumpinduzierte Änderung des elektrischen Feldes ΔE des MIR-Abtastimpulses als Funktion der Pumpverzögerungszeit t_{pp} aufgezeichnet für verschiedene Stapelwinkel θ (Kugeln) zu einem fest gewählten Zeitpunkt $t_{EOS} = 0$ fs des elektro-optischen Signals. Zur Veranschaulichung wurden die Kurven vertikal versetzt. Die gestrichelten Linien stellen die Anpassung eines exponentiellen Zerfallsmodells an die experimentellen Daten dar (siehe auch [Mer20]).

durch den NIR-Impuls bei $t_{pp} = 0$ ps schlagartig an. Die Zerfalldynamik hängt jedoch empfindlich von θ ab. Beginnend bei $\theta = 60^\circ$ sinkt die Zerfallszeit, während sich der Stapelwinkel einem Wert von 30° nähert, und steigt für $\theta < 30^\circ$ erneut an. Für $\theta = 0^\circ$ übersteigt die Zerfallszeit jene der $\theta = 60^\circ$ Homobilage. Eine quantitative Analyse der Zerfalldynamik erfolgt durch Anpassungen einer exponentiell abklingenden Modellfunktion an die experimentellen Daten (Abb. 5.9, gestrichelte Linien). Es zeigt sich eine systematische Abnahme der Zerfallszeit τ der Hybridexzitonen (Abb. 5.10a) von $\tau = 54$ ps auf $\tau = 8$ ps, während θ von 60° auf 30° reduziert wird. Interessanterweise steigt die Zerfallszeit für $\theta = 0^\circ$ drastisch an und erreicht einen Wert von 148 ps.

Dieses erstaunliche Verhalten lässt sich durch genauere Betrachtung der hybridisierten Wellenfunktionen im Realraum erklären. Hierfür wird die Position des Lochs wie zuvor in der oberen WSe₂-Monolage fixiert und gemäß dieses Szenarios die Wahrscheinlichkeitsdichte des Elektrons berechnet (Abb. 5.10b-d, blaue Flächen). Aufgrund der starken Interlagenkopplung der Λ - und Λ' -Punkte benachbarter Monolagen ist das Elektron zwischen den Schichten delokalisiert. Für $\theta = 60^\circ$ (Abb. 5.10b) kennzeichnet eine Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte von 23% in der unteren Schicht den Interlagencharakter des hybriden Exzitons. Durch Änderung des Sta-

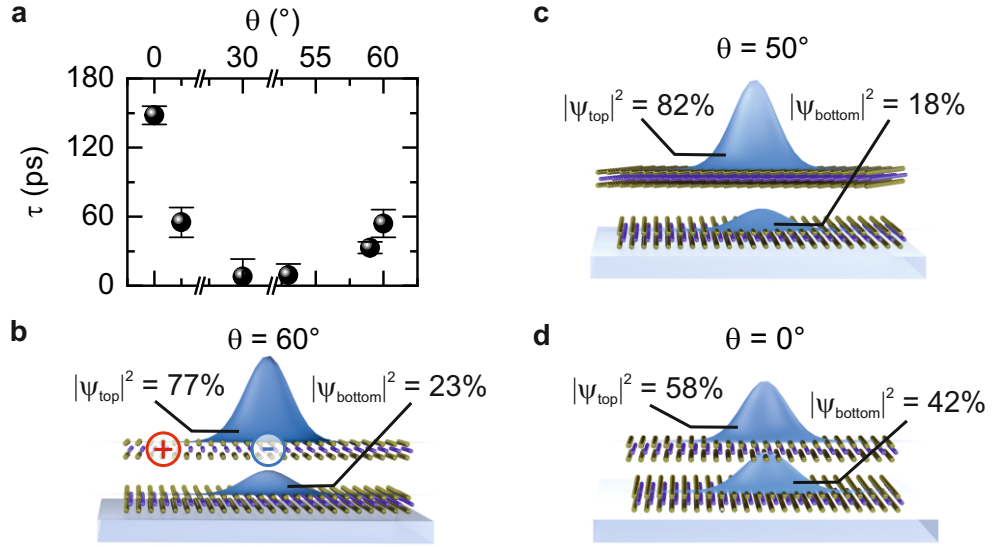


Abbildung 5.10. | **a**, Zerfallszeit der Exzitonpopulation τ als Funktion des Stapelwinkels θ , extrahiert aus den Daten in Abb. 5.9 mit Hilfe eines exponentiellen Zerfallsmodells. Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung des Modells. **b-c**, Berechnete Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des Elektrons innerhalb der beiden WSe₂-Monolagen für Hybridexzitonen bei einem Stapelwinkel von $\theta = 60^\circ$ (**b**), $\theta = 50^\circ$ (**c**) und $\theta = 0^\circ$ (**d**), wobei das Loch als stationär in der oberen Lage angenommen wird (siehe auch [Mer20]).

pelwinkels auf $\theta = 50^\circ$ (Abb. 5.10c) schrumpft der Überlapp der Elektronenorbitale der Leitungsbandzustände, wodurch die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des Elektrons in der unteren Schicht auf 18% verringert wird. Da sowohl die Wellenfunktion des Lochs, als auch die des Elektrons in der oberen Schicht stark überlappen, sinkt die Zerfallszeit des Exzitons, da Prozesse wie phononassistierte strahlende Rekombination [Lin18, Bre20] oder Auger-Rekombination [Poe15] effizienter vonstattengehen. Bei einem Stapelwinkel von $\theta = 30^\circ$ wird die Interlagenkopplung weiter abgeschwächt und die Zerfallszeit der Exzitonen sinkt dementsprechend. Im Gegensatz dazu wird bei $\theta = 0^\circ$ die Interlagenkopplung durch die energetische Entartung der oben diskutierten Leitungsbandzustände am Λ -Punkt verstärkt. Hier erhöht die starke Delokalisierung des Elektrons über die obere (58%) und untere (42%) Schicht die Lebensdauer der Exzitonen deutlich (Abb. 5.10d), da der Hybridzustand interlagenartiger wird. Der stark reduzierte räumliche Überlapp der Elektron- und Loch-Wellenfunktion von Interlagenexzitonen führt üblicherweise

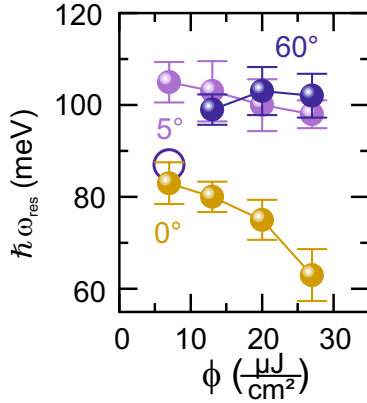


Abbildung 5.11 | $1s$ - $2p$ -Resonanzenergie $\hbar\omega_{\text{res}}$ als Funktion des Pumpflusses Φ aufgezeichnet für $t_{\text{pp}} = 5,1$ ps und einem Stapelwinkel von jeweils $\theta = 0^\circ$, 5° und 60° (Kugeln). Die Resonanzenergie wurde mit Hilfe des phänomenologischen Modells extrahiert, wobei die Fehlerbalken das zugehörige 95%-Konfidenzintervall darstellen (siehe Anhang C.3). Der blaue Kreis markiert die Resonanzenergie, die aus dem mikroskopischen Modell hervorgeht. Proben temperatur: $T = 5$ K (siehe auch [Mer20]).

zu Zerfallszeiten im Bereich von Pikosekunden. Darüber hinaus sorgen die delokalisierten Wellenfunktionen des interlagenartigen Hybridexzitons für ein größeres Übergangsdipolmoment, wodurch die Amplitude von $\Delta\sigma_1$ für $\theta = 0^\circ$ im Vergleich zu $\theta = 60^\circ$ ansteigt (Abb. 5.4).

Die winkelabhängige Delokalisierung der Wellenfunktion kann ebenfalls zur Feinabstimmung der Wechselwirkung zwischen Exzitonen eingesetzt werden. Zu diesem Zweck wird die energetische Position der $1s$ - $2p$ -Resonanz in Abhängigkeit vom Pumpfluss Φ verfolgt (Abb. 5.11). Für $\theta = 0^\circ$ wird eine dramatische Rotverschiebung beobachtet, während diese für $\theta = 5^\circ$ weniger ausgeprägt ist und für $\theta = 60^\circ$ gänzlich ausbleibt (siehe Anhang C.3). Es ist zu erwarten, dass eine effektive Renormierung der Exzitonbindungsenergie letztlich für alle Stapelwinkel auftritt, sofern die Exzitondichte über die in diesem Experiment zugänglichen Werte hinaus erhöht wird. Auf mikroskopischer Ebene wird die kritische Exzitondichte, ab der Abschirmeffekte zu berücksichtigen sind, durch die Ausdehnung der Exzitonwellenfunktion bestimmt. Je größer der jeweilige Exziton-Bohr-Radius ist, desto geringer ist die kritische Dichte, bei der die Orbitale beginnen zu überlappen [Mec18]. Daher ermöglicht eine lateral stark ausgedehnte Exzitonwellenfunktion in Kombination mit der ausgeprägten Delokalisierung zwischen den Monolagen ($\theta = 0^\circ$, siehe Abb. 5.10d) eine effektive Abschirmung der gegenseitigen Coulomb-Anziehung zwischen Elektron und Loch durch benachbarte Exzitonen. Darüber hinaus erhöht die Ausdehnung der Exzitonen über beide Schichten für $\theta = 0^\circ$ ihre Polarisierbarkeit und ermöglicht eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung in Richtung der Flächennormalen der Monolagenebene [Mil17]. Folglich erfahren hybride Exzitonen eine stärkere Renor-

mierung ihrer internen Übergänge mit zunehmender Exzitonendichte im Vergleich zu Intralagenexzitonen in TMDC-Monolagen [Poe15, Cun17]. Letztlich unterschreitet die Bindungsenergie mit steigendem Pumpfluss die des Hybridexzitons mit vernachlässigbarer Vielteilchen-Wechselwirkung. Da die Theorie diese Effekte nicht berücksichtigt, zeigt die theoretisch vorhergesagte Übergangsenergie (siehe Abb. 5.5 und 5.11, blauer Kreis) die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen für niedrige Pumpflüsse (vergleiche graue Kugel in Abb. 5.5).

Zusammenfassend ermöglicht die Interlagen-Hybridisierung von Exzitonen das effektive Maßschneiden von Coulomb-Korrelationen in verdrehten WSe₂-Bilagen. Durch direkte Messung der internen $1s$ - $2p$ -Übergänge von K- Λ -Exzitonen werden systematische Änderungen der exzitonischen Bindungsenergie und Lebensdauer in Abhängigkeit vom Stapelwinkel beobachtet. Ein mikroskopisches Modell, gestützt auf Dichtefunktional- und Dichtematrixtheorie, ermöglicht eine quantitative Beschreibung der zugrundeliegenden Hybridisierungseffekte. Darüber hinaus zeigt sich eine dichteabhängige Renormierung der Exziton-Exziton-Wechselwirkung, welche empfindlich vom Stapelwinkel abhängt. Diese Ergebnisse stellen einen qualitativ neuen Weg zur Feinabstimmung der internen Struktur von Exzitonen in TMDCs und zur Änderung elektronischer und optischer Eigenschaften von Van-der-Waals-Schichtstrukturen basierend auf einem einzigen Material dar. Somit kann das Maßschneiden von Vielteilchen-Korrelationen über einen großen Energiebereich nun systematisch auf die gesamte Vielfalt zweidimensionaler Kristalle ausgedehnt werden, was die Suche nach künstlichen elektronischen Phasen in Van-der-Waals-Heterostrukturen erheblich vereinfacht.

Interlagen-Exziton-Phonon-Hybridisierung

Durch präzise Kontrolle des Stapelwinkels benachbarter Lagen können nicht nur die Bandstruktur [Ale19], sondern auch Coulomb-Korrelationen maßgeschneidert werden, wie im vorhergehenden Kapitel gezeigt wurde. Hierdurch ist es möglich Mott-isolierende [Tan20, Reg20], supraleitende [Lee14, Cao18b] und (anti-)ferromagnetische Phasen [Sha19, Tan20] basierend auf einem einzigen Material zu erzeugen. Diese Entdeckungen wurden bislang im Rahmen elektronischer Korrelationen beschrieben, jedoch betonen theoretische Studien [Wu18b, Lia19] hierbei die kritische Rolle der Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Diese Kopplung führt zu charakteristischen Elementaranregungen wie Fröhlich-Polaronen [Frö54, Mat04], Ladungsträgerdichtewellen (englisch: *charge density waves*, CDW) [Noa91, vW10] und Cooper-Paaren [Bar18] und soll maßgeblich zum Auftreten exotischer Quantenphänomene in 2D-Heterostrukturen beitragen [Wu18b, Lia19]. Anders als in Volumenmaterialien lassen sich elektronische Korrelationen und Gitterdynamik in Van-der-Waals-kontaktierten 2D-Materialien kombinieren. Insbesondere die Kopplung zwischen Ladungsträgern und Phononen an atomar scharfen Grenzflächen von 2D-Heterostrukturen wird weitläufig als die treibende Kraft hinter kontaktinduzierten Phänomenen betrachtet, die im jeweiligen Volumenmaterial nicht auftreten. Hierzu gehört die Hochtemperatursupraleitung in einer FeSe/SrTiO₃-Heterostruktur [Lee14, Ge15], die verstärkte CDW-Ordnung in NbSe₂/hBN-Heterostrukturen [Xi15] und die anomalen Raman-Modi an der Grenzfläche einer WSe₂/hBN-Heterostruktur [Jin17]. Es ist jedoch schwierig Effekte der Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-

Kopplung zu differenzieren und erfordert eine Methode, die sowohl die elektronische, als auch die Gitterdynamik erfasst.

Das folgende Kapitel dieser Arbeit demonstriert die kontaktinduzierte starke Kopplung von Coulomb-Korrelationen und der Gitterdynamik eines benachbarten Van-der-Waals-Materials, die sich in neuen elektrisch neutralen, Quantenzuständen manifestiert. Diese entstehen durch resonante Hybridisierung des internen $1s$ - $2p$ -Übergangs Coulomb-gebundener e - h -Paare und den Gitterschwingungen einer polaren Gipsdeckschicht, woraus gemischte Exziton-Phonon-Eigenmoden - die Lyman-Polaronen - resultieren. Das Durchstimmen der Exzitonresonanz gegenüber den Phononmoden von Gips führt zu einem ausgeprägten Antikreuzungsverhalten und zu Lyman-Polaron-Moden mit einstellbarer Exziton-Phonon-Zusammensetzung. Darüber hinaus kann die Exziton-Phonon-Hybridisierung durch Kontrolle des Wellenfunktionsüberlapps an der atomaren Grenzfläche maßgeschneidert werden. Diese Erkenntnisse wurden im Fachjournal *Nature Communications* [Mer21] eingereicht und demonstrieren erstmals eine kontaktinduzierte starke Kopplung von Coulomb-Korrelationen und polaren Gitterschwingungen, die selbst die interne Struktur elektrisch neutraler Quasiteilchen renormiert und somit eine vielversprechende neue Strategie eröffnet, um neuartige Quantenzustände in zweidimensionalen Systemen zu konstruieren. Die folgende Diskussion der Ergebnisse orientiert sich dabei an dieser Publikation.

6.1. Probenstruktur und resonante Substratphononen

Um im Folgenden erstmals die kontaktinduzierte Hybridisierung zwischen Phononen und elektrisch neutralen Exzitonen im Regime der starken Kopplung zu demonstrieren werden TMDC-Monolagen mit dünnen Schichten von Calciumsulfat-Dihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) bedeckt. Dieses Material, welches weitläufig unter dem Trivialnamen Gips bekannt ist, lässt sich mechanisch exfolieren, ist transparent im NIR-Spektralbereich [Har12] und besitzt polare Phononmoden im Multi-THz-Bereich [Iis79]. Ist nun der internen $1s$ - $2p$ -Lyman-Übergang von Exzitonen in Resonanz mit Phononmoden der Gipsdeckschicht (Abb. 6.1), können neue Hybrid-

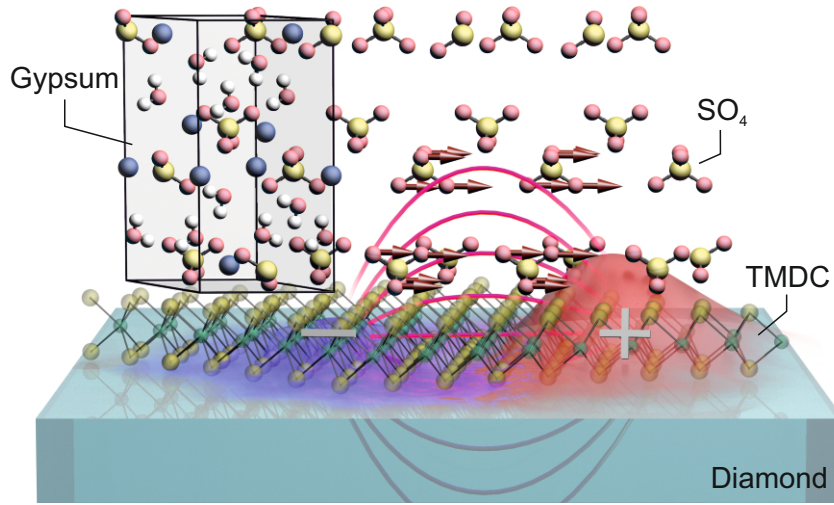


Abbildung 6.1. | Illustration der Interlagen-Exziton-Phonon-Kopplung an der atomaren Grenzfläche einer WSe_2 /Gips-Heterostruktur. Das transiente Dipolfeld (magentafarbene Kurven) der intraexzitonischen $1s$ - $2p$ -Resonanz, dargestellt durch eine Momentaufnahme der Exzitonwellenfunktion während des Dipolübergangs (rot-blaue Flächen), koppelt effizient an das Dipolmoment der infrarotaktiven Vibrationsmoden (rote Pfeile) des Gipses (siehe auch [Mer21]).

zustände, die Lyman-Polaronen, resultieren. Diese hinterlassen charakteristische Signaturen im MIR-Spektralbereich, deren Struktur mittels ultraschneller Multi-THz-Spektroskopie aufgelöst wird.

Ausgangspunkt sind drei Klassen von Heterostrukturen: eine WSe_2 -Monolage (ML), eine 3R-gestapelte WSe_2 -Bilage (3R-BL) und eine WSe_2/WS_2 -Heterobilage, die jeweils durch mechanische Exfoliation und viskoelastisches Stempeln hergestellt und mit einer dünnen Gipsschicht bedeckt werden (Abb. 6.2a-c). Abbildung 6.2a zeigt eine Lichtmikroskopische Aufnahme der WSe_2 -ML/Gips-Heterostruktur, wobei eine deutliche Photolumineszenz der WSe_2 -Monolage zu erkennen ist. Diese ist der strahlenden Rekombination von $1s$ -A-Exzitonen zuzuordnen (Abb. 6.2d). Das Transmissionspektrum von Gips im mittleren Infrarot (Abb. 6.2e) weist zwei Absorptionslinien bei 78 meV und 138 meV auf, die durch die ν_4 - und ν_3 -Schwingungsmoden der SO_4 -Tetraedergruppen verursacht werden [Iis79]. Diese Moden liegen spektral nahe der exzitonischen $1s$ - $2p$ -Resonanzen in WSe_2 [Ste18, Mer19b, Mer20] und sind ideal, um Exziton-Phonon-Kopplung an der Van-der-Waals-Grenzfläche zu untersuchen. Überschreitet die Kopplungsstärke die Linienbreite beider Moden ist eine Hybridisierung

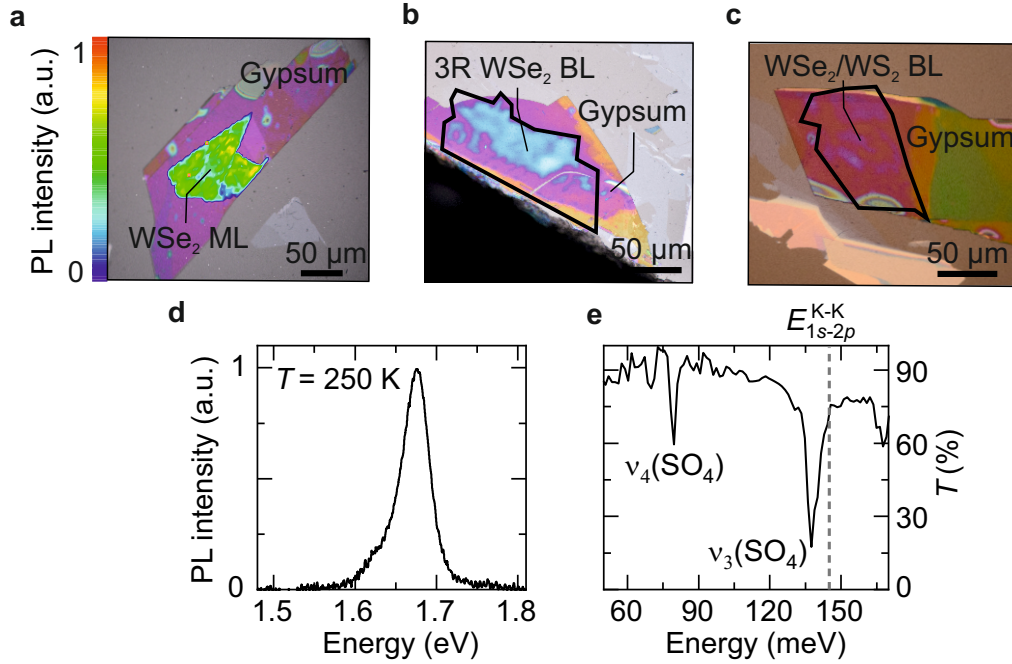


Abbildung 6.2. | a, Mikroskopbild der WSe₂-ML/Gips- (a), der 3R-BL/Gips- (b) und der WSe₂/WS₂/Gips-Heterostruktur (c) jeweils auf einem Diamantsubstrat. Der schwarze Rahmen kennzeichnet den Überlappbereich der TMDC-Monolagen. Eine deutliche Photolumineszenz (hellgrüne Fläche) ist nach Photoanregung der WSe₂-Monolage bei einer Temperatur von 250 K und einer Wellenlänge von 532 nm zu erkennen. Das zugehörige Photolumineszenzspektrum ist in d dargestellt und zeigt eine markante A-Exzitonresonanz bei einer Energie von 1,67 eV. e, Transmissionsspektrum der Gipsschicht. Die Minima bei 78 und 138 meV entsprechen der ν₄- und ν₃-Schwingungsmode in Gips, diese liegen nahe der 1s-2p-Resonanz von K-K-Exzitonen (E_{1s-2p}^{K-K}) einer WSe₂-Monolage (gestrichelte Linie) (siehe auch [Mer21]).

von Exzitonen und Phononen zu erwarten, wobei das benachbarte Phononfeld den exzitonische Lyman-Übergang modifiziert (Abb. 6.1). In diesem kontaktinduzierten Szenario starker Kopplung entstehen neue Eigenzustände gemischten elektronischen und strukturellen Charakters, sogenannte Lyman-Polaronen. Im Experiment wird das tatsächliche Spektrum der Elementaranregungen durch einen MIR-Impuls abgetastet. Wie zuvor in Kapitel 3 beschrieben, wird die transmittierte MIR-Wellenform zur Pumpverzögerungszeit t_{pp} nach resonanter optischer Anregung detektiert und die dielektrische Antwort des Nichtgleichgewichtssystems erfasst.

6.2. Dielektrische Antwortfunktion einer WSe₂/Gips-Heterostruktur

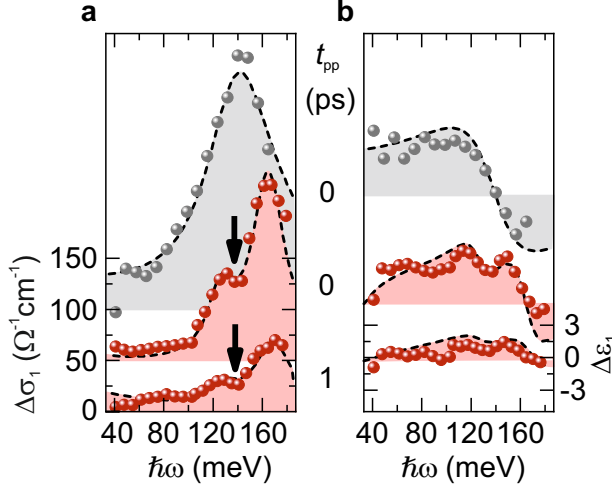


Abbildung 6.3 | a,b, Pumpinduzierte Änderung des Realteils der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ (a) und der dielektrischen Funktion $\Delta\epsilon_1$ (b) einer WSe₂/hBN- (grau) und einer WSe₂/Gips-Heterostruktur (rot) zu unterschiedlichen t_{pp} . Rote/graue Kugeln: Experimentelle Daten. Gestrichelte Linie: Theoretisches Modell ($V_1 = V_2 = 0$). Für die WSe₂/Gips-Heterostruktur tritt eine deutliche Aufspaltung (Pfeile) der Resonanz auf (siehe auch [Mer21]).

Der Effekt der Gipsdeckschicht ist deutlich zu erkennen, wenn zunächst die dielektrische Antwortfunktion einer hBN-bedeckten WSe₂-Monolage bei $t_{pp} = 0$ ps (Abb. 6.3, graue Kugeln) betrachtet wird. Die spektrale Antwort wird von einem Maximum in $\Delta\sigma_1$ (Abb. 6.3a) und einem korrespondierenden Nulldurchgang in $\Delta\epsilon_1$ (Abb. 6.3b) bei einer Photonenenergie von 143 meV dominiert. Diese Resonanz stimmt gut mit dem bereits etablierten Wert der internen $1s$ - $2p$ -Resonanz von Exzitonen innerhalb einer hBN-bedeckten WSe₂-Monolage [Ste18] überein und liegt weit unterhalb der E_{1u} -Phononmode in hBN (~ 172 meV) [Gei66].

Im Gegensatz dazu weist $\Delta\sigma_1$ eine deutliche Aufspaltung der Resonanz im Fall der WSe₂-ML/Gips-Heterostruktur auf (Abb. 6.3a, rote Kugeln). Die beiden Maxima überspannen die interne $1s$ - $2p$ -Lyman-Resonanz der WSe₂/hBN-Heterostruktur und sind ~ 35 meV voneinander separiert. Interessanterweise ist die Linienbreite beider Maxima im Vergleich zur WSe₂/hBN-Heterostruktur deutlich schmäler. Da die relative Permittivität von Gips und hBN vergleichbar sind [Iis79, Gei66], sollte die $1s$ - $2p$ -Resonanz der mit Gips bedeckten WSe₂-Monolage bei ~ 143 meV liegen, was nur eine kleine energetische Verstimmung ($\Delta E \approx 5$ meV) gegenüber der ν_3 -Schwingungsmode in Gips darstellt. Die markante Aufspaltung von $\Delta\sigma_1$ in der

WSe₂/Gips-Heterostruktur übersteigt ΔE deutlich und impliziert daher, dass es sich bei den beiden neuen Resonanzen tatsächlich um Lyman-Polaronen handelt, die durch starke Exziton-Phonon-Kopplung hervorgerufen werden.

6.3. Spektrale Signatur starker Interlagen-Exziton-Phonon-Kopplung

Die Hybridisierung zwischen der intraexzitonischen Resonanz und den polaren Phononen an der Van-der-Waals-Grenzfläche sollte zu einem messbaren Antikreuzungsverhalten führen. Um diese Hypothese zu überprüfen, wird ein ähnliches Experiment an einer WSe₂-3R-BL/Gips-Heterostruktur bei verschiedenen Anregungsdichten durchgeführt, was ein Durchstimmen der $1s$ - $2p$ -Resonanz gegenüber den Phononmoden des Gipses ermöglicht. Die starke Interlagenhybridisierung der Elektronenorbitale in der WSe₂-Bilage verschiebt dabei das Leitungsbandminimum vom K- zum Λ -Punkt, was zur Bildung von K- Λ -Exzitonen ($X^{K-\Lambda}$) führt. Die Wellenfunktion dieser Exzitonen ist über die obere und untere Schicht delokalisiert [Mer20] (siehe Kapitel 5.3). Diese Hybridisierung macht den internen $1s$ - $2p$ -Lyman-Übergang der WSe₂-Bilage anfällig für Vielteilchen-Wechselwirkungen. Dadurch tritt eine Renormierung der intraexzitonischen Resonanz von 80 auf 65 meV ein, sobald die Anregungsdichte von 7 auf 27 μJcm^{-2} erhöht wird (Abb. 6.4).

Abbildung 6.5a zeigt die pumpinduzierte Änderung des Realteils der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ der WSe₂-3R-BL/Gips-Heterostruktur bei einer Pumpverzögerungszeit von $t_{pp} = 3$ ps für verschiedene Anregungsdichten. Bemerkenswert ist das Auftreten eines deutlichen Antikreuzungsverhaltens in der Nähe des $1s$ - $2p$ -Lyman-Übergangs der K- Λ -Exzitonen der WSe₂-Bilage und der ν_4 -Mode der Gipslage bei Erhöhung der Anregungsdichte. Dies ist ein eindeutiger Beweis für die Hybridisierung von Exzitonen und Phononen über die atomare Grenzfläche hinweg. Zusätzlich zeigt $\Delta\sigma_1$ für alle Anregungsdichten eine erkennbare Schulter bei einer Photonenenergie von ~ 115 meV (Abb. 6.5, roter Pfeil), welche nahe der $1s$ - $2p$ -Resonanz von K-K-Exzitonen (X^{K-K}) liegt [Mer20]. Ein solcher Übergang wird allerdings nur zu deutlich früheren Pumpverzögerungszeiten $t_{pp} < 1$ ps erwartet, zu denen e - h -Paare durch Interbandanregung in den K-Tälern erzeugt werden. Das Zusammen-

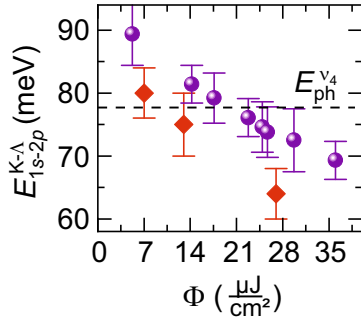


Abbildung 6.4 | Resonanzenergien $E_{1s-2p}^{K-\Lambda}$ des nicht hybridisierten $1s-2p$ -Übergangs einer unbedeckten WSe₂-3R-BL (rote Diamanten, extrahiert aus Abb. C.2) und der WSe₂-3R-BL/Gips-Heterostruktur (blaue Kugeln) als Funktion der Anregungsdichte Φ . Gestrichelte Linie: Energie der ν_4 -Mode $E_{ph}^{\nu_4}$. Fehlerbalken: 95%-Konfidenzintervall des Anpassungsverfahrens (siehe auch [Mer21]).

spiel von Quanteneinschluss und Interlagen-Hybridisierung in der WSe₂-3R-BL führt jedoch zu einer komplexen Energielandschaft, in der das K- Λ -Exziton den energetisch günstigsten Zustand darstellt [Mer20]. Daher sollte der $1s-2p$ -Übergang von K-K-Exzitonen nach der Thermalisierung der Elektronen in die Λ -Täler innerhalb von wenigen 100 fs sehr schwach sein [Wal17, Mer20]. Dennoch ist die spektrale Signatur von K-K-Exzitonen bis zu einer Pumpverzögerungszeit von $t_{pp} = 10$ ps hinaus beobachtbar (siehe Anhang D.1). Darüber hinaus erscheint oberhalb der ν_3 -Resonanz von Gips bei einer Energie von ~ 150 meV eine weitere Absorptionsbande, deren spektrale Position weitgehend unabhängig von der Anregungsdichte ist. Wie im Folgenden gezeigt wird, sind diese überraschenden Beobachtungen charakteristisch für die Interlagen-Exziton-Phonon-Hybridisierung, welche zwei Phononen- und zwei Exzitonenresonanzen zugleich umfasst.

Das dominante Antikreuzungsverhalten in Abbildung 6.5a tritt bei einer Energie nahe der ν_4 -Mode von Gips und der $1s-2p$ -Resonanz von K- Λ -Exzitonen der WSe₂-Bilage auf, während zusätzliche optische Übergänge unweit der ν_3 -Mode und der $1s-2p$ -Resonanz von K-K-Exzitonen entstehen. Daher wird nun die Hybridisierung des $1s-2p$ -Lyman-Übergangs von K- Λ - und K-K-Exzitonen mit den ν_3 - und ν_4 -Phononmoden in Gips betrachtet (Abb. 6.5c). Die Elektron-Phonon-Wechselwirkung wird im Allgemeinen durch den Fröhlich-Hamiltonoperator beschrieben. Dieser ist linear in den Phononenerzeugungs- und Vernichtungsoperatoren und koppelt lediglich Zustände, die sich durch ein optisches Phonon unterscheiden [Frö54, Hol59, Ino97, Dev09]. Daher genügt es, die energetisch niedrigsten angeregten Zu-

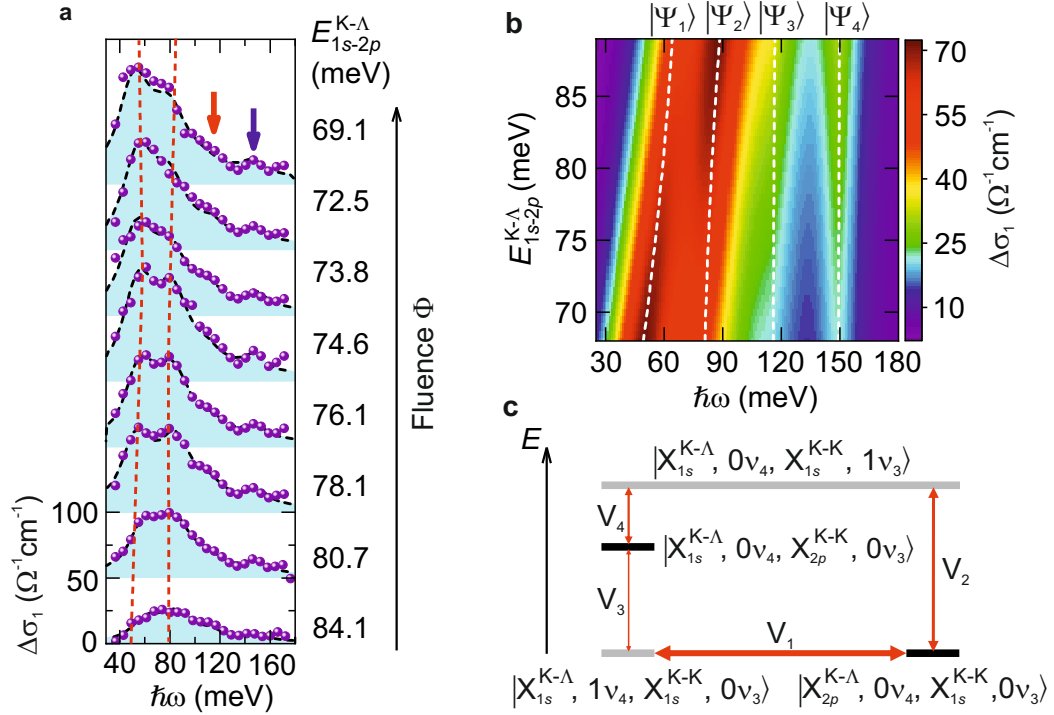


Abbildung 6.5. | **a**, Experimentell beobachtete pumpinduzierte Änderungen von $\Delta\sigma_1$ ($t_{pp} = 3$ ps, $T = 260$ K) der WSe₂-3R-BL/Gips-Heterostruktur für eine Reihe von Anregungsdichten Φ . Sobald Φ von 5 auf 36 μJcm^{-2} erhöht wird, verschiebt die Vielteilchen-Wechselwirkung die $1s$ - $2p$ -Resonanzenergie $E_{1s-2p}^{K-\Lambda}$ und enthüllt ein Antikreuzungsverhalten. Die rot gestrichelten Linien dienen zur Veranschaulichung der Position von $|\Psi_1\rangle$ und $|\Psi_2\rangle$. Die exzellente Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten (blaue Kugeln) und dem theoretischen Modell (schwarz gestrichelte Linien) bestätigt die Interlagen-Exziton-Phonon-Hybridisierung. **b**, Simulierte pumpinduzierte Änderung der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ (farbkodiert) basierend auf Gleichung 6.1 als Funktion von $E_{1s-2p}^{K-\Lambda}$ und $\hbar\omega$. Gestrichelte weiße Linien zeigen die Energien der Lyman-Polaron-Eigenzustände ($|\Psi_n\rangle$, $n = 1, 2, 3, 4$). **c**, Illustration der effektiven Kopplung zwischen verschiedenen Exziton- und Phononzuständen (schwarze/graue Linien). Wird die nicht hybridisierte $1s$ - $2p$ -Resonanz von $|X_{2p}^{K-\Lambda}, 0\nu_4, X_{1s}^{K-K}, 0\nu_3\rangle$ über $|X_{1s}^{K-\Lambda}, 1\nu_4, X_{1s}^{K-K}, 0\nu_3\rangle$ (dicker roter Pfeil) geschoben, tritt ein Antikreuzungsverhalten auf (siehe auch [Mer21]).

stände des ungekoppelten Systems, in denen eine der beiden Exzitonspezies oder eines der beiden Phononen angeregt wird, zu berücksichtigen: $|X_{2p}^{K-\Lambda}, 0\nu_4, X_{1s}^{K-K}, 0\nu_3\rangle$, $|X_{1s}^{K-\Lambda}, 0\nu_4, X_{2p}^{K-K}, 0\nu_3\rangle$, $|X_{1s}^{K-\Lambda}, 0\nu_4, X_{1s}^{K-K}, 1\nu_3\rangle$, $|X_{1s}^{K-\Lambda}, 1\nu_4, X_{1s}^{K-K}, 0\nu_3\rangle$. Die Kopplung der unterschiedlichen Zustände ist in Abbildung 6.5c zu sehen. Mit Hilfe der

obigen Basisvektoren lässt sich ein effektiver Hamiltonoperator herleiten:

$$H_{\text{eff}} = \begin{pmatrix} E_{1s-2p}^{\text{K}-\Lambda} & V_1 & 0 & V_2 \\ V_1 & E_{\text{ph}}^{\nu_4} & V_3 & 0 \\ 0 & V_3 & E_{1s-2p}^{\text{K}-\text{K}} & V_4 \\ V_2 & 0 & V_4 & E_{\text{ph}}^{\nu_3} \end{pmatrix} \quad (6.1)$$

Hier beschreiben V_1 , V_2 , V_3 und V_4 die Kopplungskonstanten, sowie $E_{1s-2p}^{\text{K}-\Lambda}$, $E_{1s-2p}^{\text{K}-\text{K}}$ und $E_{\text{ph}}^{\nu_4}$, $E_{\text{ph}}^{\nu_3}$ jeweils die $1s-2p$ -Resonanzenergie der K- Λ -, K-K-Exzitonen und die Energie der ν_4 -, ν_3 -Mode. Bei Anregungsdichten, für die $E_{1s-2p}^{\text{K}-\Lambda}$ und $E_{\text{ph}}^{\nu_4}$ nahezu entartet sind, zeigt der Hamiltonoperator, dass die Exziton-Phonon-Hybridisierung zu einer vermiedenen Kreuzung der Resonanzen führt. Die Matrixdiagonalisierung des Hamiltonoperators liefert vier neue Hybridzustände ($|\Psi_n\rangle$, $n = 1, 2, 3, 4$), die aus Superpositionen der Basismoden bestehen.

Abbildung 6.5b zeigt den Realteil der simulierten optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ (farbkodiert) der neuen Eigenzustände $|\Psi_n\rangle$ als Funktion von $E_{1s-2p}^{\text{K}-\Lambda}$ und der Photonenenergie $\hbar\omega$. Da die Exzitonen für $t_{\text{pp}} = 3$ ps bereits vollständig in die K- Λ -Zustände thermalisiert sind, kann die Oszillatorstärke der resultierenden Eigenmoden mittels der Projektion $P_n = \langle \Psi_n | X_{2p}^{\text{K}-\Lambda}, X_{1s}^{\text{K}-\text{K}}, 0\nu_3, 0\nu_4 \rangle$ der neuen Eigenzustände $|\Psi_n\rangle$ auf die nicht hybridisierten Exzitonen- und Phononenresonanzen bestimmt werden (siehe Anhang D.1). Zur Validierung des Modells erfolgt eine Anpassung der simulierten optischen Leitfähigkeit an die experimentellen Daten (Abb. 6.5a). Hierfür wird $E_{\text{ph}}^{\nu_4} = 78$ meV und $E_{\text{ph}}^{\nu_3} = 138$ meV (siehe Abb. 6.2e), und $E_{1s-2p}^{\text{K}-\text{K}} = 116 \pm 5$ meV [Mer20] gesetzt, während $E_{1s-2p}^{\text{K}-\Lambda}$ und die Oszillatorstärke des $1s-2p$ -Übergangs der K- Λ -Exziton als freie Parameter dienen. Für Oszillatorstärken vergleichbar zu denen in Kapitel 5 liefert die numerische Anpassung eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment (Abb. 6.6a) und reproduziert gleichermaßen alle optischen Übergänge und das markante Antikreuzungsverhalten (Abb. 6.5a, gestrichelte Linien).

Die Kopplungskonstanten, die aus dem Hamiltonoperator hervorgehen, betragen $V_1 \approx V_3 = 20 \pm 2$ meV und $V_2 \approx V_4 = 31 \pm 2$ meV und übersteigen damit deutlich die in Quantenpunkten erreichten Werte [Ham99]. Dieses Ergebnis ist bemerkenswert, da die starke Kopplung einzig durch die unmittelbare Nähe der exzitonischen

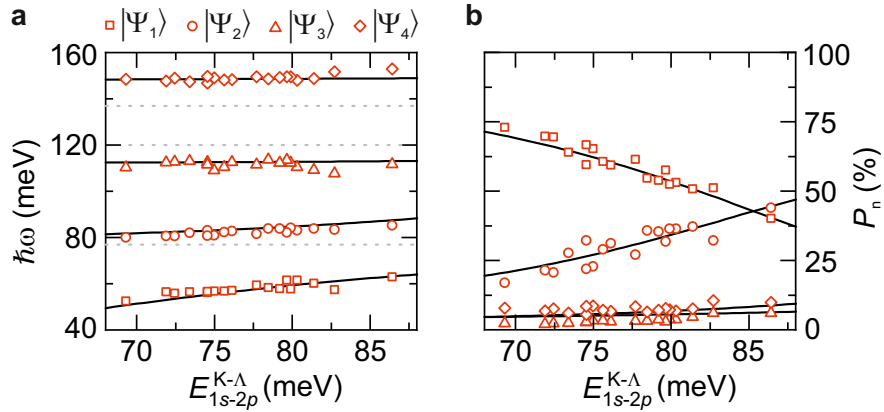


Abbildung 6.6. | **a,b** Berechnete (schwarze Linien) und experimentell bestimmte (rote Symbole) Energien der Lyman-Polaron-Eigenzustände $|\Psi_n\rangle$ (**a**) und Projektion P_n der Eigenzustände $|\Psi_n\rangle$ auf den Basiszustand $|X_{2p}^{K-\Lambda}, 0\nu_4, X_{1s}^{K-K}, 0\nu_3\rangle$ (**b**) als Funktion der nicht hybridisierten Resonanzenergie $E_{1s-2p}^{K-\Lambda}$. Die Extraktion der Energien von $|\Psi_n\rangle$ erfolgte durch numerische Anpassung des theoretischen Modells an die Daten in Abb. 6.5a. Die gestrichelten Linien in **a** zeigen die Energien von $|X_{1s}^{K-\Lambda}, 1\nu_4, X_{1s}^{K-K}, 0\nu_3\rangle$, $|X_{1s}^{K-\Lambda}, 0\nu_4, X_{2p}^{K-K}, 0\nu_3\rangle$ und $|X_{1s}^{K-\Lambda}, 0\nu_4, X_{1s}^{K-K}, 1\nu_3\rangle$ (siehe auch [Mer21]).

und phononischen Zustände an der Van-der-Waals-Grenzfläche hervorgerufen wird. Das Verhältnis $\frac{V_2}{V_1} \approx \frac{V_4}{V_3} \approx \sqrt{2}$ spiegelt qualitativ die relativen Dipolmomente der ν_4 - und ν_3 -Mode wider (siehe Anhang D.1). Das theoretische Modell erlaubt es zudem die höher energetischen Absorptionsbanden in Abbildung 6.5a den Lyman-Polaron-Zuständen $|\Psi_3\rangle$ und $|\Psi_4\rangle$ zuzuordnen. Selbst wenn der K-K-Exzitonenzustand kaum besetzt ist, führt die starke Kopplung zur Entstehung dieser Absorptionsbanden. Durch die Erhöhung der Anregungsdichte verschieben Vielteilchen-Coulomb-Korrelationen die nicht hybridisierte $1s$ - $2p$ -Übergangsenergie (Abb. 6.4, blaue Kugeln) und modifizieren die Zusammensetzung der Lyman-Polaron-Zustände (Abb. 6.6b). So hat der Zustand $|\Psi_1\rangle$ für eine Resonanzenergie von $E_{1s-2p}^{K-\Lambda} = 86,5$ meV 40%/6% K- Λ -/K-K-Exzitoncharakter und 10%/44% ν_3 -/ ν_4 -Phononcharakter (siehe auch Anhang D.1). Darüber hinaus ist es möglich Lyman-Polaronen durch räumliche Anpassung der Exziton- und Phononwellenfunktionen in Van-der-Waals-Heterostrukturen maßzuschneidern, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird.

6.4. Maßschneidern der Interlagen-Exziton-Phonon-Kopplung

Die Interlagen-Exziton-Phonon-Hybridisierung kann durch Modifikation des räumlichen Überlapps der Exziton- und Phononwellenfunktionen auf atomarer Ebene maßgeschneidert werden. Zu diesem Zweck werden räumlich wohldefinierte Intra- (X^{intra}) und Interlagenexzitonen (X^{inter}) in einer $\text{WSe}_2/\text{WS}_2/\text{Gips}$ -Heterostruktur erzeugt. Im Gegensatz zur $\text{WSe}_2\text{-3R-BL}/\text{Gips}$ -Heterostruktur sind die Intralagenexzitonen in der WSe_2 -Monolage durch die WS_2 -Monolage räumlich von der Gipschicht getrennt (Abb. 6.7a). Der ultraschnelle Ladungstransfer an der Grenzfläche der WSe_2 - und der WS_2 -Monolage vermindert die Intralagenexzitonresonanz innerhalb weniger 100 fs und führt zur Entstehung von Interlagenexzitonen [Mer19b].

Abbildung 6.7b zeigt einen Vergleich der pumpinduzierten Änderung des Realteils der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ der $\text{WSe}_2/\text{WS}_2/\text{Gips}$ -Heterostruktur (grün) und der $\text{WSe}_2\text{-3R-BL}/\text{Gips}$ -Heterostruktur (blau) für $t_{\text{pp}} = 10$ ps. Die aus der Exziton-Phonon-Kopplung resultierenden MIR-Spektren sind qualitativ ähnlich. Dies liegt zum Teil daran, dass die $1s\text{-}2p$ -Resonanz von Inter- (E_{1s-2p}^{inter}) und Intralagenexzitonen (E_{1s-2p}^{intra}) jeweils nahe der intraexzitonischen Resonanz von K- Λ - ($E_{1s-2p}^{\text{K-}\Lambda}$) und K-K-Exzitonen ($E_{1s-2p}^{\text{K-K}}$) liegt. Der direkte Vergleich von $\Delta\sigma_1$ beider Systeme zeigt jedoch einen deutlichen Zuwachs der Oszillatorstärke von $|\Psi_4\rangle$ und eine größere Aufspaltung zwischen dem $|\Psi_1\rangle$ - und $|\Psi_2\rangle$ -Zustand in der $\text{WSe}_2/\text{WS}_2/\text{Gips}$ -Heterostruktur (Abb. 6.7b). Aus der Anpassung des theoretischen Modells (siehe Anhang D.2) an die experimentellen Daten geht hervor, dass die größere Oszillatorstärke von $|\Psi_4\rangle$ aus einer verstärkten Kopplung von Phononen an X^{inter} von $V_1 = 22 \pm 2$ meV und $V_2 = 36 \pm 2$ meV resultiert, was mit der dipolaren Natur von Interlagenexzitonen zusammenhängen könnte. Währenddessen beträgt die Kopplungsstärke, die die direkte Kopplung zwischen X^{intra} und den benachbarten Phononmoden beschreibt, $V_3 = 16 \pm 2$ meV und $V_4 = 23 \pm 2$ meV (siehe Anhang D.2). Diese drastische Reduktion um 30% im Vergleich zur $\text{WSe}_2\text{-3R-BL}/\text{Gips}$ -Heterostruktur ist das Resultat der räumlichen Trennung der WSe_2 -Monolage von der Gipsdeckschicht durch die zusätzliche WS_2 -Monolage. Dies veranschaulicht, wie die Exziton-Phonon-Wechselwirkung auf der Suche nach neuen Phasen der kondensierten Materie maßgeschneidert werden kann.

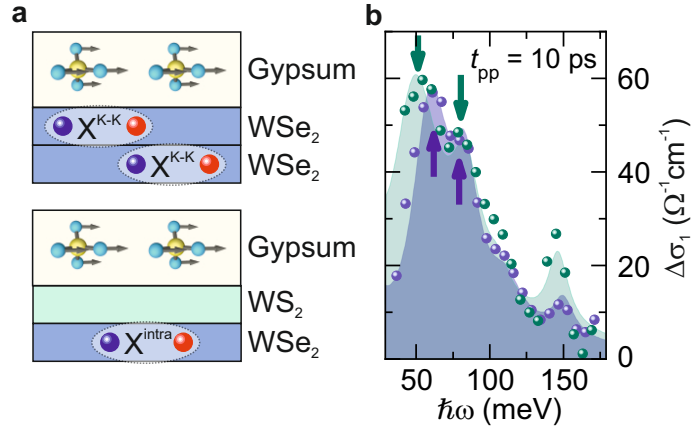


Abbildung 6.7. | **a**, Skizze der räumlichen Verteilung von Exzitonen in unterschiedlichen Heterostrukturen. Aus dem relativen Abstand von Intralagenexzitonen im Fall der WS₂/WS₂/Gips- (X_{1s-2p}^{intra}) und der 3R-BL/Gips-Heterostruktur ($X_{1s-2p}^{\text{K-K}}$) zu den Vibrationsmoden in Gips resultieren unterschiedliche Kopplungsstärken. **b**, Pumpinduzierte Änderung des Realteils der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ der WS₂/WS₂/Gips- (grün) und der 3R-BL/Gips-Heterostruktur (blau) für $t_{\text{pp}} = 10$ ps. Kugeln: Experimentelle Daten. Schattierte Fläche: Theoretisches Modell (siehe auch [Mer21]).

Zusammenfassend betrachtet konnte erstmals die Hybridisierung von Exzitonen und Phononen, einzig durch kontaktinduzierte Kopplung über eine Van-der-Waals-Grenzfläche hinweg, gezeigt werden. Bemerkenswerterweise tritt die starke Kopplung mit Phononen sogar für elektrisch neutrale Quasiteilchen auf. Dabei kann die Zusammensetzung der resultierenden Lyman-Polaron-Zustände mittels Vielteilchen-Wechselwirkung variiert und die Kopplungsstärke durch Anpassung der exzitoni-schen Wellenfunktionen modifiziert werden. Hieraus könnten wichtige Folgerungen für die Polaronphysik elektrisch geladener und neutraler Elementaranregungen stark korrelierter elektronischer Systeme gezogen werden. Zudem spielen Polaronen eine entscheidende Rolle bei der Bildung von Ladungsträgerdichtewellen in Mott-Isolatoren und Cooper-Paaren in Supraleitern [Wu18b, Noa91, Xi15]. Insbesondere besitzen Exzitonen in TMDC-Heterostrukturen einzigartige Eigenschaften, die sich aus ihrem Tal-Freiheitsgrad oder topologisch geschützten Randzuständen von Moiré-Übergittern ergeben [Shi20, Jin19a, Sey19, Yu17, Wu17, Yon19], weshalb es zukünftig möglich sein könnte, faszinierende Aspekte der Chiralität und der nicht trivialen Topologie auf die Transporteigenschaften von Polaronen zu übertragen.

Synthese von Subzyklen-Multi-THz-Wellenformen

Ultrakurze Lichtimpulse im THz- und MIR-Spektralbereich sind ideale Werkzeuge zur Untersuchung niederenergetischer Elementaranregungen der kondensierten Materie [Jep11, Ulb11]. Wie in den vorhergehenden Kapiteln gezeigt, enthüllen ultrabreitbandige MIR-Impulsen, Nichtgleichgewichtsdynamiken auf Subzyklen-Zeitskalen und liefern fundamentale Erkenntnisse zu exzitonischen Korrelationen in atomar dünnen Halbleitern. Um die breitbandigen Resonanzen von Exzitonen vollständig aufzulösen, müssen die MIR-Abtastimpulse eine Bandbreite von bis 35 THz aufweisen. Dies gelingt mit Hilfe von optischer Gleichrichtung nur in sehr dünnen nichtlinear-optischen Kristallen. Jedoch sinkt die Konversionseffizienz drastisch mit abnehmender Kristalldicke (siehe Anhang A.2, Gl. A.6), was die Amplitude des Referenzsignals und damit das Signal-zu-Rausch-Verhältnis limitiert.

Im folgenden Kapitel wird das Konzept der kohärenten Impulssynthese [Wir11, Man15] angewendet, um obige Problematik zu umgehen und gleichzeitig hohe Konversionseffizienzen bei oktavüberspannender Bandbreite zu erreichen. Dabei liefert ein robustes, multiplexfähiges und leistungsskalierbares Impulssyntheseschema auf der Basis optischer Gleichrichtung Subzyklen-Multi-THz-Wellenformen mit einer Spitzenfeldstärke im Kilovolt-Bereich. Dieses Konzept kann nicht nur auf ultraschnelle Multi-THz-Spektroskopie angewendet werden, sondern bietet ebenso neue Perspektiven in der Lichtwellenelektronik.

7.1. Motivation: Künftige Untersuchungen und Lichtwellenelektronik

Die in Kapitel 4 bis 6 durchgeführten Experimente reizen die aktuell verfügbare Technologie bis an ihre Grenzen aus. Dabei eröffnen neuartige Exfoliations- und Transfermethoden [Liu20, Zom14] die Möglichkeit, makroskopische Monolagen praktisch jedes TMDC-Materials herzustellen und zu homogenen, polymerfreien Heterostrukturen zu stapeln. Diese Vielzahl von Van-der-Waals-Schichtstrukturen birgt vermutlich weitere spannende physikalische Phänomene und eine Verbesserung der gegenwärtigen Technologie könnte den entscheidenden Vorteil bei ihrer Beobachtung liefern.

Aktuell konnte bereits eine hBN-umhüllte MoSe₂-Monolage mit einem Durchmesser von 80 μm hergestellt werden. Bei tiefen Temperaturen (~ 4 K) tritt in MoSe₂-Monolagen eine weitere Photolumineszenzemissionslinie auf (Abb. 7.1a), welche gegenüber der Exzitonemissionslinie etwa um 20 meV energetisch abgesenkt ist und auf die Existenz eines weiteren Quasiteilchens hindeutet. Durch die intrinsische Hintergrunddotierung in MoSe₂ ist es möglich, dass ein Exziton (X) ein zusätzliches Elektron an sich bindet. Dieses Drei-Teilchensystem wird Trion (T) [Mak13] genannt und kann intuitiv als Analogon des einfach ionisierten He-Atoms betrachtet werden. Die interne Struktur und damit die Natur der zugrundeliegenden elektronischen Korrelationen von Trionen in atomar dünnen Halbleitern ist jedoch bis heute nicht direkt vermessen worden. Vielmehr stellt sich die Frage, ob es sich tatsächlich um ein Drei-Teilchensystem handelt [Thi97] oder ob das Trion als Exziton-Polaron betrachtet werden sollte [Sid17]. Die Antwort hierauf findet sich auf den intrinsischen Energieskalen des Systems - im Multi-THz-Bereich. Bislang konnten MoSe₂-Monolagen nicht großflächig und homogen genug hergestellt werden, um ausreichende Signalstärken zu liefern. Mit Hilfe des neuen Probenherstellungsverfahrens und durch Optimierung des optischen Aufbaus ist dies jedoch nun gelungen. Erste Messergebnisse zeigen eine deutliche Resonanz in $\Delta\sigma_1$ bei einer Energie von ~ 120 meV nach resonanter Anregung des Exzitons bei einer Wellenlänge von 758 nm (Abb. 7.1b). Für steigende Pumpverzögerungszeiten t_{pp} verbreitert sich die Resonanz und bildet eine niederenergetische Schulter aus. Demgegenüber ist nach resonanter Anregung des Trions bei einer Wellenlänge von 772 nm eine sehr breite Resonanz bei einer Energie von

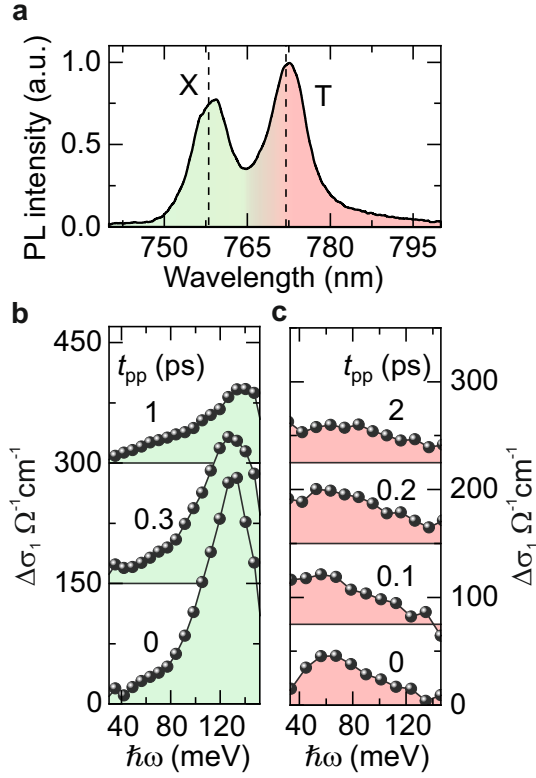


Abbildung 7.1 | **a**, Normierte Photolumineszenzintensität der hBN-umhüllten MoSe₂-Monolage, aufgenommen bei einer Temperatur von 5 K. Die beiden Maxima in **a** repräsentieren die Emissionslinien des Exzitons (X) und des Trions (T). Die optische Anregung in **b** und **c** erfolgt jeweils resonant zum Interbandübergang des Exzitons und des Trions bei einer Zentralwellenlänge von 758 nm und 772 nm (gestrichelte Linien). **c** Pumpinduzierte Änderung des Realteils der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ der hBN-umhüllten MoSe₂-Monolage zu unterschiedlichen Pumpverzögerungszeit t_{pp} , aufgenommen bei einer Temperatur von 5 K und einem Pumpfluss von $\Phi = 27 \mu\text{Jcm}^{-2}$ (**b**) und $\Phi = 40 \mu\text{Jcm}^{-2}$ (**c**).

~ 60 meV zu beobachten, welche sich für spätere t_{pp} kaum verändert (Abb. 7.1c). Diese spektralen Signaturen könnten erste Hinweise auf die Formationsdynamik und die tatsächliche interne Struktur von Trionen sein.

Um die breitbandigen Resonanzen nach Anregung des Trions detaillierter aufzulösen, bedarf es jedoch einer größeren Bandbreite der Abtastimpulse. Im Hinblick auf zukünftige Experimente könnten breitbandigere MIR-Impulse mit höherer Feldstärke den experimentell zugänglichen Energiebereich erweitern und die Signalqualität verbessern. Dies stellt einen entscheidenden Vorteil bei der Suche nach niederenergetischen Elementaranregungen und deren ultraschneller Dynamik in neuartigen Van-der-Waals-Schichtstrukturen dar. Zudem kann mit breitbandigen und sehr intensiven Multi-THz-Impulsen [Gaa07, Sel08, Jun10, Her12, Sch14, Kno17, Sch18a] das Regime der Lichtwellenelektronik [Her12, Sch14, Hoh15, Lan16, Sch18a] erschlossen werden, in dem die THz-Trägerwelle als atomar starkes Vorspannungsfeld dient, um Elektronen zu beschleunigen [Sch14, Hoh15, Lan16], Bloch-Oszillationen [Sch14] zu treiben und hohe Harmonische in Volumenkristallen zu erzeugen [Sch14, Hoh15].

Darüber hinaus konnte kürzlich mittels lichtwellengetriebener Rastertunnelmikroskopie (RTM) [Coc13, Yos16, Coc16] erstmals die Bewegung eines einzelnen Molekülorbitals mit einer Zeitauflösung von 100 fs abgebildet werden [Coc16]. Abbildung 7.2 veranschaulicht das Konzept dieser bahnbrechenden Mikroskopiemethode. Zwei, um die Verzögerungszeit τ separierte, CEP-stabile Subzyklen-THz-Wellen werden in den Tunnelkontakt zwischen RTM-Spitze und der darunter befindlichen Probe, in diesem Fall ein Pentacen Molekül, eingekoppelt. Wird eine niedrige Vorspannung $V_{\text{DC}} \sim 0$ an den Tunnelkontakt angelegt, können Elektronen weder das höchste besetzte (englisch: *highest occupied molecular orbital*, HOMO) noch das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (englisch: *lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) im Tunnelprozess erreichen (Abb. 7.2b, links oben). Stattdessen müssen Ladungsträger in einem einzigen Schritt direkt von der Spitze (t) ins Metallsubstrat (s) tunnelt. Kommt das HOMO oder das LUMO innerhalb des Vorspannungsfensters zum Liegen (siehe Abb. 7.2b, links unten), setzt zweistufiges Tunneln ein, bei dem Elektronen transient in einem Molekülzustand (m) zwischen der ersten (s) und zweiten (t) Barriere lokalisiert sind. Dient eine Subzyklen-THz-Wellenform (Abb. 7.2b, rechts) als transiente Vorspannung, vermag ein Bruchteil des intensivsten Halbzyklus des elektrischen Feldes den Tunnelkanal durch das HOMO (oder LUMO) zu öffnen. Dadurch kann ein einzelnes Elektron kontrolliert auf der Femtosekunden-Zeitskala entfernt werden. Durch Variieren der Verzögerungszeit τ kann die zeitliche Entwicklung des zuvor präparierten Zustands mit einem zweiten Subzyklen-THz-Impuls analysiert werden, wodurch beispielsweise erstmals die Schwingung [Coc16] oder Rotation [Pel20a] eines einzelnen Moleküls gleichzeitig mit atomarer Orts- und Femtosekunden-Zeitauflösung beobachtet werden konnte.

Gelänge es, die Trägerfrequenz von wenigen THz in den Multi-THz/MIR-Spektralbereich zu verschieben, könnte das Zeitfenster des Tunnelvorgangs verkürzt und damit die Zeitauflösung auf wenige Femtosekunden verbessert werden. So könnten Zeitlupenfilme von Moirè-Exzitonen [Yu17, Tra19, Sey19] entstehen. Moirè-Exzitonen sind räumlich auf wenige Nanometer lokalisiert und erste nicht zeitaufgelöste Messungen enthüllten bereits eine Änderung der Zustandsdichte abhängig von der Vorspannung und der Position innerhalb des Moiré-Musters [Zha17, Pan18, Zha20]. Durch Messung der pumpinduzierten Änderung der Zustandsdichte nach resonanter optischer Anregung könnten Moirè-Exzitonen mit Hilfe der lichtwellengetriebenen

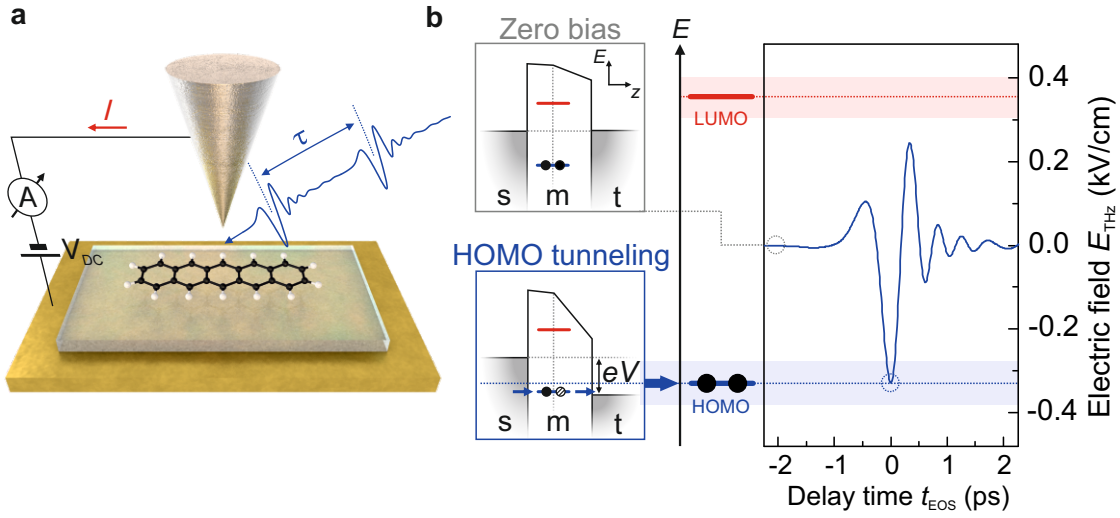


Abbildung 7.2. | **a**, Schematische Darstellung der lichtwellengetriebenen Rastertunnelmikroskopie. Zwei um die Verzögerungszeit τ separierte THz-Impulse werden in den Tunnelkontakt zwischen einer atomar scharfen, metallischen Spitze und einem Molekül eingestrahlt. Das Molekül wird durch eine Monolage Natriumchlorid vom Goldsubstrat elektronisch entkoppelt. Der Gesamtstrom wird als Verschiebung des Gleichspannungstunnelstroms I gemessen. Die Vorspannung V_{DC} bezieht sich auf die Spannung zwischen Substrat und Spitze. **b**, Konzept der stationären (links) und ultraschnellen (rechts) Rastertunnelmikroskopie am Beispiel des HOMO und LUMO eines Pentacen Moleküls. Durch Anlegen einer Vorspannung im Bereich des LUMO- oder HOMO-Transportniveaus (unten links) setzt sequenzielles Tunneln von Elektronen ein, wohingegen ohne Vorspannung (oben links) die Molekülresonanz nicht zugänglich ist. Im dynamischen Fall (rechts) fungiert der THz-Impuls (blaue Wellenform) als ultraschnelle Vorspannung, welche sequenzielles Tunneln durch spezifische Molekülorbitale ermöglicht. Die Abbildung wurde aus [Coc16] adaptiert.

Rastertunnelmikroskopie erstmals direkt nachgewiesen werden. Jedoch erfordern all diese Anwendungen eine schwierige Kombination aus großer Bandbreite, Feldstärke und Repetitionsrate. So impliziert die Funktionsweise des lichtwellengetriebenen RTMs Subzyklen-Impulse mit oktavüberspannenden Bandbreiten, während gleichzeitig im Regime des Einzelelektronentunnelns Wiederholraten von Hunderten von Kilohertz (kHz) erforderlich sind, um messbare Tunnelströme zu erhalten.

Aktuelle Lösungsansätze, die im Einzelzyklen-Regime große Spitzenfeldstärken im Bereich von kHz-Repetitionsraten erreichen, verwenden optische Gleichrichtung von

ultrakurzen NIR-Impulsen unter Anpassung der Gruppengeschwindigkeit [Jun10, But19], Filamentation in Gasen [Nom12], Impuls-Selbstkompression [Ste16] oder adiabatische Differenzfrequenzmischung [Kro17]. Ein weiteres sehr vielversprechendes Konzept, um gleichzeitig eine hohe Konversionseffizienz bei oktavüberspannender Bandbreite und hoher Repetitionsrate zu erreichen, bedient sich der kohärenten Impulssynthese [Wir11, Man15]. In einem optisch parametrischen Verstärker konnte mit Hilfe eines kombinierten Signal- und Idler-Spektrums ein Spektralbereich von 2,5 bis 9,0 μm abgedeckt werden [Lia17]. Das Konzept der kohärenten Impulssynthese von MIR-Transienten wurde jedoch noch nicht auf den Multi-THz-Bereich oberhalb von 10 μm ausgeweitet und eine vollständige elektro-optische Analyse der auf diese Weise synthetisierten Impulse wurde noch nicht demonstriert.

Im Folgenden wird ein robustes, multiplexfähiges und leistungsskalierbares Impulssyntheseschema auf der Basis optischer Gleichrichtung vorgestellt. Dieses liefert passiv CEP-stabilisierte, Subzyklen-Multi-THz-Wellenformen mit einer Spitzenfeldstärke von bis zu 15 kV cm^{-1} und skalierbarer Repetitionsrate. Dabei bestätigt elektro-optisches Abtasten direkt die Subzyklennatur der MIR-Wellenform, welche 0,8 Zyklen innerhalb der Intensitätseinhüllenden aufweist, und erlaubt das 1,5 optische Oktaven überspannende Spektrum des MIR-Transienten phasen- und amplituden aufgelöst zu detektieren.

7.2. Optischer Aufbau

Das im Folgenden vorgestellte Konzept löst ein zentrales Dilemma der optischen Gleichrichtung ultrabreitbandiger Femtosekunden-Laserimpulse: eine effiziente Frequenzkonversion erfordert große Kristalllängen, wobei die Phasenanpassung nur in einem endlichen spektralen Fenster erfüllt werden kann, dessen Breite mit zunehmender Kristalllänge schrumpft (siehe Anhang A.2). Dabei wird die maximale Bandbreite bei gleichzeitiger Anpassung der Phasen- und der Gruppengeschwindigkeiten erreicht [Jun10]. Für ein gegebenes nichtlinear-optisches Medium kann diese Bedingung typischerweise nur für einen bestimmten Kristallwinkel und damit nur für eine THz-Frequenz erfüllt werden. Durch Superposition komplementärer Spektren, generiert unter Gruppengeschwindigkeitsanpassung in verschiedenen nichtlinear-optischen Materialien, sind extrem breitbandige Spektren zu erwarten.

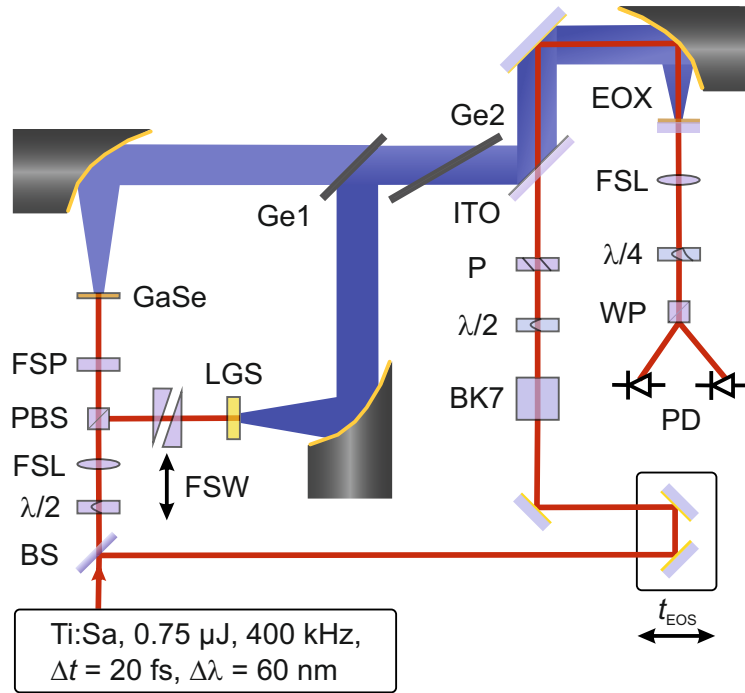


Abbildung 7.3. | Skizze des optischen Aufbaus zur Synthese von Subzyklen-Multi-THz-Wellenformen und ihrer elektro-optischen Detektion. BS, Strahlteiler ($T = 90\%$); $\lambda/2$, Lambda-Halbe-Plättchen; FSL, Quarzglaslinse ($f = 10$ cm); PBS, polarisierender Strahlteilerwürfel; FSP, Quarzglasplättchen; GaSe, 70 μm GaSe-Kristall; FSW, Quarzglaskeile; LGS, 300 μm LGS-Kristall; Ge1, 500 μm Ge-Strahlkombinierer; Ge2, Ge-Wafer zum Filtern des NIR-Lichts; BK7, 10 mm BK7-Block; P, Dünnschichtpolarisator; ITO, ITO-Fenster; EOX, 5 μm GaSe kontaktiert auf einem Diamantfenster; $\lambda/4$, Lambda-Viertel-Plättchen; WP, Wollaston-Prisma; PD, balancierte Photodioden (siehe auch [Mer19a]).

Dieses Konzept wurde mit einem kompakten optischen Aufbau (Abb. 7.3) erstmals im MIR-Spektralbereich in Kombination mit elektro-optischer Detektion realisiert. Ausgangspunkt ist ein Ti:Sa-Laserverstärker, welcher NIR-Impulse mit einer Dauer von 20 fs (zentrale Wellenlänge, $\lambda_p = 790$ nm; Bandbreite, $\Delta\lambda = 60$ nm; Impulsenergie, 0,75 μJ) bei einer Repetitionsrate von 0,4 MHz liefert (siehe Anhang A.1). Ein Strahlteiler transmittiert 90% der Ausgangsleistung in das Impulssyntheseschema. Anschließend wird der Impuls unter Verwendung einer Kombination aus einer $\lambda/2$ -Platte und einem polarisierenden Strahlteilerwürfel in zwei Zweige mit abstimmbarer Intensität aufgeteilt. Eine Quarzglaslinse (Brennweite, 10 cm) fokussiert die

Impulse beider Zweige in die jeweiligen nichtlinear-optischen Kristalle, wobei eine Spitzenintensität von $\sim 0,2 \text{ TW cm}^{-2}$ nicht überschritten wird. Zwei einstellbare Quarzglaskeile ermöglichen eine Feinabstimmung der Zeitverzögerung zwischen den beiden Zweigen, während eine Quarzglasplatte mit einer Dicke von 3 mm die Dispersion angleicht. Die MIR-Wellenformen werden durch optische Gleichrichtung der NIR-Laserimpulse in einem LiGaS₂ (LGS, Dicke, $L_{\text{LGS}} = 300 \text{ }\mu\text{m}$) und einem GaSe-Kristall (Dicke, $L_{\text{GaSe}} = 70 \text{ }\mu\text{m}$) parallel erzeugt. Dabei dienen die kurz- und langwelligen Flügel des Laserspektrums als Pump- und Signalwellen für Intraimpuls-Differenzfrequenzgeneration (siehe Anhang A.2), aus der die Multi-THz-Idlerwellen hervorgehen.

Die Voraussetzung für effiziente Frequenzkonversion ist eine minimale Impulsfehlانpassung Δk zwischen den Pump-, Signal- und Idlerphotonen [Jun10] (siehe Anhang A.2). Die Abbildungen 7.4a und 7.4b zeigen die entsprechende Phasenanpassungsfunktion $\text{sinc}(\frac{\Delta k L}{2})$ für die beiden nichtlinearen Kristalle in Abhängigkeit vom internen Phasenanpassungswinkel θ und der Frequenz der THz-Idlerwellen ν_{THz} . Die Phasenanpassungsfunktion beschreibt in Abhängigkeit von Δk und der Länge L des nichtlinearen Kristalls den Bereich im Parameterraum von θ und ν_{THz} in dem die erzeugten THz-Teilwellen konstruktiv interferieren. Die maximale Emissionsbandbreite wird für $\theta_{\text{GaSe}} = 13^\circ$ und $\theta_{\text{LGS}} = 49^\circ$ an den stationären Punkten perfekter Gruppengeschwindigkeitsanpassung erreicht (Abb. 7.4a und 7.4b, horizontale gestrichelte Linien). Die phasengepasste Bandbreite (FWHM) erstreckt sich dort von 10 bis 20 THz (Abb. 7.4c, blaue Kurve) und 18 bis 34 THz (Abb. 7.4c, violette Kurve) für GaSe beziehungsweise LGS. Der Bereich der tatsächlich erzeugten Idlerfrequenzen hängt zudem von der Bandbreite des erzeugenden Laserimpulses ab (Abb. 7.4d). Das Spektrum möglicher Intraimpuls-Differenzfrequenzen innerhalb des treibenden NIR-Laserimpulses ist durch die schwarze Linie in Abbildung 7.4c dargestellt. Durch numerische Lösung der nichtlinearen Wellengleichungen (siehe Anhang A.2), unter Berücksichtigung des Pumpspektrums und der Phasenanpassungskurven, und darauffolgender Superposition der resultierenden Spektren, wird eine Bandbreite von bis zu 1,5 optischen Oktaven erwartet.

Zur kohärenten Überlagerung, der in beiden Zweigen simultan generierten Multi-THz-Wellenformen, wird ein 500 μm dicker Ge-Wafer (Ge1) unter einem Winkel von 45° verwendet. Ein zweiter 1 mm dicker Ge-Wafer (Ge2), der im Brewster-

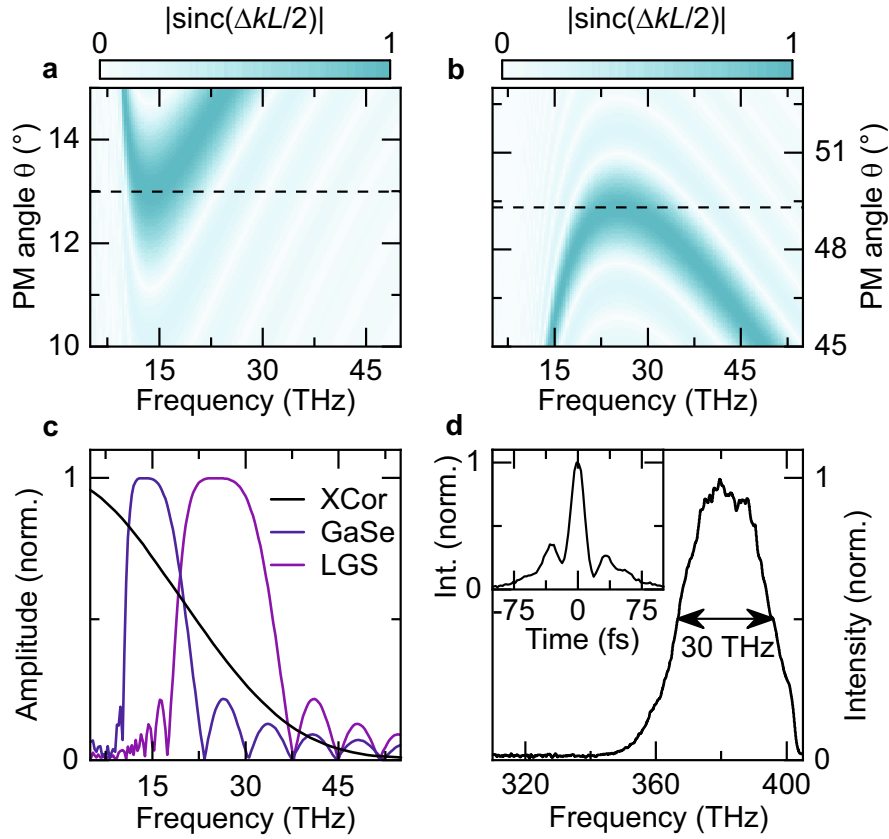


Abbildung 7.4. |a,b, Phasenanpassungsfunktion (PM) $|\text{sinc}(\Delta k L / 2)|$ (farbkodiert) als Funktion des Phasenanpassungswinkels θ und der *idler*-Frequenz für Typ-II-Differenzfrequenzgeneration (DFG) in einem 70 μm dicken GaSe-Kristall (a) und Typ-I-DFG in einem 300 μm dicken LGS-Kristall (b) für $\lambda_p = 790$ nm. Der Phasenanpassungswinkel entspricht dem internen Propagationswinkel relativ zur z -Achse in GaSe und relativ zur x -Achse in LGS. Schwarz gestrichelte Linien markieren die Querschnitte, die in c zu sehen sind. c, Phasenanpassungskurven für perfekte Gruppengeschwindigkeitsanpassung für GaSe (blaue Kurve) und LGS (lila Kurve), sowie Intraimpuls-Differenzfrequenzen des NIR-Laserimpulses (schwarze Kurve). d, Intensitätsspektrum des NIR-Treiberfeldes und dessen Intensitätsautokorrelation (Bildeinsatz) (siehe auch [Mer19a]).

Winkel platziert wird, blockiert das verbleibende NIR-Laserlicht und kompensiert die Gruppengeschwindigkeitsdispersion der nichtlinearen Kristalle. Das elektrische Feld der Multi-THz-Impulse wird anschließend direkt mittels EOS aufgezeichnet.

Zu diesem Zweck wird 10% der Leistung der Laserimpulse von einem Strahlteiler reflektiert. Dieser Anteil des Laserlichts dienen als Abtastimpuls (Impulsdauer, 20 fs; siehe Bildeinsatz in Abb. 7.4d). Um den Abtastimpuls zeitlich zu komprimieren, durchläuft er nach einer variablen Verzögerungszeit (t_{EOS}) ein BK7-Fenster mit einer Dicke von 10 mm. Der Abtastimpuls wird anschließend durch ein mit Indiumzinnoxid (ITO) beschichtetes Quarzglasfenster transmittiert und so mit den Multi-THz-Impulsen zeitlich überlagert. Zuletzt werden beide Impulse kollinear in einen 5 μm dicken GaSe-Kristall fokussiert, welcher auf ein 500 μm dickes Diamantsubstrat kontaktiert wurde. Dieser Van-der-Waals-kontaktierte Detektorkristall liefert eine Etalon-freie elektro-optische Antwort im Bereich von 10 bis 100 THz [Kno18]. Durch Analyse der Polarisationsänderung des Abtastimpulses mit einer $\frac{\lambda}{4}$ -Platte, einem Wollaston-Prisma und einem Paar balancierter Photodioden wird die vollständige Wellenform des elektrischen Feldes der Multi-THz-Impulse ausgelesen.

7.3. Synthese und elektro-optische Detektion von Subzyklen-Multi-THz-Wellenformen

Abbildung 7.5 zeigt die jeweiligen THz-Transienten der beiden Generationszweige. Hierbei beweist die Existenz wohldefinierter Wellenformen eindeutig die CEP-Stabilität der THz-Impulszüge. Die in GaSe und LGS erzeugten Transienten (Abb. 7.5a und 7.5b, schwarze Wellenformen) weisen jeweils eine Impulsdauer von 48 fs (FWHM der Intensitätseinhüllenden) auf, was bereits einem einzelnen Zyklus der Trägerwellen nahe kommt. Die entsprechenden spektralen Amplituden und absoluten Phasen sind in Abbildung 7.5c und 7.5d dargestellt. Der in GaSe generierte Transient weist eine Zentralfrequenz von 19 THz auf und seine Impulsdauer befindet sich praktisch am Fourier-Limit, dabei zeigen sich über den gesamten Spektralbereich von 11 bis 22 THz minimale Schwankungen der spektralen Phase im Bereich von $\frac{\pi}{4}$. Die spektrale Amplitude, des in LGS erzeugten Transienten, ist um 27 THz zentriert und besitzt eine Bandbreite von 13 THz (FWHM), während die klare Linkskrümmung der spektralen Phase auf eine geringe Gruppengeschwindigkeitsdispersion von 350 fs² hindeutet. Diese wird durch die Materialdispersion des nichtlinearen Mediums hervorgerufen. Letztlich sollte die kohärente Superposition

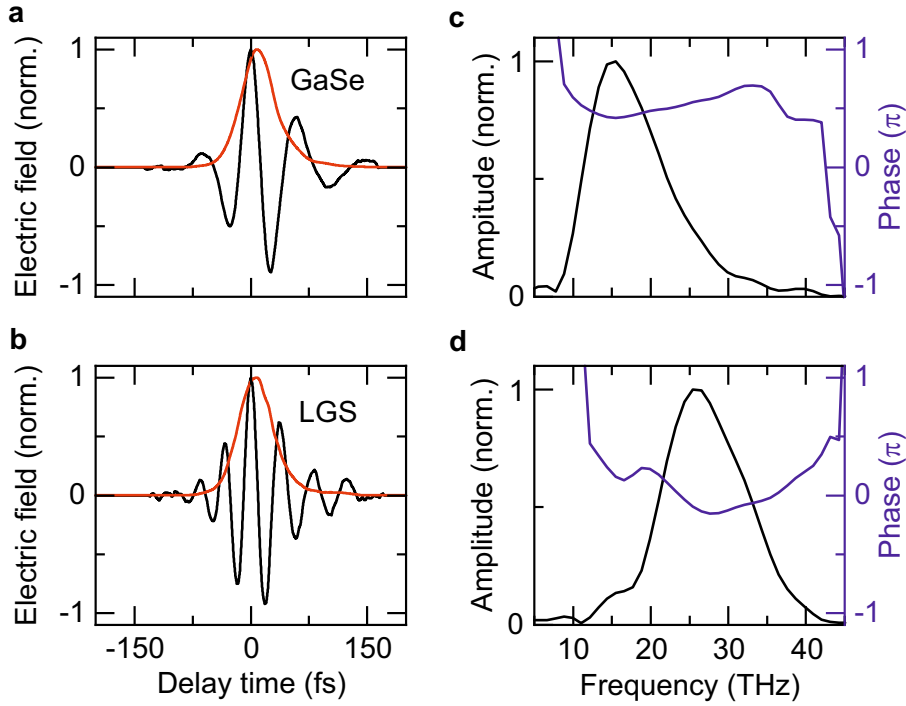


Abbildung 7.5. | **a,b**, Wellenformen generiert in einem 70 μm dicken GaSe-Kristall (**a**) und einem 300 μm dicken LGS-Kristall (**b**) aufgezeichnet mittels elektro-optischer Detektion. **c,d**, Normierte spektrale Amplitude (schwarze Kurve) und Phase (blaue Kurve), entsprechend der Fouriertransformation der Wellenformen aus **a** und **b** (siehe auch [Mer19a]).

beider Multi-THz-Wellenformen angesichts der komplementären spektralen Abdeckung die Impulsdauer in den Subzyklenbereich reduzieren.

Zu diesem Zweck werden beide Zweige freigegeben und die überlagerte Wellenform mittels elektro-optischer Detektion direkt aufgezeichnet. Um dabei die Impulsdauer zu minimieren, wird der relative Zeitversatz und die Amplitude der elektrischen Felder beider Wellenformen präzise abgestimmt. Hierzu werden die Quarzglaskeile vor dem LGS-Kristall senkrecht zur Strahlrichtung verschoben, sowie die Intensität des erzeugenden NIR-Laserlichts in dem jeweiligen Generationszweig mit Hilfe einer $\frac{\lambda}{2}$ -Platte und eines polarisierenden Strahlteilerwürfels (Abb. 7.3) entsprechend angepasst. Die resultierende Subzyklen-Wellenform ist in Abbildung 7.6a dargestellt. Auch hier beweist die Existenz einer wohldefinierten Wellenform direkt die CEP-Stabilität des synthetisierten Multi-THz-Impulses. Die Wellenform weist eine Im-

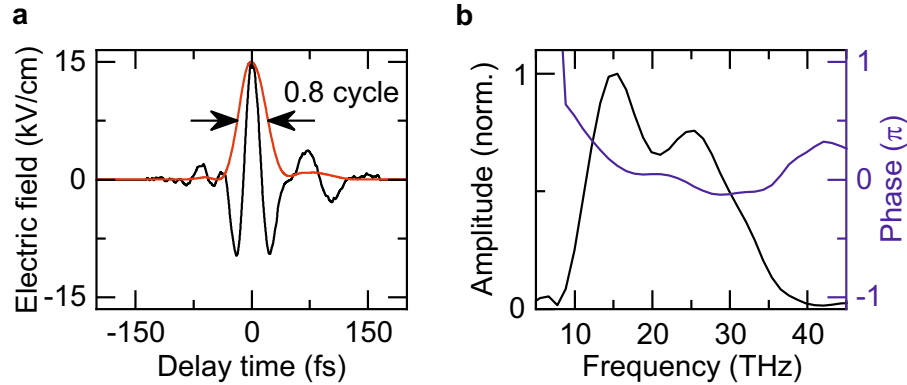


Abbildung 7.6. | **a**, Wellenform synthetisiert durch zeitliche Überlagerung der Wellenformen aus Abb. 7.5 **a** und **b**. Der Impuls weist 0,8 Zyklen innerhalb der vollen Halbwertsbreite (FWHM) der Intensitätseinhüllenden (rote Kurve) auf. **b**, Normierte spektrale Amplitude (schwarze Kurve) und Phase (blaue Kurve), entsprechend der Fouriertransformation der Wellenformen aus **a** (siehe auch [Mer19a]).

pulsdauer von 38 fs bei einer Zentralfrequenz von 21 THz auf. Dies entspricht 0,8 Zyklen innerhalb der Intensitätseinhüllenden. Die Impulsenergie beträgt 1,5 pJ, was bei einem Fokaldurchmesser von 100 μm eine Spitzenfeldstärke von 15 kV cm^{-1} ergibt. Die spektrale Amplitude (Abb. 7.6b, schwarze Kurve) zeigt nur eine kleine Vertiefung im Überlappbereich beider Spektren, deren Superposition sich von 11 bis 30 THz erstreckt und 1,5 optische Oktaven abdeckt. Da die individuellen Eingangsimpulse dem synthetisierten Impuls ihre spektrale Phase aufprägen, variiert die absolute Phase um weniger als $\frac{\pi}{4}$ (Abb. 7.6b, blaue Kurve). Des Weiteren sind zeitliche Schwankungen der Phase des synthetisierten Transienten im Vergleich zur kohärenten Überlagerung von Impulsen im nahinfraroten und sichtbaren Spektralbereich aufgrund der relativ großen Wellenlängen im Mikrometerbereich und der kompakten Geometrie des optischen Aufbaus vernachlässigbar.

7.4. Maßgeschneiderte Subzyklen-Multi-THz-Wellenformen

Neben der beträchtlichen Bandbreite und Spitzenfeldstärke bieten synthetisierte Multi-THz-Wellenformen einen weiteren Vorteil: ihre Wellenform lässt sich durch

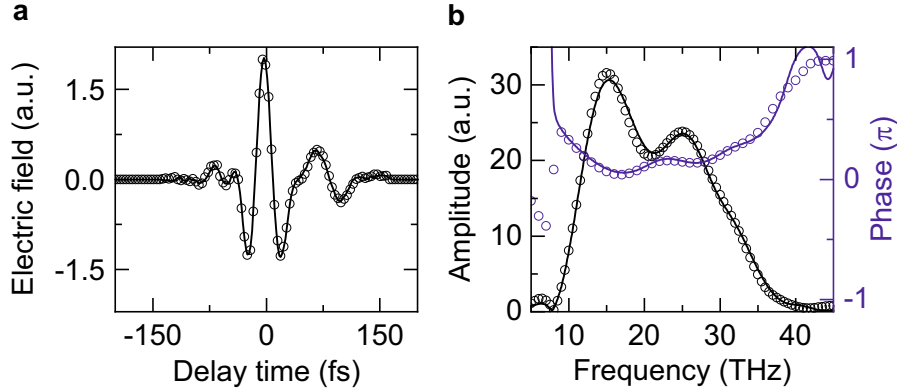


Abbildung 7.7. | **a**, Simulierte Superposition (schwarze Kurve) der Transienten aus Abb. 7.5a und Abb. 7.5b im Vergleich mit den experimentellen Daten der Subzyklen-Wellenform (schwarze Kreise) aus Abb. 7.6a. **b**, Normierte spektrale Amplitude (schwarze Kurve) und Phase (blaue Kurve), entsprechend der Fouriertransformation der simulierten (durchgezogene Linien) und experimentellen (Kreise) Wellenformen aus **a**.

geschickte Justage des relativen Zeitversatzes und der Amplitude der elektrischen Felder der Eingangsimpulse nahezu beliebig modellieren. Dies ist speziell im Hinblick auf die Anwendung im Bereich der lichtwellengetriebenen Rastertunnelmikroskopie von besonderem Interesse, da die Einkopplung der treibenden Lichtwelle über den Tunnelkontakt zu einer Amplituden- und Phasenverschiebung führt [Pel20b]. Die Nahfeldwellenform weist also nicht notwendigerweise die benötigte Asymmetrie bezüglich ihrer positiven und negativen Feldmaxima auf. Unter Kenntnis der Transferfunktion des Tunnelkontakts [Pel20b] kann dieses Problem durch gezieltes Voreinstellen der Fernfeldwellenform behoben werden.

Um das Potential der Impulsformung mittels kohärenter Superposition von Multi-THz-Impulsen aufzuzeigen, wird diese im Folgenden numerisch simuliert. Hierfür werden die elektrischen Felder $E(t_{\text{EOS}})$ der Wellenformen aus Abbildung 7.5a,b gemäß

$$E_{\text{syn}}(t_{\text{EOS}}) = (1 - \eta)E_{\text{GaSe}}(t_{\text{EOS}}) + \eta E_{\text{LGS}}(t_{\text{EOS}} + \Delta\tau) \quad (7.1)$$

kohärent überlagert, wobei $\Delta\tau$ dem relativen Zeitversatz der jeweiligen Intensitätsspitzen der Transienten entspricht und $\eta \in [0, 1]$ zur Skalierung ihres Amplitudenverhältnisses dient. Abbildung 7.7a zeigt die aus den Berechnungen resultierende Wellenform des synthetisierten elektrischen Feldes $E_{\text{syn}}(t_{\text{EOS}})$ (schwarze Kurve) als

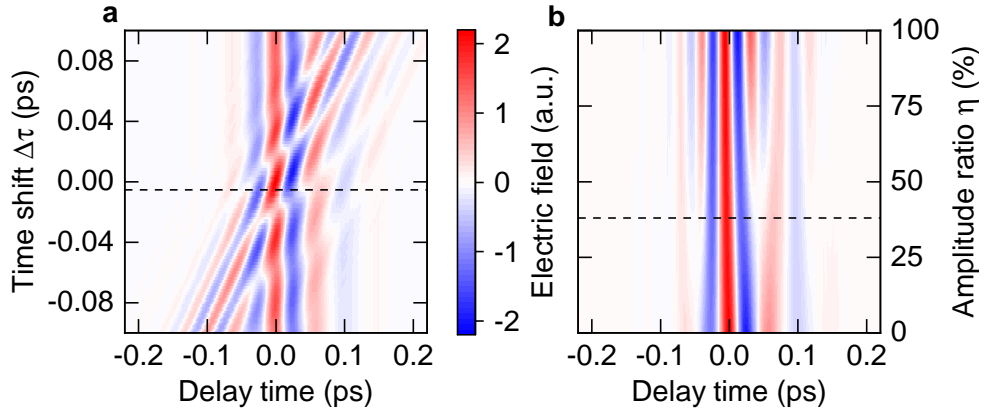


Abbildung 7.8. | **a, b**, Simulierte Superposition der Transienten aus Abb. 7.5a und Abb. 7.5b als Funktion des Zeitversatzes $\Delta\tau$ zwischen ihren Intensitätsmaxima (**a**) und als Funktion ihres Amplitudenverhältnisses η (**b**). Gestrichelte Linien markieren die Parameter $\Delta\tau = 5,5$ fs und $\eta = 38\%$ der simulierten Wellenform aus Abb. 7.7a.

Funktion der Verzögerungszeit für die Eingangsparameter $\Delta\tau = 5,5$ fs und $\eta = 38\%$. Die simulierte Wellenform stimmt nahezu perfekt mit dem mittels elektro-optischem Abtasten aufgezeichneten Transienten (schwarze Kreise) überein und verifizieren somit die obigen Modellannahmen. Aus der Fouriertransformation der Kurven aus Abbildung 7.7a gehen die Amplituden- und Phasenspektren der Transienten hervor, die jeweils im relevanten Spektralbereich zwischen 8 und 38 THz die exzellente Übereinstimmung von Messung und Simulation bestätigen. Basierend auf Gleichung 7.1 wird nun die Superposition der elektrischen Felder der Wellenformen aus Abb. 7.5a und Abb. 7.5b als Funktion der Eingangsparameter $\Delta\tau$ und η berechnet, um die Möglichkeiten der Impulsformung mittels Impulssynthese auszuloten.

Zunächst wird der relative Zeitversatz der jeweiligen Intensitätsspitzen der Eingangstransienten für ein festes Amplitudenverhältnis $\eta = 38\%$ im Bereich $\Delta\tau \in [-85, 85]$ fs variiert und das resultierende elektrische Feld der synthetisierten Wellenform als Funktion der Verzögerungszeit dargestellt (Abb. 7.8a). Dabei ist eine deutliche Modulation des elektrischen Feldes der superponierten Wellenform aufgrund konstruktiver und destruktiver Überlagerung des elektrischen Feldes der Eingangstransienten zu erkennen. Beschränkt man sich auf die Feldextrema nahe $\Delta\tau = 0$ fs, können durch Änderung des relativen Zeitversatzes die Amplituden der dominierenden positiven und negativen Halbzyklen präzise angepasst werden.

Hieraus ergibt sich beispielsweise eine um ihr Hauptmaximum nahezu spiegelsymmetrische Wellenform (gestrichelte Linie), welche in Abbildung 7.7a zu sehen ist und dem experimentell generierten Transienten entspricht. Das elektrische Feld der synthetisierten Wellenform in Abhängigkeit des Amplitudenverhältnisses η der Eingangstransienten für $\tau = 5,5$ fs ist in Abbildung 7.8b zu sehen. Beginnend bei $\eta = 0\%$ nimmt der Abstand der beiden zentralen negativen Halbzyklen und gleichermaßen die Impulsdauer kontinuierlich ab. Nähert sich η einem Wert von 100% steigt die Impulsdauer und dementsprechend nimmt die Anzahl an Zyklen aufgrund der höheren Zentralfrequenz wieder zu. Ein Optimum zwischen Impulsdauer und Subzyklencharakter der Wellenform befindet sich demnach im Bereich um $\eta = 40\%$. An dieser Stelle ist das Verhältnis zwischen Bandbreite und Zentralfrequenz ideal, was zu einer minimalen Anzahl an Impulszyklen führt. Der experimentell synthetisierte Transient (7.7a) befindet sich in eben diesem Bereich und weist ein Amplitudenverhältnis von $\eta = 38\%$ (Abb. 7.8b, gestrichelte Linie) auf.

Im Folgenden wird der durch η und $\Delta\tau$ eröffnete Parameterraum quantitativ erschlossen, um die Möglichkeit der Impulsformung bei gleichzeitig striktem Subzyklencharakter der Wellenform aufzuzeigen. Hierzu wird die Anzahl von Zyklen folgendermaßen definiert:

$$N_{\text{cyc}} = \Delta t_{\text{FWTM}} \sqrt{\frac{\ln 2}{\ln 10}} \frac{\int \nu A(\nu) d\nu}{\int A(\nu) d\nu}. \quad (7.2)$$

Dabei ist Δt_{FWTM} die volle Breite der Impulseinhüllenden bei einem Zehntel der Amplitude (englisch: *full width at tenth maximum*, FWTM), $\sqrt{\frac{\ln 2}{\ln 10}}$ der Umrechnungsfaktor auf die volle Halbwertsbreite und $\frac{\int \nu A(\nu) d\nu}{\int A(\nu) d\nu}$ der Schwerpunkt des Spektrums respektive die Zentralfrequenz. Es sei angemerkt, dass die Impulsdauer anhand der FWTM bestimmt wurde, um Artefakte, die durch Nebenmaxima der Impulseinhüllenden entstehen können, zu vermeiden. Abbildung 7.9a zeigt die Anzahl an Zyklen N_{cyc} der aus den experimentell gewonnenen Transienten synthetisierten Wellenform als Funktion ihres Amplitudenverhältnisses η und des relativen Zeitversatzes ihrer Intensitätsspitzen $\Delta\tau$. Hierbei zeichnet sich ein Bereich mit striktem Subzyklen-Charakter nahe des Optimums von $\Delta\tau = 0 \pm 8$ fs und $\eta = 40 \pm 20\%$ ab. In Richtung $\eta = 0\%$ und $\eta = 100\%$ steigt N_{cyc} aufgrund eines suboptimalen Verhältnisses

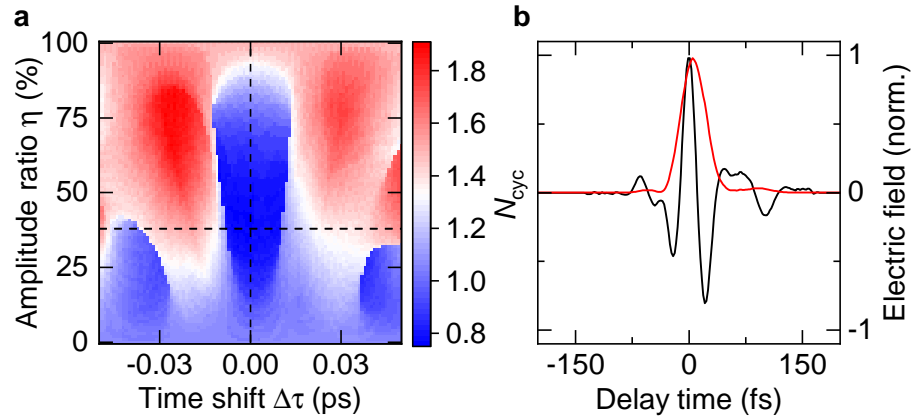


Abbildung 7.9. | **a**, Simulierte Zahl der Impulszyklen N_{cyc} (farbkodiert) der aus den Transienten aus Abb. 7.5a und Abb. 7.5b superponierten Wellenform als Funktion des Zeitversatzes $\Delta\tau$ und Amplitudenverhältnisses η . Die gestrichelten Linien markieren die Parameter $\Delta\tau = 0$ fs und $\eta = 38\%$ für die eine minimale Zahl an Impulszyklen berechnet wurde. In **b** sind das elektrische Feld (schwarze Kurve) und die Intensitätseinhüllende (rote Kurve) der entsprechenden Wellenform dargestellt.

von Zentralfrequenz und Bandbreite graduell an. Demgegenüber nimmt N_{cyc} für $\Delta\tau \gtrless \pm 8$ fs sprunghafter zu, da sich die zentralen Feldextrema der Ausgangstransienten destruktiv überlagern, während die konstruktive Superposition der außenliegenden Feldmaxima die Impulseinhüllende verbreitert und somit die Impulsdauer beträchtlich erhöht.

Die Möglichkeit, die Wellenform der Subzyklen-Impulse maßzuschneidern, bietet sich demnach im Bereich $\Delta\tau = 0 \pm 8$ fs und $\eta = 40 \pm 20\%$. Hier haben kleine Variationen von $\Delta\tau$ und η vernachlässigbaren Einfluss auf die Impulsdauer, können aber gleichzeitig das Amplitudenverhältnis der positiven und negativen Halbzyklen des elektrischen Feldes und damit die Symmetrie der Wellenform maßgeblich beeinflussen. Abbildung 7.9b zeigt beispielhaft die Wellenform des elektrischen Feldes im globalen Minimum von $N_{\text{cyc}} = 0.75$ für $\Delta\tau = 0$ fs und $\eta = 38\%$ (siehe Abb. 7.9a, vertikale/horizontale gestrichelte Linie). Die Änderung von $\Delta\tau$ um 5,5 fs gegenüber dem Transienten in Abbildung 7.7a führt effektiv zu einer Verschiebung der CEP. Dies ist insbesondere bei der Einkopplung in das Nahfeld eines RTM-Tunnelkontakts vorteilhaft, da die dabei entstehende Phasenverschiebung kompensiert werden kann.

7.5. Erweiterung der Bandbreite

Obwohl der Multi-THz-Impuls mit 0,8 Zyklen 1,5 optische Oktaven abdeckt, schöpft er nicht die volle Bandbreite des erzeugenden NIR-Laserimpulses aus, da die Generation von niederfrequenten spektralen Komponenten durch das Reststrahlenband von GaSe auf Frequenzen oberhalb von 8 THz begrenzt ist (siehe Abb. 7.4c). Um eine Möglichkeit zur Erweiterung der Bandbreite zu untersuchen, wird die kohärente Überlagerung der Wellenform aus Abbildung 7.6a mit einem dritten niederfrequenten Multi-THz-Impuls simuliert. Dabei stellt 4H-SiC ein hervorragendes nichtlinear-optisches Medium zur Differenzfrequenzgeneration im Bereich zwischen 5 und 15 THz [Fis17] dar, welches das gemessene, in Abbildung 7.6b dargestellte, Spektrum unterhalb von 8 THz nahtlos erweitert. Abbildung 7.10a zeigt die Typ-I-Phasenanpassungsfunktion für einen 100 μm dicken 4H-SiC-Kristall. Unter einem internen Phasenanpassungswinkel von $\theta_{\text{SiC}} = 37^\circ$ relativ zur z -Achse des Kristalls (Abb. 7.10a, schwarz gestrichelte Linie) ergänzt das phasenangepasste Frequenzfenster lückenlos das Amplitudenspektrum des synthetisierten Subzyklen-Impulses aus Abbildung 7.6a. Die numerisch simulierte Wellenform des elektrischen Feldes, welches im 4H-SiC-Kristall ($\theta_{\text{SiC}} = 37^\circ$) unter Annahme einer flachen spektralen Phase des NIR-Laserimpulses erzeugt wird, ist in Abbildung 7.10b dargestellt. Durch kohärente Superposition der in Abbildung 7.6a und 7.10b dargestellten Transienten mit optimalem relativen Zeitversatz und Amplitudenverhältnis der Eingangsimpulse zeigt die resultierende Wellenform (Abb. 7.11a, schwarze Kurve) eine einzige intensive Feldspitze, die die Amplitude aller anderen lokalen Extrema innerhalb der Wellenform um einen Faktor 2,5 übersteigt. Die Impulsdauer von 30 fs bei einer Zentralfrequenz von 18 THz entspricht lediglich 0,5 Zyklen der Trägerfrequenz innerhalb der Intensitätseinhüllenden (Abb. 7.11a, rote Kurve). Das in 4H-SiC erzeugte Amplitudenspektrum (Abb. 7.11b, grau gestrichelte Kurve) ergänzt das gemessene Spektrum in Abbildung 7.6b perfekt, womit sich das kombinierte Spektrum über 2,5 optische Oktaven (FWHM) von 6 bis 30 THz erstreckt.

Feldtransienten gemäß Abbildung 7.6a und 7.11a könnten unmittelbar als ultrabreitbandige Abtastimpulse Anwendung finden. Durch plasmonische Nahfeldverstärkung könnten synthetisierte Multi-THz-Impulse ebenfalls als Treiberfeld eines Lichtwellen-Rastertunnelmikroskops fungieren, wobei streng CEP-stabile Subzyklen-Wellenfor-

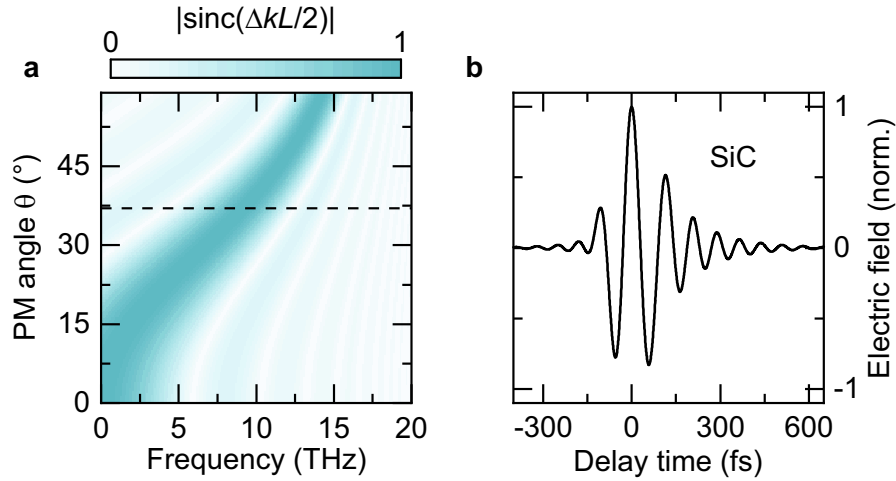


Abbildung 7.10. | **a**, Berechnete Phasenanpassungsfunktion (PM) $|\text{sinc}(\Delta kL/2)|$ (farbkodiert) als Funktion des Phasenanpassungswinkels θ und der *idler*-Frequenz für Typ-I-Differenzfrequenzgeneration (DFG) in einem 100 μm dicken 4H-SiC-Kristall für $\lambda_p = 790 \text{ nm}$. **b**, Simulierte Wellenform nach optischer Gleichrichtung der NIR-Laserimpulse unter Typ-I-Phasenanpassung mit einem Winkel von $\theta_{\text{SiC}} = 37^\circ$ (gestrichelte Linie in **a**) in oben genanntem 4H-SiC-Kristall (siehe auch [Mer19a]).

men erforderlich sind. In Kombination mit Hochleistungs-Festkörperlaserverstärkern könnten die Feldstärken auf MV cm^{-1} erhöht werden, wodurch spannende Anwendungen im Bereich der Generation von hohen Harmonischen und Attosekunden-Impulsen in Festkörpern ermöglicht werden.

Abschließend betrachtet bildet die Kombination von gruppengeschwindigkeitsangepasster optischer Gleichrichtung in verschiedenen nichtlinear-optischen Kristallen und kohärenter Impulssynthese eine ideale Basis zur Erzeugung passiv CEP-stabilsierter Subzyklen-Multi-THz-Impulse. In diesem demonstrativen Experiment wurde die Anzahl der Impulszyklen bereits auf 0,8 reduziert, wobei Zentralfrequenzen im Bereich von 21 THz und Spitzenfelder von 15 kV cm^{-1} bei einer Repetitionsrate von 0,4 MHz erzielt wurden. Zusätzlich erfolgte eine vollständige Charakterisierung der Wellenform des elektrischen Felds mittels elektro-optischen Abtastens. Durch Simulation der kohärenten Superposition von Multi-THz-Impulsen konnten zudem die Möglichkeiten der Impulsformung innerhalb des Subzyklen-Regimes ausgelotet werden. Es ist weiterhin davon auszugehen, dass das präsentierte Impulssynthese-Schema im Hinblick auf Impulsenergie und Repetitionsrate weitgehend

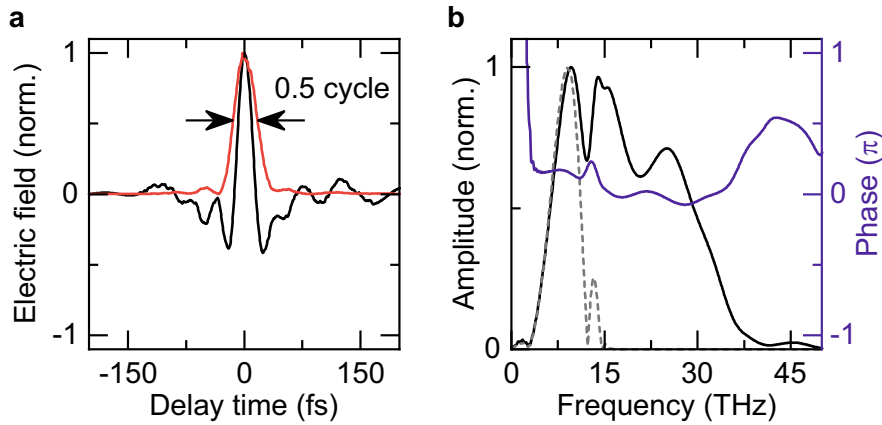


Abbildung 7.11. | **a**, Simulierte Superposition der Transienten aus Abb. 7.6a und Abb. 7.10b zur Generation einer Halbzyklen-Wellenform. Der synthetisierte Impuls weist 0,5 Zyklen innerhalb der FWHM der Intensitätseinhüllenden (rote Kurve) auf. **b**, Normierte spektrale Amplitude (schwarze Kurve) und Phase (blaue Kurve), entsprechend der Fouriertransformation der Wellenformen aus **a**. Die grau gestrichelte Linie zeigt die spektrale Amplitude der Wellenform in Abb. 7.10b (siehe auch [Mer19a]).

skalierbar ist. Darüber hinaus kann dieses Konzept auf drei parallele MIR-Generationszweige erweitert werden, um mit Hilfe der gruppengeschwindigkeitsangepassten optischen Gleichrichtung in geeigneten nichtlinearen Medien Halbzyklen-Impulse zu generieren. Zur Optimierung der Gesamtkonversionseffizienz könnten die zur Aufteilung der Laserleistung verwendeten polarisierenden Strahlteilerwürfel durch dichroitische Strahlteiler ersetzt werden, um die für die gewünschte THz-Zentralfrequenz notwendigen spektralen Komponenten der erzeugenden NIR-Laserimpulse herauszugreifen.

Mit dieser Strategie kann die Impulssynthese noch flexibler und effizienter gestaltet werden, was aufregende neue Perspektiven für die ultraschnelle NIR-Anregung-MIR-Abtast-Spektroskopie und die lichtwellengetriebene Rastertunnelmikroskopie bietet. So könnte künftig die interne Struktur und Dynamik von Trionen in TMDC-Monolagen vollständig aufgelöst werden. Die extrem breitbandigen MIR-Impulse könnten ebenfalls verwendet werden, um Interlagenexzitonen in einer Vielzahl von Heterostrukturen mit Typ-II-Bandanpassung zu charakterisieren. Dies könnte von großem Nutzen für die technische Anwendung von TMDC-Heterostrukturen im Bereich der Optoelektronik sein. Des Weiteren erscheint die Untersuchung eines breiten

Spektrums elektronischer Korrelationen in komplexen Van-der-Waals-Schichtstrukturen sehr vielversprechend. So kann durch Anbringen von elektrischen Kontakten an eine verdrehte TMDC-Hetero- oder Homobilage die Fermienergie in die Region flacher elektronischer Bänder [Nai18] gebracht werden. Flache Bänder weisen außerordentlich starke elektronische Korrelationen auf, die zu Mott-isolierenden und supraleitenden Phasen führen können [Wu18a, Wan20, Tan20]. Eine Studie dieser Strukturen auf den intrinsischen Energieskalen der Phasenübergänge könnte grundlegende Erkenntnisse zu stark korrelierten zweidimensionalen Systemen liefern.

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde ein direkter ultraschneller Zugang zu exzitonischen Korrelationen in Van-der-Waals-Schichtstrukturen atomar dünner TMDCs geschaffen. Hierzu wird mittels hochempfindlicher zeitaufgelöster NIR-Anrege-MIR-Abtast-Spektroskopie der intraexzitonische $1s$ - $2p$ -Übergang aufgelöst und so die interne Struktur und ultraschnelle Dynamik von Exzitonen direkt zugänglich gemacht. Im Gegensatz zu konventioneller Interbandspektroskopie ist diese Methode nicht auf optisch helle Exzitonen beschränkt.

Dieser Vorteil stellt den Schlüssel zur Analyse von Interlagenexzitonen dar. Durch Messung der $1s$ - $2p$ -Resonanz von Interlagenexzitonen einer WSe_2/WS_2 -Heterobilage konnte die Bindungsenergie dieser Quasiteilchen erstmals auf 126 meV bestimmt werden. Darüber hinaus gelang die Beobachtung der ultraschnellen Formation von Interlagenexzitonen nach selektiver optischer Anregung räumlich direkter Exzitonen auf der Femtosekunden-Zeitskala. Dabei tritt keine intermediäre Plasmaphase auf und es zeigt sich eine Modifikation der Formations- und Thermalisierungsdynamik der Interlagenexzitonen abhängig vom Stapelwinkel. Während sich für kleine Winkel die Intralagenexzitonpopulation innerhalb weniger 100 fs vollständig in Interlagenexzitonen umwandelt und eine markante Blauverschiebung der Interlagenresonanz auftritt, koexistieren für große Fehlanpassungswinkel beide Exzitonspezies auf Pikosekunden-Zeitskalen und eine Blauverschiebung bleibt aus. Die unterschiedlichen Zeitskalen des exzitonischen Phasenübergangs können mit Hilfe eines mikroskopischen Modells auf stapelwinkelabhängige Transferkanäle der einzelnen

Exzitonspezies zurückgeführt werden. Die Blauverschiebung hingegen ist ein Hinweis auf einen Quanteneinschluss der Wellenfunktion der Interlagenexzitonen im Potential eines Moiré-Übergitters.

Um den Einfluss des Stapelwinkels auf die exzitonischen Korrelationen zu isolieren, wurde dieselbe Methodik auf WSe₂-Homobilagen angewandt. Hier tritt im Gegensatz zu Heterobilagen keine strikte räumliche Trennung von Elektronen und Löchern auf, wodurch eine Hybridisierung der elektronischen Zustände stattfindet. In Folge dessen konnte erstmals die Formation von Hybridexzitonen beobachtet werden, welche sowohl Inter- also auch Intralagencharakter aufweisen. Allein durch den Stapelwinkel lässt sich die Bindungsenergie der Hybridexzitonen verdoppeln und ihre Lebenszeit mehr als verzehnfachen. Mikroskopisch betrachtet werden die einzelnen Monolagen der WSe₂-Homobilage für Stapelwinkel nahe 30° entkoppelt, wohingegen für 60° und besonders für 0° eine starke Hybridisierung auftritt. Mit steigendem Grad der Hybridisierung kommt es zur Delokalisierung von Exzitonen zwischen den einzelnen WSe₂-Monolagen. Damit sinkt die Bindungsenergie der Hybridexzitonen, während ihre Lebensdauer steigt. Die räumlich ausgedehnten Wellenfunktionen im Fall maximaler Hybridisierung führen ebenfalls zu einer ausgeprägten Exziton-Exziton-Wechselwirkung, welche sich in einer dichteabhängigen Verschiebung der Hybridexzitonresonanz widerspiegelt.

Doch Coulomb-induzierte Hybridisierungseffekte beschränken sich nicht nur auf rein TMDC-basierte Systeme. In TMDC/Gips-Heterostrukturen konnte erstmals die starke Kopplung polarer Phononen und exzitonischer Korrelationen gezeigt werden. Hierbei tritt ein markantes Antikreuzungsverhalten auf, sobald die Lyman-artige $1s$ - $2p$ -Resonanz durch dichteinduzierte Verschiebung gegenüber den Vibrationsmoden von Gips durchgestimmt wird. Die starke Kopplung manifestiert sich in Form eines neuartigen Quasiteilchens, des Lyman-Polarons, dessen Eigenzustände eine Serie von Absorptionsbändern in der spektralen Antwortfunktion hinterlassen. Die Charakteristika dieser Zustände hängen dabei sowohl empfindlich von der Vielteilchen-Wechselwirkung, als auch von der räumlichen Struktur der Exzitonen ab und können durch die Zusammensetzung der TMDC-Schichtstruktur maßgeschneidert werden. Die starke Interlagen-Exziton-Phonon-Kopplung eröffnet damit neue Perspektiven, um Elementaranregungen in Festkörpern sowie exotische Phasenübergänge zu generieren.

Um künftig Messungen an neuartigen Van-der-Waals-Schichtstrukturen zu ermöglichen und gleichzeitig neue Perspektiven für die Lichtwellenelektronik zu schaffen, wurde ein neuer Ansatz zur Generation intensiver, ultrabreitbandiger MIR-Impulse entwickelt. So konnten mittels kohärenter Impulssynthese Subzyklen-Wellenformen im MIR-Spektralbereich erzeugt werden. Zu diesem Zweck wird optische Gleichrichtung unter Gruppengeschwindigkeitsanpassung parallel in zwei unterschiedlichen nichtlinear-optischen Kristallen betrieben. Daraufhin werden die generierten MIR-Transienten kohärent überlagert und elektro-optisch detektiert. Die Superposition der Multi-THz-Impulse resultiert in einem ultrakurzen MIR-Impuls mit einer Dauer von 38 fs bei einer Zentralfrequenz von 21 THz, was lediglich 0,8 Zyklen der Trägerwelle entspricht. Diese Subzyklen-Impulse sind perfekt geeignet, um das Spektrum exzitonischer Korrelationen in Festkörpern zu sondieren. Des Weiteren wird eine Möglichkeit aufgezeigt die Subzyklen-Wellenform durch Variieren des zeitlichen Überlapps der parallel generierten MIR-Impulse präzise anzupassen und die Impulsdauer auf nur 0,5 Zyklen zu reduzieren. Neben der ultraschnellen NIR-Anrege-MIR-Abtast-Spektroskopie erscheint die lichtwellengetriebene Rastertunnelmikroskopie als ideales Anwendungsgebiet der kohärenten Impulssynthese.

Im Hinblick auf zukünftige Experimente eröffnen neuartige Exfoliations- und Transfermethoden [Liu20, Zom14] die Möglichkeit, makroskopische Monolagen praktisch jedes TMDC-Materials herzustellen und zu homogenen, polymerfreien Heterostrukturen zu stapeln. Schon jetzt konnten mit dieser Methode großflächige MoSe₂-Monolagen exfoliert und mit hexagonalem Bornitrid umhüllt werden, wodurch erste Hinweise auf die interne Struktur von Trionen im MIR-Spektralbereich gefunden wurden. Komplexere Van-der-Waals-Schichtstrukturen bieten ebenfalls spannende Perspektiven zur Untersuchung exotischer physikalischer Phänomene in atomar dünnen Schichten. Fügt man beispielsweise eine Zwischenschicht in Form einer hBN-Mono- oder Bilage in eine Typ-II-Heterostruktur ein, könnte ein Bose-Einstein-Kondensat von Interlagenexzitonen erzeugt werden [Eis04, Su08, Fog14, Wan19]. Dieses stellt einen makroskopischen Quantenzustand dar, der üblicherweise in einem verdünnten Gas von Atomen nahe des absoluten Nullpunkts zu beobachten ist. Da es sich bei Exzitonen, wie bei Atomen mit gerader Nukleonenzahl, um Bosonen handelt, die jedoch eine weitaus geringere effektive Masse besitzen, liegt die kritische Kondensationstemperatur von Interlagenexzitonen deutlich höher. Erste Studien deuten

auf eine kritische Temperatur im Bereich von 100 K hin [Wan19]. Einen eindeutigen Beweis für die Existenz eines Bose-Einstein-Kondensats aus Interlagenexzitonen würde jedoch die Beobachtung einer Energielücke im Bereich $\hbar\omega = 2\Delta$, also dem Zweifachen des Ordnungsparameters Δ , liefern [Loz76]. Die Realisierung eines Kondensats von Interlagenexzitonen bei Temperaturen um 100 K könnte völlig neue Perspektiven im Bereich der Optoelektronik und Hochtemperatursupraleitung eröffnen.

Neben den TMDCs ist soeben eine neue Materialklasse, die der Übergangsmetall-Trichalkogenidphosphate, ins Licht der Forschung gerückt. Ein typischer Vertreter ist Nickeltrithiophosphat (NiPS_3), dieses Material weist unterhalb der Néel-Temperatur (150 K) eine antiferromagnetische Ordnung auf. Jüngste Untersuchungen haben unterhalb der Néel-Temperatur eine extrem schmalbandige Photolumineszenzemissionslinie bei einer Energie von 1,47 eV enthüllt, welche auf den Übergang von einem Zhang-Rice-Triplett auf ein Zhang-Rice-Singulett zurückzuführen ist [Kan20]. Zhang-Rice-Multipletts entstehen durch Korrelationen zwischen lokalisierten d -Orbitalen der Übergangsmetallatome und p -Orbitalen benachbarter Liganden, woraus eine inhärente Spin-Bahn-Kopplung resultiert [Zha88]. Exzitonen, die sich aus Elektronen und Löchern eines Zhang-Rice-Singulets formieren, sind somit direkt an die magnetische Ordnung des Gitters gekoppelt. Da es sich bei Zhang-Rice-Multipletts generell um Spin-Bahn-gekoppelte Vielteilchensysteme handelt, stellt die Auflösung der internen Struktur und Dynamik dieser exotischen Exzitonspezies einen fundamentalen Einblick in bosonische Vielteilchenkorrelationen dar.

Retrospektiv könnte der aktuelle Stand der Forschung und die künftigen Entwicklungen Richard Feynman's Zukunftsvision maßgeschneiderter Festkörper vielleicht sogar übertreffen. Zweifelsohne jedoch ist ein tiefgreifendes Verständnis der Korrelationen eines Vielteilchensystems essenziell, um durch die Anordnung der Dinge im kleinsten Maßstab anthropogene Phasen der kondensierten Materie zu erschaffen.

Zusatzinformationen zur ultraschnellen Multi-THz-Spektroskopie

Das in dieser Arbeit verwendete, einzigartige Titan:Saphir-Lasersystem ermöglicht es ultrakurze, passiv CEP-stabilisierte, oktavüberspannende Multi-THz-Impulse zu generieren, welche die Basis der ultraschnellen Multi-THz-Spektroskopie bilden. Darüber hinaus zeichnet es sich durch ein extrem niedriges Überschussrauschen und eine ausgezeichnete Langzeitstabilität aus, nur so lassen sich Messungen an atomar dünnen Schichten realisieren. Im Anschluss sollen demnach die Herzstücke des optischen Aufbaus und die technologischen Aspekte dieser Arbeit genauer beleuchtet werden.

A.1. Titan:Saphir-Verstärkersystem

Das verwendete Titan:Saphir-Verstärkersystem deckt einen einzigartigen Bereich des Parameterraumes ab. Es liefert ultrakurze NIR-Laserimpulse mit einer minimalen Impulsdauer von 12 fs und einer maximalen Impulsenergie von bis zu 1,5 μJ , wobei die Repetitionsrate zwischen wenigen kHz und 4 MHz variiert werden kann. Das Amplitudenspektrum der NIR-Impulse besitzt eine Bandbreite von bis zu 120 nm (FWHM) bei einer Zentralfrequenz von 790 nm. Das Lasersystem lässt sich in drei Module aufteilen (siehe Abb. A.1): den Titan:Saphir-Oszillator **a**, den Vierfachpassverstärker **b** und den Prismenkompressor **c**.

Herzstück des Lasersystems ist der Titan:Saphir-Oszillator (Abb. A.1a). Als akti-

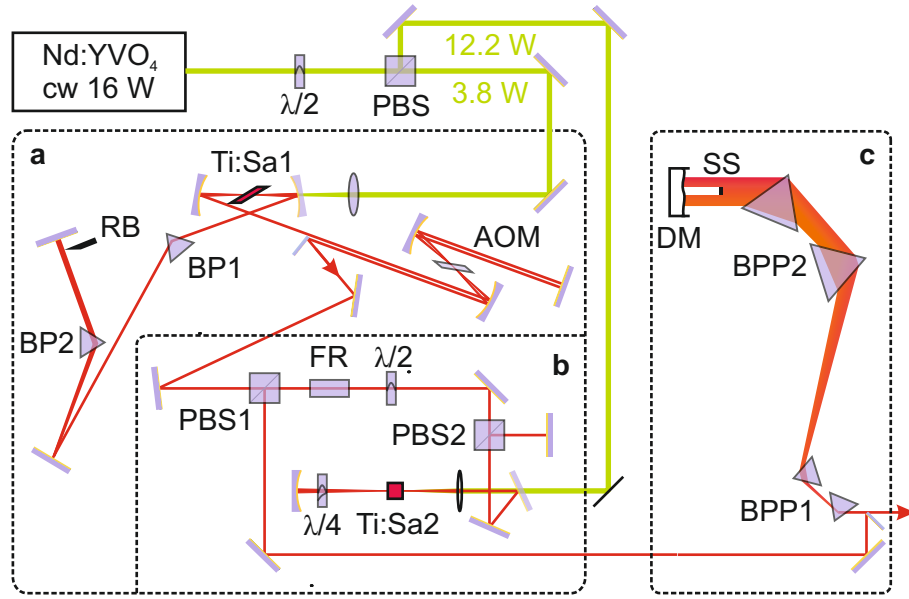


Abbildung A.1. | Skizze des Titan:Saphir-Verstärkersystems zur Erzeugung ultrakurzer NIR-Impulse. Die optische Ausgangsleistung des frequenzverdoppelten Nd:YVO₄-Dauerstrichlasers wird mittels eines polarisierenden Strahlteilerwürfels (PBS) und einer $\frac{\lambda}{2}$ -Verzögerungsplatte aufgeteilt. **a**, Titan:Saphir-Oszillator: Ti:Sa1, Titan:Saphir-Kristall; BP1, BP2, Brewster-Prismen; AOM, Akusto-optischer Modulator; RB, Strahlblockade. **b**, Kollinearer Vierfachpass-Verstärker: PBS1, PBS2, polarisierende Stahlteiler; FR, Faraday-Rotator; Ti:Sa2, Titan:Saphir-Kristall; $\lambda/4$, $\frac{\lambda}{4}$ -Verzögerungsplatte. **c**, Prismenkompressor: BPP1, BPP2, Brewster-Prismenpaare; SS, spektrale Filterung; DM, deformierbarer Spiegel.

ves Medium dient ein Titan-dotierter Saphirkristall Al₂O₃ (Ti:Sa1). Dieser besitzt eine sehr große Verstärkungsbandbreite im Bereich von 670 bis 1070 nm, was die Generation ultrakurzer Laserimpulse ermöglicht [Mou86]. Das aktive Medium wird von einem extrem rauscharmen (RMS < 0,02%), frequenzverdoppelten Neodym-dotierten Yttrium-Vanadat-Dauerstrichfestkörperlaser (Nd:YVO₄) mit einer Leistung von 3,8 W und einer Wellenlänge von 532 nm optisch gepumpt. Zur Vermeidung von Reflexionsverlusten wird der Ti:Sa-Kristall im Brewster-Winkel ausgerichtet. In dieser Geometrie entsteht ein astigmatischer Fokus im Kristall, der jedoch durch Verkippen der Faltungsspiegel kompensiert wird [Kog72]. Für einen gepulsten Laserbetrieb müssen zudem mehrere Voraussetzungen erfüllt werden. Zum einen müssen alle im Resonator anschwingenden longitudinalen Moden eine feste Phasenbeziehung

zueinander aufweisen und zum anderen gleichermaßen im aktiven Medium verstärkt werden. Hierfür wird die chromanitische Dispersion des Resonators durch einen integrierten Prismenkompressor bestehend aus einem Brewster-Prismenpaar (BP1, BP2) kompensiert [For84]. Dabei ermöglichen die Prismen, sowie ein Rasiermesser (RB) am Ende des Resonators eine Anpassung der spektralen Bandbreite und der Zentralwellenlänge der Laserimpulse. Eine gleichmäßige Verstärkung aller anscheinenden Moden erfordert zunächst die Destabilisierung des Dauerstrichbetriebs des Lasers, was durch marginale Verlängerung des Resonators und folglich dem Verlassen des unteren Stabilitätsbereiches erreicht wird. Der gepulste Betrieb wird letztlich durch passive Modenkopplung, auch Kerr-Linsen-Modenkopplung genannt, erzielt [Sal91]. Hierbei werden statistisch auftretende Intensitätsspitzen im Verstärkermedium aufgrund des intensitätsabhängigen Brechungsindex schärfer fokussiert. Dabei fungiert die Mode des Pumplichts im Ti:Sa-Kristall als weiche Blende, das heißt ihr Durchmesser unterschreitet den der Dauerstrichmode, somit werden Intensitätsspitzen, welche einen geringeren Modendurchmesser aufweisen, effektiver verstärkt. Letztendlich wird somit der gepulste Laserbetrieb gegenüber dem Dauerstrichbetrieb bevorzugt. Zur Auskopplung der Laserimpulse wird ein akusto-optischer Modulator (AOM) verwendet. Dabei dienen über ein Piezoelement induzierte Dichtewellen eines Quarzkristalls als Beugungsgitter. Die Steuerungselektronik des AOM ist mit der Umlauffrequenz des Resonators (84 MHz) synchronisiert, was eine präzise Auskopplung der Impulse mit variabler Repetitionsrate ermöglicht [Gib96].

Nach der Auskopplung aus dem Titan:Saphir-Oszillator wird die Impulsenergie im Vierfachpassverstärker (Abb. A.1b) um ein Vielfaches erhöht. Zunächst durchlaufen die Impulse einen Polarisations-Strahlteiler (PBS), einen Faraday-Rotator (FR) und eine $\frac{\lambda}{2}$ -Verzögerungsplatte. Diese Bauteile dienen als optischer Isolator, welcher die verstärkten Impulse letztlich auskoppelt. Zudem streckt der Faraday-Rotator die Impulse zeitlich, um die Spitzenintensität im Verstärkerkristall gering zu halten. Der zu verstärkende Impuls passiert daraufhin einen weiteren polarisierenden Strahlteiler (PBS2) und wird in einen zweiten hoch dotierten ($\alpha_{532} = 6.27 \text{ cm}^{-1}$) Titan:Saphir-Kristall (Ti:Sa2) fokussiert. Dieser wird ebenfalls durch den Nd:YVO₄-Festkörperlaser mit einer Leistung von 12,2 W gepumpt. Nach dem Passieren des Verstärkermediums wird die Polarisation der Impulse durch zweimaliges Durchlaufen einer $\frac{\lambda}{4}$ -Platte um insgesamt 90° gedreht, wodurch sie beim Zurücklaufen am

Strahlteiler (PBS2) abgelenkt und in den Verstärker zurück reflektiert werden, was einen weiteren Durchlauf durch das Verstärkermedium und eine Drehung der Polarisation in die Ausgangslage zur Folge hat. Zuletzt erfolgt die Auskopplung der verstärkten Impulse über den optischen Isolator. Durch dieses Verfahren kann ein Verstärkungsfaktor von 50 erzielt werden, wodurch Impulsenergien von bis zu $1,5 \mu\text{J}$ bei einer Repetitionsrate von 400 kHz erreicht werden.

Bei der Verstärkung der NIR-Impulse müssen zwangsläufig mehrere dispersive optische Elemente durchlaufen werden, die zu einer zeitlichen Streckung führen. Um dennoch die minimale Impulsdauer von 12 fs zu erreichen, müssen die Impulse re-komprimiert werden. Dies geschieht mittels eines Prismenkompressors (Abb. A.1c), dessen Brewster-Prismenpaare (BPP1, BPP2) den Impuls räumlich in seine spektralen Komponenten aufspalten. Durch Wahl eines geeigneten Abstandes der Prismen-Paare und ein laterales Verfahren der Prismen zur Strahlachse kann die Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GGD) vollständig kompensiert werden [For84]. Korrekturen der Dispersion höherer Ordnungen werden durch einen deformierbaren Spiegel (DM) erzielt. Dieser besteht aus einer Silikon-Nitrid-Membran, die mittels elektrostatischer Anziehung ausgelenkt wird, wodurch die Weglänge der einzelnen spektralen Komponenten im Prismenkompressor individuell angepasst werden kann. Zur bestmöglichen Rekomprimierung der Impulse passt ein genetischer Algorithmus die Auslenkung der Spiegeloberfläche über eine Rückkopplungsschleife an [Zee99]. Zudem kompensiert der Prismenkompressor die Dispersion nachfolgender optischer Elemente, um die zum Betrieb des darauffolgenden Multi-THz-Messplatzes notwendige minimale Impulsdauer zu gewährleisten. Ein Metallstreifen vor dem deformierbaren Spiegel (SS) blockiert einen Teil der spektralen Komponenten des NIR-Impulses, was zur Optimierung der optischen Gleichrichtung innerhalb des Multi-THz-Messplatzes dient.

A.2. Generation und Detektion ultrakurzer Multi-THz-Impulse

Die zeitaufgelöste NIR-Anrege-MIR-Abtast-Spektroskopie ist ein zentraler Bestandteil dieser Arbeit und hat sich besonders bei der Untersuchung ultraschneller Prozes-

se in Festkörpern bewährt [Hub01, Kai03, Ulb11]. Hierbei erlaubt die Femtosekunden-Zeitauflösung und die herausragende Sensitivität selbst Messungen an atomar dünnen Proben [Poe15, Ste17, Ste18, Mer19b, Mer20]. Dabei liegt die spektrale Antwort charakteristischer Elementaranregungen, der in dieser Arbeit untersuchten Festkörper, typischerweise zwischen 10 und 40 THz. Um Abtastimpulse in diesem Spektralbereich zu erzeugen, bedient man sich nichtlinear-optischer Effekte, wie beispielsweise der optischen Gleichrichtung. Diese werden im folgenden Abschnitt im Detail erläutert.

Generation ultrakurzer Multi-THz-Impulse

Die MIR-Abtastimpulse werden mittels optischer Gleichrichtung erzeugt, wobei es sich um einen nichtlinear-optischen Prozess zweiter Ordnung handelt. Diese treten typischerweise bei der Propagation von Lichtimpulsen mit Spitzenintensitäten im Bereich von 100 GW cm^{-2} durch optische Medien auf und lassen sich ausgehend von den Maxwell-Gleichungen beschreiben [Boy08]. Zu diesem Zweck werden mehrere vereinfachende Annahmen getroffen: Das nichtlineare Medium sei nicht magnetisch, enthalte keine freien Ladungen oder Ströme und das elektrische Feld $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ des einfallenden Lichtimpulses genüge ausgedehnten transversalen Wellen, deren Einhüllende sich nur langsam als Funktion der Zeit und des Orts ändert. In diesem Fall gilt für $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \sum_n \tilde{\mathbf{A}}_n(\mathbf{r}) e^{-i\omega_n t} + c.c.$ mit den Feldamplituden $\tilde{\mathbf{A}}_n(\mathbf{r}) = \mathbf{A}_n(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}}$, dem Wellenvektor \mathbf{k}_n und den Frequenzkomponenten ω_n der einzelnen Schwingungsmoden des Laserimpulses. Die aus den Maxwell-Gleichungen resultierende Wellengleichung lautet wie folgt:

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2}. \quad (\text{A.1})$$

Hier sei c die Lichtgeschwindigkeit und ϵ_0 die Permittivität im Vakuum. Die Polarisationsantwort des optischen Mediums \mathbf{P} lässt sich dabei als Reihenentwicklung

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \left[\chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} \mathbf{E}^2 + \chi^{(3)} \mathbf{E}^3 + \dots \right] \quad (\text{A.2})$$

darstellen, wobei es sich bei der nichtlinearen Suszeptibilität n -ter Ordnung $\chi^{(n)}$ im Allgemeinen um einen Tensor handelt. Im Rahmen dieser Arbeit sind aufgrund

der erreichten Spitzenintensitäten der NIR-Laserimpulse typischerweise Nichtlinearitäten bis zur dritten Ordnung beobachtbar, da die zur optischen Gleichrichtung verwendeten nichtlinearen Kristalle jedoch kein Inversionszentrum besitzen und die Polarisation des Laserlichts bekannt ist, vereinfacht sich die Polarisationsantwort zu $\mathbf{P} = \epsilon_0 [\chi^{(1)} \mathbf{E} + d_{\text{eff}} \mathbf{E}^2]$. Mit Hilfe des effektiven nichtlinearen Koeffizienten d_{eff} und der linearen elektrischen Flussdichte $D^{(1)} = \epsilon_0 (\mathbf{E} + \chi^{(1)} \mathbf{E}) = \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E}$ lautet die Wellengleichung A.1 nun:

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{\epsilon_r}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E} = \frac{d_{\text{eff}}}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E}^2. \quad (\text{A.3})$$

Der inhomogene Quellterm auf der rechten Seite der Gleichung treibt letztlich die nichtlinearen Prozesse an, wobei in $\mathbf{E}^2 = \sum_{n,m} \tilde{\mathbf{A}}_n e^{-i\omega_n t} \tilde{\mathbf{A}}_m e^{-i\omega_m t} + c.c.$ Terme auftreten, welche Frequenzmischungen des Ausgangsspektrums entsprechen. Im Rahmen dieser Arbeit ist jedoch nur der Term der Intraimpuls-Differenzfrequenzgeneration $2 \sum_{n>m} \tilde{\mathbf{A}}_n \tilde{\mathbf{A}}_m^* e^{i(\omega_n - \omega_m)t} + c.c.$ (im Folgenden optische Gleichrichtung genannt) von Belang. Wie später gezeigt wird, läuft dieser Prozess nur unter bestimmten geometrischen Voraussetzungen, abhängig vom nichtlinear-optischen Medium, effizient ab. Aus diesem Grund genügt es sich auf eine Polarisationskomponente des elektrischen Feldes der Differenzfrequenz zu beschränken. In Ausbreitungsrichtung z liefert die Wellengleichung A.3 nun folgende Differentialgleichung für die Feldamplituden der Differenzfrequenz $\omega_l = \omega_n - \omega_m$:

$$\frac{\partial^2 A_l}{\partial z^2} + 2ik_l \frac{\partial A_l}{\partial z} = -\frac{4d_{\text{eff}}\omega_l^2}{c^2} A_n A_m^* e^{i(k_n - k_m - k_l)z}. \quad (\text{A.4})$$

Diese Differentialgleichung beschreibt, wie sich während der Propagation der NIR-Strahlung durch das nichtlinear-optische Medium die Amplitude der Differenzfrequenzen aufbaut. Für die Amplituden der NIR-Strahlen A_n und A_m können äquivalente Differentialgleichungen aufgestellt werden, welche die Abnahme von A_n und die Zunahme von A_m beschreiben. Da jedoch die Konversionseffizienz der Differenzfrequenzerzeugung in den hier verwendeten sehr dünnen nichtlinearen Kristallen gering ist, werden A_n und A_m als konstant betrachtet. Dadurch wird das Gleichungssystem auf eine Differentialgleichung reduziert. Des Weiteren wird angenommen, dass die Amplitudenfunktion über Distanzen von der Größenordnung der Wellenlänge kaum

anwächst $|\frac{\partial^2 A_l}{\partial z^2}| \ll |k_l \frac{\partial A_l}{\partial z}|$. Die resultierende Differentialgleichung erster Ordnung hat die Lösung

$$A_l = \frac{4d_{\text{eff}}\omega_l^2}{k_l c^2} e^{ik_l L} A_n A_m^* \frac{e^{i\Delta k L} - 1}{\Delta k} \quad (\text{A.5})$$

mit der Dicke des nichtlinear-optischen Mediums L und der Wellenvektorfehlانpassung $\Delta k = k_n - k_m - k_l$. Letztere ist ein entscheidender Faktor bei der Differenzfrequenzgeneration, da sie die Konversionseffizienz, Form und Bandbreite des MIR-Spektrums maßgeblich beeinflusst. Eine effiziente Frequenzkonversion findet nur für $\Delta k \rightarrow 0$ statt, da hier der Betrag des Faktors $\frac{e^{i\Delta k L} - 1}{\Delta k}$ maximal wird. Diese Bedingung wird auch Phasenanpassung genannt und für die Intensität $I \sim |A_l|^2$ der erzeugten MIR-Strahlung gilt folglich:

$$I \sim \left| \frac{e^{i\Delta k L} - 1}{\Delta k} \right|^2 = L^2 \text{sinc} \left(\frac{\Delta k L}{2} \right)^2. \quad (\text{A.6})$$

Für ein gegebenes Δk steigt I quadratisch mit der Kristalldicke L an, wobei die Bandbreite der erzeugten MIR-Impulse abnimmt. Die maximale Bandbreite wird dabei für $\Delta k \rightarrow 0$ erreicht. Diese Bedingung kann in optisch anisotropen Medien durch geschickte Ausrichtung der Polarisierung des erzeugenden Lichtimpulses relativ zu den Kristallachsen auf natürliche Weise erzielt werden. Im vorliegenden Fall wird ein negativ einachsig doppelbrechender Galliumselenidkristall (GaSe) beziehungsweise ein negativ zweiachsig doppelbrechender Lithiumthiogallatkristall (LGS) verwendet. In diesen Kristallen ist der ordentliche Brechungsindex n_o größer als der außerordentliche Brechungsindex n_{eo} . Dabei hängt $n_{eo}(\Theta')$ zusätzlich vom internen Phasenanpassungswinkel Θ' ab. Das Snellius'sche Brechungsgesetz verknüpft Θ' mit dem externen Phasenanpassungswinkel Θ , welcher durch die optische Achse (OA) des Kristalls und die Ausbreitungsrichtung der Strahlung gegeben ist (Abb. A.2). Um Phasenanpassung zu gewährleisten, muss zunächst die Polarisierung des elektrischen Feldes

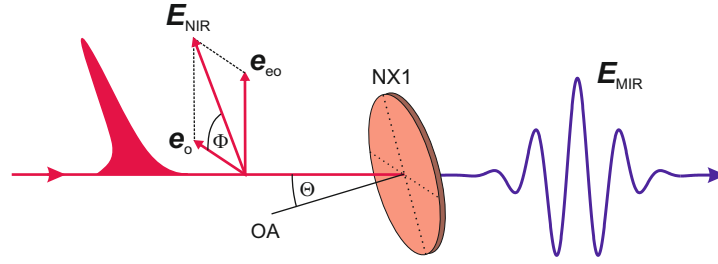


Abbildung A.2. | Schemaskizze zur Generation von MIR-Impulsen (blaue Wellenform) mittels optischer Gleichrichtung von ultrakurzen NIR-Impulsen (rote Impulsenhüllende) in einem nichtlinear-optischen Kristall (NX1). Hierbei muss die Propagationsrichtung und die Polarisationskomponenten \mathbf{e}_o und \mathbf{e}_{eo} des elektrischen Feldes des NIR-Impulses \mathbf{E}_{NIR} präzise zur optischen Achse (OA) des Kristalls ausgerichtet werden, um die Feldstärke des MIR-Impulses \mathbf{E}_{MIR} zu optimieren.

\mathbf{E}_{NIR} des einfallenden NIR-Impulses um 45° verkippt werden, wodurch jeweils eine Polarisationskomponente parallel zur ordentlichen \mathbf{e}_o und außerordentlichen \mathbf{e}_{eo} Polarisationsrichtung des Kristalls verläuft. Die Polarisation des erzeugten MIR-Impulses hängt von $\chi^{(2)}$ des nichtlinear-optischen Mediums ab und sei hier entlang der eo-Richtung. Für die Wellenvektorfehlانpassung gilt nun:

$$\Delta k = \frac{\omega_n n_{eo}(\omega_n, \Theta)}{c} - \frac{\omega_m n_o(\omega_m)}{c} - \frac{\omega_l n_{eo}(\omega_l, \Theta)}{c}. \quad (\text{A.7})$$

Durch eine geschickte Wahl von Θ kann Δk minimiert und die Konversionseffizienz maximiert werden. Darüber hinaus bietet die optische Gleichrichtung den Vorteil inhärent phasenstarre Impulse zu generieren, was essenziell für die zeitaufgelöste NIR-Anrege-MIR-Abtast-Spektroskopie ist. Betrachtet man die einzelnen Frequenzkomponenten der NIR-Laserimpulse genauer, setzen sich diese gemäß $\omega_n = n\omega_{\text{rep}} + \omega_{\text{CEO}}$ zusammen, wobei ω_{CEO} der Frequenzversatz der Träger-Einhüllenden-Phase (englisch: *carrier envelope phase offset*, CEO) und $n\omega_{\text{rep}}$ die Frequenz der n -ten im Laserresonator anschwingenden Mode ist. Da die Gruppen- und Phasengeschwindigkeit des Laserimpulses im Resonator unterschiedlich sind, entsteht eine Phasenverschiebung $\Delta\phi$ zwischen der Trägerwelle und der Impulsenhüllenden, die sich während jedes Resonatordurchlaufs der Zeit $T = \frac{2\pi}{\omega_{\text{rep}}}$ ändert und folglich $\omega_{\text{CEO}} = \frac{\Delta\phi}{T}$ von Impuls zu Impuls festlegt. Innerhalb der Differenzfrequenzmischung

gilt $\omega_l = n\omega_{\text{rep}} + \omega_{\text{CEO}} - m\omega_{\text{rep}} - \omega_{\text{CEO}}$, wobei ω_{CEO} eliminiert wird. Damit sind Fluktuationen der Träger-Einhüllenden-Phase der Multi-THz-Impulse ausgeschlossen.

Detektion ultrakurzer Multi-THz-Impulse

Die Trägerfrequenz der hier betrachteten Lichtimpulse liegt im Multi-THz-Bereich, wohingegen die Bandbreite der schnellsten Oszilloskope etwa 100 GHz beträgt. Es ist also ausgeschlossen Lichtschwingungen rein elektronisch aufzuzeichnen. Die elektro-optische Detektion umgeht diese Problematik, indem die Wellenform von phasenstarken Lichtimpulsen schrittweise durch einen zweiten ultrakurzen Lichtimpuls innerhalb eines nichtlinear-optischen Kristalls abgetastet wird (siehe Abb. 3.3, NX2). Dabei ermöglicht die starre Phase des elektrischen Feldes über den Impulszug zu integrieren und die Feldamplitude mittels eines $\chi^{(2)}$ -Prozesses zunächst in eine Polarisationsänderung und anschließend in eine Spannungsdifferenz zu übersetzen. Durch Summen- und Differenzfrequenzmischung des Multi-THz-Impulses und des NIR-Abtastimpulses im nichtlinearen Medium werden phasenkohärente Seitenbänder des Abtastspektrums erzeugt, die zu einer Phasenmodulation und damit zu einer Drehung der Polarisation des elektrischen Feldes der NIR-Impulses E'_{NIR} führen [Gal99]. Unter der Annahme, dass die Abtastimpulse ausgedehnten transversalen Wellen genügen, deren Einhüllende sich nur langsam ändert und deren Bandbreite deutlich kleiner ist als die Trägerfrequenz, lässt sich das elektro-optische Signal wie folgt darstellen [Gal99]:

$$S(t_{\text{EOS}}) = \frac{\pi\epsilon_0\omega_0^2}{k(\omega_0)c} \int_{-\infty}^{\infty} A_{\text{THz}}(\omega_{\text{THz}}) R(\omega_{\text{THz}}) e^{-i\omega_{\text{THz}}t_{\text{EOS}}} d\omega_{\text{THz}}. \quad (\text{A.8})$$

Dabei ist A_{THz} die spektrale Amplitude des Multi-THz-Impulses und $R(\omega_{\text{THz}})$ die effektive Detektorantwortfunktion, welche von der Autokorrelationsfunktion

$$C_{\text{gate}}(\omega_{\text{THz}}) = \int_{-\infty}^{\infty} A_{\text{gate}}^*(\omega - \omega_0) A_{\text{gate}}(\omega - \omega_0 - \omega_{\text{THz}}) d\omega \quad (\text{A.9})$$

des Abtastimpulses mit Trägerfrequenz ω_0 und spektraler Amplitude A_{gate} sowie dem Phasenanpassungsfaktor und dem nichtlinearen Tensor des elektro-optischen Kris-

talls $\chi^{(2)}$ abhängt:

$$R(\omega_{\text{THz}}) = C_{\text{gate}}(\omega_{\text{THz}}) \chi^{(2)}(\omega_0; \omega_{\text{THz}}, \omega_0 - \omega_{\text{THz}}) \frac{e^{i\Delta k L} - 1}{i\Delta k}. \quad (\text{A.10})$$

Das detektierte elektro-optische Signal unterscheidet sich also von der tatsächlichen Wellenform sowohl aufgrund der Frequenzabhängigkeit von $\chi^{(2)}(\omega_0, \omega_{\text{THz}}, \omega_0 - \omega_{\text{THz}})$, der Kohärenzlänge der kopropagierenden Impulse, als auch von der Impulsdauer des NIR-Abtastimpulses.

Für den in dieser Arbeit verwendeten dünnen GaSe-Detektorkristall ($L = 10 \text{ } \mu\text{m}$) spielen Dispersions- und Absorptionseffekte sowie die Phasenanpassung eine vernachlässigbare Rolle. In diesem Fall ist Gleichung A.8 proportional zu

$$S(t_{\text{EOS}}) \propto \int_{-\infty}^{\infty} A_{\text{THz}}(\omega_{\text{THz}}) \int_{-\infty}^{\infty} \omega A_{\text{gate}}^*(\omega) A_{\text{gate}}(\omega - \omega_{\text{THz}}) d\omega e^{-i\omega_{\text{THz}} t_{\text{EOS}}} d\omega_{\text{THz}}, \quad (\text{A.11})$$

wobei $\omega A_{\text{gate}}^*(\omega) A_{\text{gate}}(\omega - \omega_{\text{THz}})$ der spektralen Dichte des elektro-optischen Signals entspricht. Die Information ist dementsprechend im Überlappbereich von A_{gate}^* und dessen spektraler Replik $A_{\text{gate}}(\omega - \omega_{\text{THz}})$ kodiert und manifestiert sich in Form einer Phasenmodulation des elektrischen Feldes des Abtastimpulses innerhalb dieses Spektralbereichs. Die resultierende Phasenverschiebung wird mit Hilfe von Polarisationsoptik (siehe Abb. 3.2) in ihre linearen Komponenten aufgespalten und deren Intensität durch zwei Photodioden spektralintegriert detektiert. Dabei treten statistische, frequenzunabhängige Fluktuationen der Intensität der NIR-Abtastimpulse - das Schrotrauschen - auf. Dieses wird bei der Integration $\int_{-\infty}^{\infty} \omega A_{\text{gate}}^*(\omega) A_{\text{gate}}(\omega - \omega_{\text{THz}}) d\omega$ über den gesamten Spektralbereich akkumuliert. Durch spektrales Filtern kann der Integrationsbereich effektiv auf den Überlappbereich von A_{gate}^* und $A_{\text{gate}}(\omega - \omega_{\text{THz}})$ eingegrenzt und das Signal-Rausch-Verhältnis des elektro-optischen Signals optimiert werden [Por14]. Abbildung A.3a zeigt die Wellenform eines für die hier verwendete NIR-Anrege-MIR-Abtastspektroskopie typischerweise verwendeten Multi-THz-Impulses. Dieser wurde mittels optischer Gleichrichtung in einem $10 \text{ } \mu\text{m}$ dicken GaSe-Kristall generiert und mit einem vergleichbaren GaSe-Kristall elektro-optisch abgetastet, wobei ein Signal-Rausch-Verhältnis von etwa 5000 erreicht wurde. Die spektrale Phase und Amplitude geht aus der Fouriertransformation des Transienten hervor (Abb. A.3b). Hierbei überspannen die MIR-Abtastimpulse einen Spektralbe-

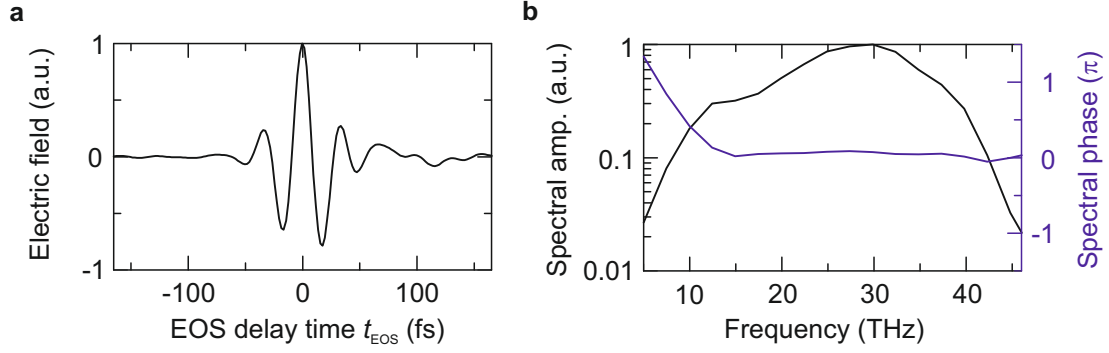


Abbildung A.3. | **a**, Wellenform des elektrischen Felds des mittels optischer Gleichrichtung in einem 10 μm dicken GaSe-Kristall erzeugten MIR-Abtastimpulses als Funktion der Verzögerungszeit t_{EOS} . **b**, Spektrale Amplitude und Phase der Wellenform in **a** als Funktion der Frequenz.

reich von 10 bis 40 THz, womit sie ideal geeignet sind, um exzitonische Resonanzen in TMDCs zu treiben [Poe15, Ste18]. Die spektrale Phase verläuft nahe null und zeugt von einem zeitlich bandbreitelimitierten Impuls, der es ermöglicht Dynamik im Bereich von unter 30 fs zu beobachten.

Zusatzinformationen zum exzitonischen Phasenübergang

B.1. Wannier-Gleichung und dielektrische Abschirmung

Die exzitonischen Bindungsenergien und Wellenfunktionen erhält man durch Bestimmung der Eigenenergien E_b und Eigenfunktionen $\varphi_{\mathbf{q}}$ der Wannier-Gleichung (siehe Gl. 4.1). Hier ist $\mathbf{q} = (q, \phi_q)$ der relative Impuls des e - h -Paares in Polarkoordinaten. Die Eigenfunktionen können als $\varphi_{\mathbf{q}} = \varphi_q e^{im\phi_q}$ ausgedrückt werden, wobei m die Azimuthalquantenzahl ist. Das effektive Coulomb-Potential $V_q(z)$ erhält man durch Lösung der Poisson-Gleichung für eine Punktladung am Ort $z = 0$ innerhalb der dielektrischen Umgebung:

$$\epsilon(z) = \begin{cases} \epsilon_0 \epsilon_{\text{air}}, & z > \frac{1}{2}d_{\text{WSe}_2} + d_{\text{gap}} + d_{\text{WS}_2} \\ \epsilon_0 \epsilon_{\text{WS}_2}, & \frac{1}{2}d_{\text{WSe}_2} + d_{\text{gap}} < z < \frac{1}{2}d_{\text{WSe}_2} + d_{\text{gap}} + d_{\text{WS}_2} \\ \epsilon_0 \epsilon_{\text{gap}}, & \frac{1}{2}d_{\text{WSe}_2} < z < \frac{1}{2}d_{\text{WSe}_2} + d_{\text{gap}} \\ \epsilon_0 \epsilon_{\text{WSe}_2}, & -\frac{1}{2}d_{\text{WSe}_2} < z < \frac{1}{2}d_{\text{WSe}_2} \\ \epsilon_0 \epsilon_{\text{diamond}}, & z < -\frac{1}{2}d_{\text{WSe}_2} \end{cases} \quad (\text{B.1})$$

Die effektive Schichtdicke wird auf $d_{\text{WS}_2} = d_{\text{WSe}_2} = 5,7 \text{ \AA}$ und $d_{\text{gap}} = 1,0 \pm 0,3 \text{ \AA}$ gesetzt. Da die Dielektrizitätskonstante von TMDCs anisotrop in Bezug auf die Richtung parallel und senkrecht zur Monolagenebene ist, muss dies in Gleichung B.1 berücksichtigt werden. Hierzu werden die isotropen Dielektrizitätskonstanten ϵ_i , wobei i die jeweilige Schicht bezeichnet, durch die Komponente parallel ϵ_i^{\parallel} und senkrecht ϵ_i^{\perp} zur Monolagenebene ausgedrückt. Für die relativen Permittivitäten gilt $\epsilon_{\text{WSe}_2}^{\perp} = 7.5$, $\epsilon_{\text{WS}_2}^{\perp} = 6.3$, $\epsilon_{\text{WSe}_2}^{\parallel} = 13.36$, $\epsilon_{\text{WS}_2}^{\parallel} = 11.75$, $\epsilon_{\text{diamond}} = 5$, $\epsilon_{\text{air}} = 1$ und $\epsilon_{\text{gap}} = 1$ [Lat18, Ber13]. Das anisotrope Potential geht letztlich aus dem isotropen Fall durch die Transformation $\epsilon_i \rightarrow \kappa_i$ und $d_i \rightarrow \alpha_i d_i$ hervor, wobei $\kappa_i \equiv \sqrt{\epsilon_i^{\parallel} \epsilon_i^{\perp}}$ und $\alpha_i \equiv \sqrt{\frac{\epsilon_i^{\parallel}}{\epsilon_i^{\perp}}}$ entspricht. Da für TMDCs ϵ_i^{\parallel} im Allgemeinen größer als ϵ_i^{\perp} ist, nimmt die dielektrische Abschirmung ab, da $\kappa < \epsilon$ gilt. Gleichermaßen nimmt die effektive Schichtdicke wegen $\alpha < 1$ zu, wodurch sich beide Effekte die Waage halten und die anisotrope dielektrische Abschirmung lediglich eine Änderung der $1s$ - $2p$ -Übergangsenergie des Interlagenexzitons von 5% gegenüber dem isotropen Fall hervorruft. Das effektive Coulomb-Potential $V_q(z)$ für eine Probeladung am Ort $z = 0$ und $z = \frac{1}{2}d_{\text{WSe}_2} + d_{\text{gap}} + \frac{1}{2}d_{\text{WS}_2}$ stellt jeweils das Intra- und Interlagenpotential dar und ist in Abbildung 4.5c und 4.6c mit den zugehörigen $1s$ - und $2p$ -Wellenfunktionen zu sehen. Aus dem mikroskopischen Modell ergibt sich eine Resonanzenergie von exakt 69 meV und 147 meV. Um eine gewisse Fehlergrenze angeben zu können, wurde im Folgenden sowohl eine Abweichung der Dielektrizitätskonstanten von 10% als auch Fluktuationen des Interlagenabstandes berücksichtigt. In der Literatur wurde der mittlere Abstand der Monolagen einer WSe₂/WS₂-Heterostruktur zu $d_{\text{inter}} = 6,7 \text{ \AA}$ berechnet [Wan17]. Für vergleichbare TMDC-Heterostrukturen führen Moiré-Muster dabei typischerweise zu Variationen des Interlagenabstandes im Bereich von $\sim 0,6 \text{ \AA}$ [Yu17, Kun18], wodurch sich eine Fehlergrenze von $d_{\text{inter}} = 6,7 \pm 0,3 \text{ \AA}$ ergibt. Daraus resultieren die Bindungsenergie des Interlagenexzitons zu $E_{\text{inter}}^b = 126 \pm 7 \text{ meV}$ sowie jeweils die $1s$ - $2p$ -Übergangsenergie des Inter- $E_{\text{inter}}^{1s-2p} = 69 \pm 5 \text{ meV}$ und des Intralagenexzitons $E_{\text{intra}}^{1s-2p} = 142 \pm 9 \text{ meV}$.

Interessanterweise besitzen die mit hBN bedeckte Referenzprobe und die WSe₂/WS₂-Heterostruktur sehr ähnlich Intralagenexzitonresonanzen ($E_{\text{hBN}}^{1s-2p} = 147 \pm 3 \text{ meV}$ [Ste18]), obwohl sich die Dielektrizitätskonstanten von hBN und WS₂ deutlich unterscheiden. Um diesen Fakt zu verstehen, ist es wichtig zwischen der exzitonischen

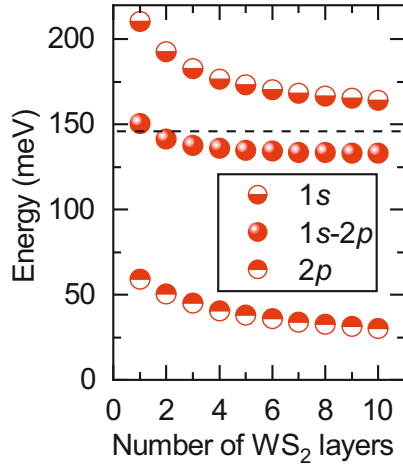


Abbildung B.1 | Energie des $1s$ - und des $2p$ -Zustands, sowie des $1s$ - $2p$ -Übergangs von Intralagenexzitonen als Funktion der WS_2 -Schichtanzahl. Die schwarz gestrichelte Linie verdeutlicht die $1s$ - $2p$ -Übergangsenergie einer WSe_2 -Monolage, welche mit 100 nm dickem hBN bedeckt wurde (siehe auch [Mer19b]).

Bindungsenergie und der $1s$ - $2p$ -Übergangsenergie zu unterscheiden. Während sich der Betrag beider Größen gleich gerichtet ändert, unterscheidet sich deren Änderungsrate deutlich durch die Ausdehnung der Wellenfunktionen im Realraum und die resultierende inhomogene dielektrische Abschirmung (siehe Kapitel 2.2). Darüber hinaus sei angemerkt, dass es sich bei der hBN-Bedeckungsschicht um einen Volumenkristall handelt (Dicke ~ 100 nm), wohingegen die WS_2 -Bedeckungsschicht als Monolage vorliegt (Dicke ~ 7 Å). Dieser signifikante Unterschied in der Dicke wirkt der größeren Dielektrizitätskonstante des WS_2 entgegen. Abbildung B.1 illustriert die Änderung der Energie des $1s$ - und $2p$ -Zustandes des Intralagenexzitons und dessen $1s$ - $2p$ -Resonanzenergie als Funktion der Anzahl von WS_2 -Schichten. Es ist eine deutliche Abnahme aller drei Größen für eine zunehmende Schichtanzahl erkennbar. Die $1s$ - $2p$ Übergangsenergie erfährt dabei die kleinste Änderung, da sie durch die Energiedifferenz des $1s$ - und $2p$ -Zustandes gegeben ist. Die Berechnungen zeigen, dass eine WS_2 -Monolage und eine hBN-Multilage (gestrichelte Linie) annähernd den selben Effekt auf die Renormierung der $1s$ - $2p$ -Übergangsenergie haben, womit sich jeweils Energien von 142 meV und 147 meV ergeben.

Neben den Resonanzenergien der unterschiedlichen Exzitonspezies kann mit Hilfe von Gleichung 4.1 und den daraus resultierenden Wellenfunktionen eine weitere wichtige Größe, die Oszillatorstärke f^{1s-2p} des exzitonenischen $1s$ - $2p$ -Übergangs, extrahiert werden:

$$f^{1s-2p} = \frac{2\mu}{\hbar^2} E^{1s-2p} |\langle \varphi^{1s} | \mathbf{r} \cdot \mathbf{e}_{\parallel} | \varphi^{2p} \rangle|^2. \quad (\text{B.2})$$

Dabei ist \mathbf{r} der Ortsoperator und \mathbf{e}_{\parallel} die Polarisationskomponente des MIR-Impulses parallel zur Monolagenebene. Daraus ergibt sich eine $1s$ - $2p$ -Oszillatorstärke von $f_{\text{intra}}^{1s-2p} = 0.27$ für Intralagen- und $f_{\text{inter}}^{1s-2p} = 0.44$ für Interlagenexzitonen. Der signifikante Unterschied beider Größen ist den räumlich deutlich ausgedehnteren Wellenfunktionen des Interlagenexzitons geschuldet (siehe Abb. 4.6c). Hieraus ergibt sich ein, im Vergleich zum Intralagenexziton, etwa doppelt so großes Dipolmatrixelement $\langle \varphi^{1s} | \mathbf{r} \cdot \mathbf{e}_{\parallel} | \varphi^{2p} \rangle$.

B.2. Drei-Komponenten-Modell

Um die gemessenen MIR-Spektren quantitativ zu analysieren, wird ein phänomenologisches Drei-Komponenten-Modell verwendet. Dieser Ansatz beschreibt die pump-induzierte Änderung der dielektrischen Antwortfunktion $\Delta\varepsilon(\omega) = \Delta\varepsilon_1(\omega) + \frac{\Delta\sigma_1(\omega)}{\epsilon_0\omega}$ folgendermaßen:

$$\Delta\varepsilon(\omega) = \frac{n_{\text{inter}}e^2}{d\epsilon_0\mu_{\text{inter}}} \frac{f_{\text{inter}}^{1s-2p}}{\frac{E_{\text{inter}}^2}{h^2} - \omega^2 - i\omega\Delta_{\text{inter}}} + \frac{n_{\text{intra}}e^2}{d\epsilon_0\mu_{\text{intra}}} \frac{f_{\text{intra}}^{1s-2p}}{\frac{E_{\text{intra}}^2}{h^2} - \omega^2 - i\omega\Delta_{\text{intra}}} - \frac{e^2}{d\epsilon_0\mu_{\text{inter}}} \frac{A}{\frac{E_{\text{higher}}^2}{h^2} - \omega^2 - i\omega\Gamma_{\text{higher}}}. \quad (\text{B.3})$$

Dabei ist e die Elementarladung, ϵ_0 die Vakuumpermittivität sowie f_{inter}^{1s-2p} und f_{intra}^{1s-2p} die oben berechnete Oszillatorstärke des $1s$ - $2p$ -Übergangs des Intra- und Interlagenexzitons. Der erste und zweite Term repräsentieren die Lorentz-artige $1s$ - $2p$ -Resonanz der unterschiedlichen Exzitonspezies, welche die Intra- und Interlagenexzitondichte n_{intra} , n_{inter} , ihre Resonanzenergie E_{intra} , E_{inter} und ihre Linienbreite Δ_{intra} , Δ_{inter} enthalten. Die reduzierte Masse des Interlagenexzitons $\mu_{\text{inter}} = m_e^{\text{WS}_2} m_h^{\text{WSe}_2} / (m_e^{\text{WS}_2} + m_h^{\text{WSe}_2}) = 0.15m_0$ wird durch die effektive Elektronenmasse im WS_2 -Leitungsband $m_e^{\text{WS}_2} = 0.27m_0$ und die effektive Lochmasse $m_h^{\text{WSe}_2}$ im WSe_2 -

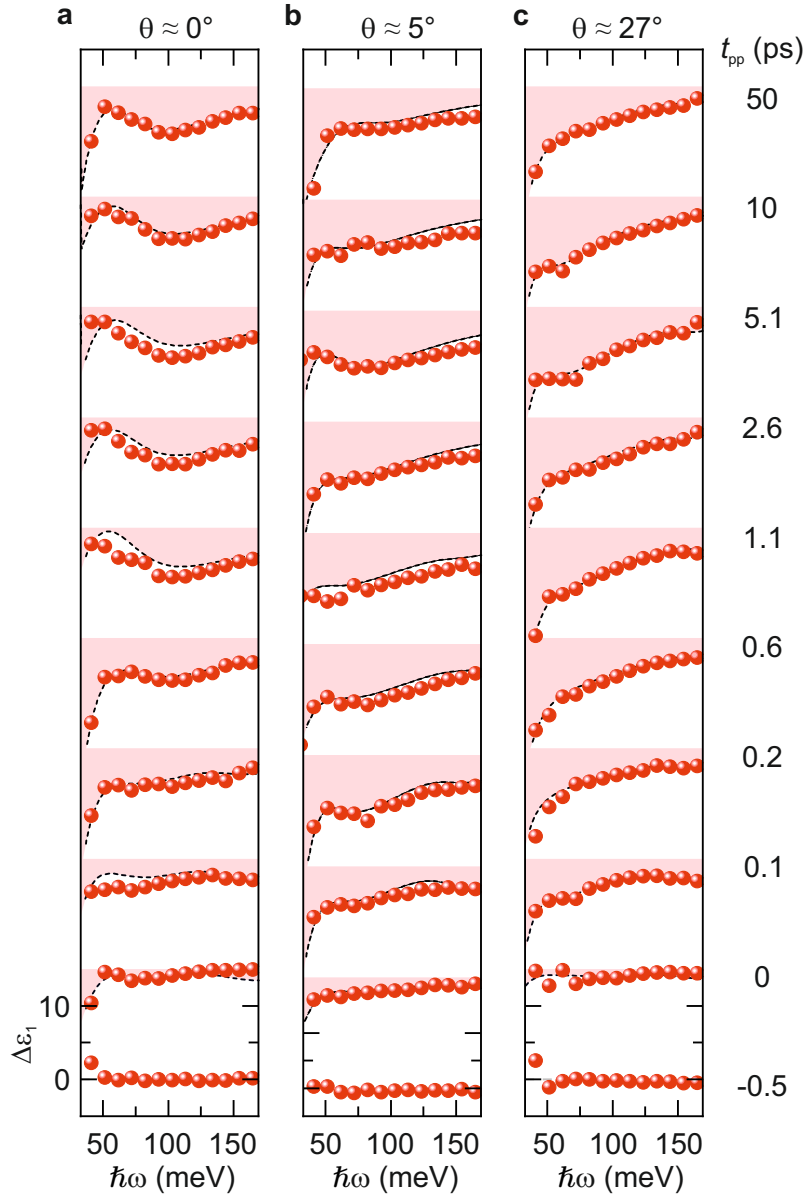


Abbildung B.2. | a-c, Pumpinduzierte Änderung des Realteils der dielektrischen Funktion $\Delta\epsilon_1$ als Funktion der Photonenenergie $\hbar\omega$ für unterschiedliche Pumpverzögerungszeiten t_{pp} (Pumpfluss $\Phi = 27 \mu\text{Jcm}^{-2}$) der WSe₂/WS₂-Heterostruktur mit einem Stapelwinkel von $\theta = 0^\circ$ (a), $\theta = 5^\circ$ (b) und $\theta = 27^\circ$ (c). Rote Kugeln kennzeichnen die experimentellen Daten. Die gestrichelten Linien repräsentieren das Drei-Komponenten-Modell, welches an die experimentellen Daten angepasst wurde (siehe auch [Mer19b]).

Valenzband $m_h^{\text{WSe}_2} = 0.36m_0$ bestimmt [Kor15], wobei m_0 die freie Elektronenmasse darstellt. Die effektive Masse des Intralagenexzitons $\mu_{\text{intra}} = 0.16m_0$ resultiert aus der effektiven Elektronen- und Lochmasse innerhalb der WSe₂-Monolage [Kor15]. Die Dicke der Probe, welche in diesem Modell als dünne Schicht angenommen wird, beträgt $d = 7 \text{ \AA}$ [Poe15]. Der dritte Term in Gleichung B.3 modelliert alle Übergänge zwischen angeregten Übergängen von e - h -Paaren mittels eines Lorentz-Resonantors bei einer Energie von $E_{\text{higher}} = 4 \text{ meV}$ und einer effektiven Streurrate von Γ_{higher} . Der Parameter $A = n_{\text{higher}}f_{\text{higher}}$ kann dabei als durchschnittliche Dichte n_{higher} angeregter und ungebundener e - h -Paare angesehen werden, die mit einer mittleren Oszillatorstärke f_{higher} gewichtet wird. Wie in Referenz [Bre18] gezeigt wird, ist zu erwarten, dass Übergänge innerhalb angeregter Zustände unterhalb des Spektralbereichs des MIR-Abtastimpulses auftreten. Um die Zahl freier Parameter des Modells einzugrenzen, werden alle bereits bekannten Informationen berücksichtigt: die zuvor berechnete $1s$ - $2p$ -Resonanzenergie (unter einer maximal zulässigen Abweichung von 15%), die Linienbreite der exzitonischen Resonanz, welche im Bereich zwischen 40 und 120 meV liegt [Poe15, Ste18], und die Streuzeit angeregter Zustände, die unter 200 fs gehalten wird. Darüber hinaus werden möglichen Werten von n_{intra} , n_{inter} und A strikte Grenzen gesetzt, da die unabhängig voneinander gewonnenen Spektren von $\Delta\sigma_1$ und $\Delta\varepsilon_1$ durch das Drei-Komponenten-Modell simultan reproduziert werden müssen. Ohne weitere Einschränkungen liefert die numerische Adaption der gemessenen Spektren durch das phänomenologische Modell eine gute Übereinstimmung (Abb. 4.8 und B.2, schwarz gestrichelte Linie).

Die zeitliche Entwicklung der Exzitondichten für unterschiedliche Stapelwinkel θ ist in Abbildung 4.9 zu sehen, diese soll durch die Diskussion der übrigen freien Parameter komplettiert werden. Die effektive Oszillatorstärke A (Abb. B.3a-c) zeigt einen sprunghaften Anstieg innerhalb von 100 fs nach optischer Anregung für alle Stapelwinkel und nähert sich einem Wert von $0,3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ für $t_{\text{pp}} > 0.2 \text{ ps}$, was auf einen messbaren, aber gegenüber der Interlagenexzitondichte geringen Beitrag von angeregten e - h -Paaren schließen lässt. Die Linienbreite der Interlagenexzitonresonanz Δ_{inter} (Abb. B.3d-f, schwarze Kugeln) liegt zwischen 75 und 110 meV für alle Proben. Die Linienbreite der Intralagenexzitonen Δ_{intra} (rote Kugeln) hingegen sinkt für $\theta = 0^\circ$ und 5° von 104 zu 55 meV innerhalb von 0,6 ps stark ab, während die $\theta = 27^\circ$ Heterostruktur ein ähnliches Verhalten zeigt und sich Δ_{intra} für $t_{\text{pp}} > 0.6 \text{ ps}$

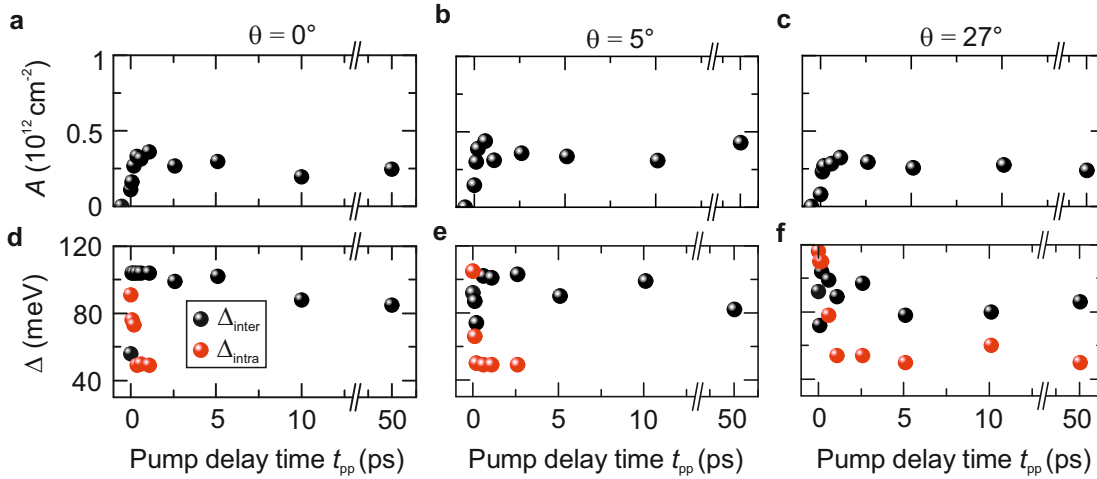


Abbildung B.3. | Weitere Parameter des Drei-Komponenten-Modells: effektive Oszillatorstärke A (a-c) und Linienbreite des $1s$ - $2p$ -Übergangs (d-f) des Intra- Δ_{intra} (rote Kugeln) und Interlagenexzitons Δ_{inter} (schwarze Kugeln) als Funktion der Pumpverzögerungszeit t_{pp} für die Heterostrukturen mit $\theta = 0^\circ$, 5° und 27° (siehe auch [Mer19b]).

einem Wert von 55 meV nähert. Bei allen Proben ist der mittlere Wert von Δ_{inter} größer als Δ_{intra} , was vermutlich auf die erhöhte Streurrate von Interlagenexzitonen aufgrund ihres permanenten Dipolmoments zurückzuführen ist.

B.3. Mikroskopisches Tunnelmodell

Das im Folgenden erläuterte mikroskopische Tunnelmodell ist eine Erweiterung des Modells aus [Ove19], welches die Bewegungsgleichungen der verschiedenen Exzitonpopulationen auf der Basis von Dichtematrixtheorie und den Heisenberg'schen Bewegungsgleichungen in zweiter Quantisierung herleitet [Sel18]. Die Berechnungen zur internen Struktur und Dynamik von Interlagenexzitonen die in Kapitel 4 einfließen, wurden von Simon Ovesen am Lehrstuhl von Prof. Ermin Malic an der Chalmers Universität in Göteborg durchgeführt.

Das Modell enthält drei Hauptbestandteile: die Intralagenpolarisation P , die Intralagenexzitondichte n_Q^{intra} und die Interlagenexzitondichte n_Q^{inter} , wobei Q der Schwerpunktsimpuls von Elektron und Loch ist. Diese Größen werden nur innerhalb des $1s$ -K-K-Zustands betrachtet, in dem die Coulomb-gebundenen e - h -Paare stets an

den K-Punkten der Brillouinzone lokalisiert sind. Angeregte Exzitonenzustände ($2s$, $3s$, $4s$, usw.) werden gesondert als n_{higher} behandelt. Demnach erfolgt die Beschreibung der Exzitondynamik durch die Formeln:

$$\partial_t P = \Omega(t) - (\gamma_{\text{rad}}^{\text{intra}} + \gamma_{\text{p}}^{\text{intra}}) P \quad (\text{B.4})$$

$$\partial_t n_{\mathbf{Q}}^{\text{intra}} = 2\gamma_{\text{p}}^{\text{intra}} |P|^2 - 2\gamma_{\text{rad}}^{\text{intra}} \delta_{\mathbf{Q}_0} n_{\mathbf{Q}}^{\text{intra}} + \partial_t n_{\mathbf{Q}}^{\text{intra}}|_{\text{p}} + \partial_t n_{\mathbf{Q}}^{\text{intra}}|_{\text{T}} \quad (\text{B.5})$$

$$\partial_t n_{\mathbf{Q}}^{\text{inter}} = - (2\gamma_{\text{rad}}^{\text{inter}} \delta_{\mathbf{Q}_0} + \gamma_{\text{nrad}}^{\text{inter}}) n_{\mathbf{Q}}^{\text{inter}} + \partial_t n_{\mathbf{Q}}^{\text{inter}}|_{\text{p}} + \partial_t n_{\mathbf{Q}}^{\text{inter}}|_{\text{T}} + \partial_t n_{\mathbf{Q}}^{\text{inter}}|_{\text{higher}} \quad (\text{B.6})$$

$$\partial_t n^{\text{higher}} = \partial_t n^{\text{higher}}|_{\text{T}} + \partial_t n^{\text{higher}}|_{\text{higher}}. \quad (\text{B.7})$$

In Gleichung B.4 wird P innerhalb seines rotierenden Bezugssystems behandelt, wobei $\Omega(t)$ die Rabi-Frequenz des als gaussförmig angenommenen Pumpimpulses mit einer vollen Halbwertsbreite von 100 fs ist. Hier sind $\gamma_{\text{rad}}^{\text{intra}} = 2,59 \text{ ps}^{-1}$ und $\gamma_{\text{p}}^{\text{intra}} = 26,6 \text{ ps}^{-1}$ jeweils die strahlende und phononinduzierte Zerfallsrate [Ove19]. Die erste Rate beschreibt den strahlenden Zerfall von Exzitonen im Lichtkegel, die zweite Rate führt zur Formation von Intralagenexzitonen, wie anhand des ersten Terms in Gleichung B.5 zu erkennen ist. Der zweite Term in Gleichung B.5 berücksichtigt wiederum den strahlenden Zerfall von Exzitonen, die in den Lichtkegel zurückstreuen. Der Phononstreuterm $\partial_t n_{\mathbf{Q}}^{\text{intra}}|_{\text{p}} = \sum_{\mathbf{Q}'} (\Gamma_{\text{p},\mathbf{Q}'\mathbf{Q}}^{\text{intra}} n_{\mathbf{Q}'}^{\text{intra}} - \Gamma_{\text{p},\mathbf{Q}\mathbf{Q}'}^{\text{intra}} n_{\mathbf{Q}}^{\text{intra}})$ koppelt Intralagenexzitonen mit unterschiedlichem Impuls aneinander. Die beiden Terme in der Summe beschreiben Hin- und Rückstreuung von Exzitonen, die durch die Intralagen-Phononstreureate $\Gamma_{\text{p},\mathbf{Q}\mathbf{Q}'}^{\text{intra}}$ vermittelt werden und das Ensemble thermalisieren lässt. Da es sich bei $\Gamma_{\text{p},\mathbf{Q}\mathbf{Q}'}^{\text{intra}}$ um eine Matrix handelt, ist es nicht möglich, diese Größe als einfache Zahl auszudrücken. Es ist jedoch aufschlussreich, die winkelgemittelte Streureate $\sum_{\mathbf{Q}'} \Gamma_{\text{p},\mathbf{Q}\mathbf{Q}'}^{\text{intra}}$, die zwischen 40 und 140 ps^{-1} liegt, heranzuziehen. Der letzte Term in Gleichung B.5 $\partial_t n_{\mathbf{Q}}^{\text{intra}}|_{\text{T}} = \sum_{\mathbf{Q}'} \Gamma_{\text{T},\mathbf{Q}\mathbf{Q}'}^{\text{intra-inter}} (n_{\mathbf{Q}'}^{\text{inter}} - (1 + \alpha) n_{\mathbf{Q}}^{\text{intra}})$ ist der Tunnelterm, der Intra- und Interlagenzustände mit unterschiedlichen Impulsen aneinander koppelt. Die winkelgemittelte Tunnelrate $\sum_{\mathbf{Q}'} \Gamma_{\text{T},\mathbf{Q}\mathbf{Q}'}^{\text{intra-inter}}$ liegt zwischen $1,4$ und $6,8 \text{ ps}^{-1}$. Exzitonen die in höhere Zustände tunneln, werden dabei durch den Faktor $\alpha = \frac{\sum_{\mathbf{Q}', \mu \neq 1s} \Gamma_{\text{T},0\mathbf{Q}'}^{1s-\mu, \text{intra-inter}}}{\sum_{\mathbf{Q}'} \Gamma_{\text{T},0\mathbf{Q}'}^{1s-1s, \text{intra-inter}}} = 0.84$ repräsentiert. Anhand der Form von α geht hervor, dass diese Größe kaum von \mathbf{Q} abhängt.

Die Beschreibung der Dynamik von Interlagenexzitonen erfolgt in Gleichung B.6. Die strahlende und nicht strahlende Zerfallsrate von Interlagenexzitonen im ersten

Term ist gegeben durch $\gamma_{\text{rad}}^{\text{inter}} = 1,02 \cdot 10^{-6} \text{ ps}^{-1}$ [Ove19] und $\gamma_{\text{nrad}}^{\text{inter}} = 0,03 \text{ ps}^{-1}$, wobei letztere phänomenologischen Charakter hat. Der Phononstreurterm $\partial_t n_{\mathbf{Q}}^{\text{inter}}|_{\text{p}}$ hat dieselbe Form wie im Fall von Intralagenexzitonen, mit $\sum_{\mathbf{Q}'} \Gamma_{\text{p},\mathbf{Q}\mathbf{Q}'}^{\text{inter}}$ im Bereich zwischen 6 und 40 ps^{-1} . Das Tunneln von Interlagenexzitonen wird durch $\partial_t n_{\mathbf{Q}}^{\text{inter}}|_{\text{T}} = \sum_{\mathbf{Q}'} \Gamma_{\text{T},\mathbf{Q}\mathbf{Q}'}^{\text{intra-inter}} (n_{\mathbf{Q}'}^{\text{intra}} - n_{\mathbf{Q}}^{\text{inter}})$ beschrieben, hierbei gilt $\Gamma_{\text{T},\mathbf{Q}\mathbf{Q}'}^{\text{inter-intra}} = \Gamma_{\text{T},\mathbf{Q}'\mathbf{Q}}^{\text{intra-inter}}$, was das Tunneln zwischen $1s$ -Zuständen symmetrisch gestaltet. Der Term $\partial_t n_{\mathbf{Q}}^{\text{inter}}|_{\text{higher}} = \frac{1}{\tau} (\beta n^{\text{higher}} \delta_{\mathbf{Q}0} - (1 - \beta) n_{\mathbf{Q}}^{\text{inter}})$ stellt die Wechselwirkung mit angeregten Exzitonzuständen dar. Dies beruht auf der Annahme, die Streuung angeregter Zustände in den Lichtkegel des $1s$ -Zustandes erfolge auf einer Zeitskala von $\frac{\beta}{\tau}$, mit $\tau = 250 \text{ fs}$. Ebenso enthält der Term die Rückstreurate in angeregte Zustände innerhalb der Zeit $\frac{1-\beta}{\tau}$. Hier wurde $\beta = \frac{1}{Z} e^{-E_{\text{inter}}^{1s,\text{K-K}}/k_{\text{B}}T} + e^{-E_{\text{inter}}^{1s,\text{K-K}'}/k_{\text{B}}T} + e^{-E_{\text{inter}}^{1s,\text{K}-\Lambda}/k_{\text{B}}T} = 0.57$ gewählt, wobei T die Temperatur, k_{B} die Boltzmannkonstante und Z die kanonische Zustandssumme ist. Unter dieser Annahme erreicht das System im thermischen Gleichgewicht eine Boltzmannverteilung. Darüber hinaus wurden die K-K'- und K- Λ -Zustände berücksichtigt, da die Berechnungen eine Energiedifferenz von weniger als 1 meV zwischen dem $1s$ - $2p$ -Übergang der obigen Zustände im Vergleich zum K-K-Zustand offenlegen. Zuletzt wird auf die Dynamik der angeregten Exzitonzustände eingegangen. Der erste Term $\partial_t n^{\text{higher}}|_{\text{T}} = \alpha \sum_{\mathbf{Q}\mathbf{Q}'} \Gamma_{\text{T},\mathbf{Q}\mathbf{Q}'}^{\text{inter-intra}} n_{\mathbf{Q}'}^{\text{intra}}$ in Gleichung B.7 repräsentiert das Tunneln von Intra- zu Interlagenexzitonen. Die Wechselwirkung mit dem $1s$ -Interlagenzustand wird durch den Term $\partial_t n^{\text{higher}}|_{\text{higher}} = \frac{1}{\tau} ((1 - \beta) \sum_{\mathbf{Q}'} n_{\mathbf{Q}'}^{\text{inter}} - \beta n^{\text{higher}})$ beschrieben. Um die Dynamik der Exzitondichte in Abbildung 4.9 zu reproduzieren, wird über alle Impulse \mathbf{Q} integriert. Demnach ergibt sich $n_{\text{inter}} = 0.90 \sum_{\mathbf{Q}} n_{\mathbf{Q}}^{\text{inter}}$, wobei der Faktor 0,90 das Verblassen (englisch: *bleaching*) des $2p$ -Zustandes, unter Annahme einer Boltzmannverteilung, kompensiert. Der entsprechende Faktor für Intralagenexzitonen ist hierbei deutlich näher 1. In diesem Modell werden ausschließlich die Tunnelraten vom Stapelwinkel beeinflusst [Ove19], folglich entspricht im Fall von $\theta = 27^\circ$ der energieerlaubte Impulsübertrag für K-K-Übergänge dem der K-K'- und K- Λ -Übergänge. Damit liegt $\sum_{\mathbf{Q}'} \Gamma_{\text{T},\mathbf{Q}\mathbf{Q}'}^{\text{inter-intra}}$ für $\theta = 27^\circ$ im Bereich zwischen 0,2 und $0,9 \text{ ps}^{-1}$.

B.4. Abschätzung des Moiré-Quanteneinschlusses

Dieser Abschnitt stellt einen störungstheoretischen Ansatz zur Abschätzung des Einflusses einer durch ein Moiré-Muster periodisch modulierten Potentiallandschaft dar. Hierzu wird das Moiré-Potential aus [Yu17] (Abb. B.4, schwarze durchgezogene Linien) durch einen zylindrischen Potentialtopf folgender Form angenähert:

$$V(r) = \begin{cases} 0, & r \leq r_0 \\ V_0, & r > r_0. \end{cases} \quad (\text{B.8})$$

Die Tiefe des Einschlusspotentials orientiert sich an den Minima des Moiré-Potentials und beträgt $V_0 = -0,1$ eV. Um die Breite der Potentialmulden für unterschiedliche Stapelwinkel zu modellieren, wird der Durchmesser des Potentialtopfes für $\theta = 5^\circ$ und 0° zu $r_0 = 0.33a_m$ und $r_0 = 0.5a_m$ gewählt, wobei $a_m = 3,42$ nm und $a_m = 8,96$ nm die Moiré-Periode des jeweiligen Stapelwinkels ist [Yan12].

Aus der Lösung der Schrödinger-Gleichung des zylindrischen Potentialtopfes in Polarkoordinaten r und φ gehen die Eigenenergien und Wellenfunktionen des Systems hervor. Dabei seien die Wellenfunktionen ψ in r und φ separierbar, sodass die (nicht normierten) Lösungen gebundener Zustände folgendermaßen lauten:

$$\psi_{nm}(r, \varphi) = \begin{cases} J_m(k_+ r) e^{im\varphi}, & r \leq r_0 \\ \frac{J_m(k_+ r_0)}{K_m(k_- r_0)} K_m(k_- r) e^{im\varphi}, & r > r_0. \end{cases} \quad (\text{B.9})$$

Dabei gilt $k_+ = \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2} E_n}$ außerhalb und $k_- = \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2} (V_0 - E_n)}$ innerhalb des Potentialtopfes. Die Azimuthalquantenzahl ist durch m gegeben und J_m sowie K_m sind die gewöhnliche und modifizierte Bessel-Funktion erster und zweiter Art. Innerhalb des Intervalls $0 \leq E_n \leq V_0$, steht n für die n -te Lösung der Gleichung:

$$E_n - \frac{V_0}{1 + \left(\frac{K_m(k_- r_0)(J_{m-1}(k_+ r_0) - J_{m+1}(k_+ r_0))}{J_m(k_+ r_0)(K_{m-1}(k_- r_0) - K_{m+1}(k_- r_0))} \right)} = 0. \quad (\text{B.10})$$

Die entsprechende Bindungsenergie für $\theta = 5^\circ$ und 0° des $1s$ -Zustands beläuft sich jeweils auf $E_{1s} = 20$ meV und 87 meV, ein gebundener $2p$ -Zustand mit einer Energie von $E_{2p} = 87$ meV tritt jedoch nur für $\theta = 0^\circ$ auf. Berücksichtigt man die räum-

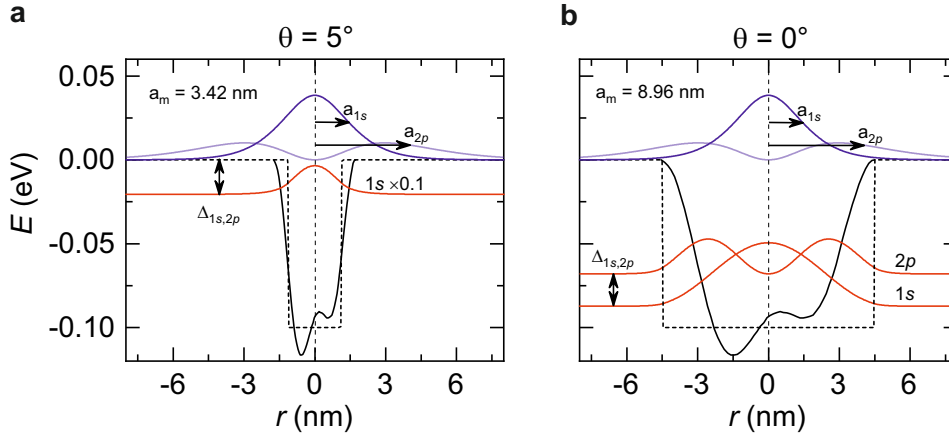


Abbildung B.4. | a,b, Quanteneinschluss der Interlagenexzitonen in einem zylindrischen Potentialtopf (schwarz gestrichelte Linie) mit einem Durchmesser, welcher vergleichbar zur Periodizität a_m des Moiré-Potentials (schwarze Linie, entnommen aus [Yu17]) einer WSe_2/WS_2 -Heterostruktur bei einem Stapelwinkel von $\theta = 5^\circ$ (a) und $\theta = 0^\circ$ (b) ist. Die blaue und hellblaue Kurve stellen die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des $1s$ - und $2p$ -Zustandes des ungestörten Interlagenexzitons mit Bohrradius a_{1s} und a_{2p} dar. Gilt $a_{1s/2p} < a_m$, wird eine Quanteneinschluss erwartet, wodurch die jeweilige Wellenfunktion im Potentialtopf energetisch abgesenkt wird (rote Kurven) und eine zusätzliche Verschiebung der $1s$ - $2p$ -Übergangsenergie $\Delta_{1s,2p}$ auftreten kann.

liche Ausdehnung der zugrundeliegenden exzitonenischen $1s$ - und $2p$ -Wellenfunktion anhand ihres Bohrradius a_{1s} und a_{2p} (Abb. B.4, horizontale schwarze Pfeile), wird ein Quanteneinschluss nur unter der Bedingung $a_{1s/2p} < a_m$ erwartet. Im Fall von $\theta = 5^\circ$ sind die relativ schmalen Potentialmulden nicht im Stande, den $2p$ -Zustand zu erfassen ($E_{2p} = 0$), wodurch sich eine relative Verschiebung der Übergangsenergie von $\Delta_{1s,2p} = |E_{2p} - E_{1s}| = 20$ meV ergibt. Für einen verschwindenden Stapelwinkel hingegen könnten beide Wellenfunktionen im Minimum des Moiré-Potentials zum Liegen kommen. Unter diesen Umständen wird eine ähnliche Verschiebung von $\Delta_{1s,2p} = |E_{2p} - E_{1s}| = 19$ meV erwartet. Addiert man diese Lösungen zur ungestörten $1s$ - $2p$ -Resonanz des Interlagenexzitons von 67 meV, kann die beobachtete Blauverschiebung im Bereich von 20 meV sowohl für $\theta = 5^\circ$, als auch für $\theta = 0^\circ$ zufriedenstellend genähert werden.

Zusatzinformationen zu maßgeschneiderten Hybridexzitonen

C.1. Dichtefunktionaltheorie

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Berechnungen zur Bandstruktur von WSe₂-Bilagen, die in Kapitel 5 einfließen, wurden von Dr. Rolan Gillan am Lehrstuhl von Prof. Janina Maultzsch an der Friedrich-Alexander Universität in Erlangen-Nürnberg durchgeführt. Die elektronischen Bandstrukturen der WSe₂-Bilagen wurden mittels Dichtefunktionaltheorie in der Perdew-Burke-Ernzerhof-Approximation gemäß ihrer Implementation im Quantum ESPRESSO-Paket [Gia09] simuliert. Die Integrationen im reziproken Raum wurden auf einem Monkhorst-Pack-Gitter mit $12 \times 12 \times 1$ Punkten durchgeführt. Die Kernelektronen wurden durch normierte Pseudopotentiale aus der Pseudo-Dojo-Bibliothek [vS18] ersetzt, wobei die *s*- und *p*-Kernelektronen von Wolfram und die *d*-Semikernelektronen von Selen in die Menge der Valenzelektronen aufgenommen wurden. Für den verwendeten Basissatz von Ebenenwellen wurde eine Energiegrenze von 90 Ry (1224 eV) gewählt, wodurch die Konvergenz der Elektronendichten und Wellenfunktionen im Grundzustand gewährleistet wird. Auf der Grundlage dieser Parameter werden die atomaren Positionen und Gitterkonstanten der verdrehten WSe₂-Bilagen unter verschiedenen relativen Stapelwinkeln, wie $\theta = 60^\circ$ (2H-Stapelfolge) und $\theta = 46,8^\circ$, optimiert. Die resultierende Atomgeometrie dient zur Bestimmung des durchschnittlichen Gleichgewichts-

abstands der beiden Wolfram-Subschichten. Des Weiteren fließen semiempirische Van-der-Waals-Korrekturen gemäß dem PBE+D3-Schema [Gri11] in die Berechnungen mit ein, welche ausgezeichnete Vorhersagen für die Gitterkonstanten liefern [Gil18, Tor19].

Die Berechnung der elektronischen Bandstruktur erfolgte, basierend auf der optimierten Geometrie der 2H-gestapelten WSe₂-Bilage, mit einem Interlagenabstand von $d_{\text{inter}} = 6,5 \text{ \AA}$. Hierfür werden Spin-Bahn-Kopplungseffekte vernachlässigt und die winkelabhängige Interlagenwechselwirkung simuliert, indem der Interlagenabstand für unterschiedliche Stapelwinkel schrittweise im Bereich zwischen $6,5 \text{ \AA}$ und $7,25 \text{ \AA}$ variiert wird. Auf diesem Weg kann der Interlagentunnel-Parameter h_{Λ} aus der Bandstruktur der Bilage unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung extrahiert werden. Insbesondere die Interlagen-Hybridisierung führt zu einer k -abhängigen Aufspaltung der elektronischen Bänder ΔE_k , woraus sich der Interlagentunnel-Parameter zu $h_{\Lambda} = \frac{\Delta E_k}{2}$ ergibt [Rt19]. Steigt der Interlagenabstand, reduziert sich der Orbitalüberlapp beider Lagen und h_{Λ} nimmt nahezu linear ab. So beträgt der Interlagentunnel-Parameter für einen Abstand von $d_{\text{inter}} = 6,5 \text{ \AA}$ ($\theta = 60^\circ$) $h_{\Lambda} = 230 \text{ meV}$ und schrumpft für $d_{\text{inter}} = 6,75 \text{ \AA}$ ($\theta = 46,8^\circ$) auf $h_{\Lambda} = 200 \text{ meV}$. Durch lineare Interpolationen zwischen den zuvor für unterschiedliche Stapelwinkel berechneten Werten von d_{inter} kann h_{Λ} für beliebige intermediäre Winkel extrahiert werden.

Um letztlich die vollständige Bandstruktur für 2H-gestapelte WSe₂-Bilage zu erhalten, werden Spin-Bahn-Kopplung und Quasiteilchen-Energiekorrekturen innerhalb der GW-Approximation kombiniert. Hierzu wird zunächst der YAMBO-Code [Mar09] verwendet, um die Quasiteilchen-Korrekturen inklusive Spin-Bahn-Wechselwirkung auf einem regulären 9×9 - k -Punkt-Gitter zu berechnen. Die dynamische dielektrische Funktion wurde durch Übertragung des Impulses auf ein diskretes 9×9 - k -Punkt-Gitter im reziproken Raum und durch die Godby-Needs-Plasmapol-Näherung im Frequenzraum dargestellt. Lokale Feldeffekte und Austauschwechselwirkungen wurden bis zu einer Energie von 300 eV beziehungsweise 650 eV mitbezogen. Die Coulomb-Wechselwirkung in nicht periodischer Richtung wurde durch ein Wigner-Seitz-Cutoff-Schema begrenzt [Gil18]. Das korrekte asymptotische Verhalten der dielektrischen Abschirmung für Impulse nahe dem Γ -Punkt wurde durch eine isotrope dielektrische Modellfunktion gewährleistet, welche sich bereits

in der Literatur etablieren konnte [Gil18, IB06]. Während die Modellfunktion ausreichend ist, um die korrekte Quasiteilchen-Bandstruktur zu erfassen, führt sie zu einer Überschätzung der elektronischen Bandlücke. Deshalb werden zusätzliche GW-Berechnungen (unter Vernachlässigung von Spin-Bahn-Wechselwirkungen) mit dem BerkeleyGW-Code [Des12] durchgeführt, wobei die *Nonuniform-Neck-Subsampling*-Methode [Da 17] verwendet wurde, um eine zusätzliche *scissor-shift*-Korrektur der elektronischen Bandlücken abzuleiten. Durch Wannier-Interpolation der korrigierten elektronischen Bänder erhält man schließlich die Bandstruktur der 2H-gestapelten WSe₂-Bilage.

C.2. Mikroskopisches Modell der Exzitonhybridisierung

Im Folgenden wird ein theoretischer Ansatz zur Bestimmung von Eigenenergien und Wellenfunktionen der energetisch günstigsten exzitonischen Zustände einer Homobilage vorgestellt. Die Berechnungen zu Hybridexzitonen, die in Kapitel 5 einfließen, wurden von Samuel Brem am Lehrstuhl von Prof. Ermin Malic an der Chalmers Universität in Göteborg durchgeführt. Da K- Λ -Exzitonen die Zustände niedrigster Energie in WSe₂-Bilagen darstellen [Dei19], dient ein Hamiltonoperator als Ausgangspunkt, welcher sich auf diese Hochsymmetriepunkte beschränkt. Hier lautet der elektronische Beitrag

$$H = \sum_{i\mathbf{k}} (\varepsilon_{i\mathbf{k}}^c c_{i\mathbf{k}}^\dagger c_{i\mathbf{k}} + \varepsilon_{i\mathbf{k}}^v v_{i\mathbf{k}}^\dagger v_{i\mathbf{k}}) + \sum_{ij\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}} W_{\mathbf{q}}^{ij} c_{i\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger v_{j\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger v_{j\mathbf{k}'} c_{i\mathbf{k}} + \sum_{i \neq j, \mathbf{k}} h_{\mathbf{q}}^{ij} c_{i\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger c_{j\mathbf{k}} \quad (\text{C.1})$$

mit den Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren der Leitungs- $c_{i\mathbf{k}}^\dagger/c_{i\mathbf{k}}$ und Valenzbandelektronen $v_{i\mathbf{k}}^\dagger/v_{i\mathbf{k}}$ mit dem Impuls \mathbf{k} innerhalb der Monolage $i = 1, 2$. Die Eigenenergien, des in der jeweiligen Schicht lokalisierten Basissatzes von Eigenfunktionen, sind gegeben durch die effektive Massennäherung $\varepsilon_{i\mathbf{k}}^\lambda = \varepsilon_{i,0}^\lambda \pm \frac{\hbar^2 k^2}{2m_i^\lambda}$ mit den effektiven Massen m_i^λ der Elektronen am Λ - und der Löcher am K-Punkt. Die jeweiligen effektiven Massen, Bandlücken und energetischen Abstände der Hochsymmetriepunkte wurden Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Rechnungen entnommen [Kor18]. Der zweite Term in Gleichung C.1 enthält die Coulomb-Wechselwirkung

zwischen Elektronen und Löchern anhand der Matrixelemente W_q^{ij} . Letztere werden zur Berücksichtigung der dielektrischen Umgebung des Bilagensystems von einem semiklassischen Ansatz, ausgehend von anisotropen homogenen Schichten, abgeleitet. Hierfür werden *ab-initio*-Parameter [Kat18] des dielektrischen Tensors von WSe₂ und Diamant $\epsilon_{\text{dia}} = 5.8$ [Lat18] verwendet. Der letzte Term in Gleichung C.1 spiegelt den Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen der beiden Schichten wider, welcher zur Interlagen-Hybridisierung führt. Da die Hybridisierung der Elektronen im Λ -Tal um Größenordnungen stärker ist als im K-Tal [Rt19], wird sich auf eben diese konzentriert. Für Interlagentunneln gilt die Impulserhaltung, was in den lokalen Impulskoordinaten der beteiligten Hochsymmetriepunkte einen Impulsübertrag $h_q^{ij} = h_\Lambda \delta_{q, \Lambda_j - \Lambda_i}$ [Wan17] erfordert, der von der Ausrichtung der jeweiligen Brillouin-zonen benachbarter Monolagen und damit vom Stapelwinkel abhängt. Der Betrag des Interlagentunnelparameters am Λ -Punkt, h_Λ wird aus DFT-Rechnungen der Bandstruktur der Homobilagen (siehe Anhang C.1) extrahiert und hängt entscheidend vom Interlagenabstand beziehungsweise Stapelwinkel ab.

Um den Hamiltonoperator aus Gleichung C.1 zu diagonalisieren, wird dieser zur Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung auf einem Hartree-Fock-Niveau zunächst in das Exzitonbild übertragen. Dabei werden für Intra- ($i = j$) und Interlagenexzitonen ($i \neq j$) Operatoren gemäß $X_{\mu Q}^{ij \dagger} = \sum_{\mathbf{k}} \Psi_{\mu}^{ij}(\mathbf{k}) c_{i, \mathbf{k} + \alpha_{ij} \mathbf{Q}}^{\dagger} v_{j, \mathbf{k} + \beta_{ij} \mathbf{Q}}$ im Exzitonbild [Kat18, Ove19] mit Massefaktoren $\alpha_{ij}(\beta_{ij}) = \frac{m_i^c(m_j^v)}{m_i^c + m_j^v}$, Schwerpunktsimpuls \mathbf{Q} und Wellenfunktionen $\Psi_{\mu}^{ij}(\mathbf{k})$ verwendet, wobei $\Psi_{\mu}^{ij}(\mathbf{k})$ die Wannier-Gleichung [Ove19] löst (siehe Anhang B.1). Im Exzitonbild lässt sich der Hamiltonoperator folgendermaßen darstellen:

$$H = \sum_{ij\mu Q} E_{\mu Q}^{ij} X_{\mu Q}^{ij \dagger} X_{\mu Q}^{ij} + \sum_{i \neq j, n\nu\mu Q} T_{\nu\mu}^{in,jn} X_{\nu Q + \Lambda_j - \Lambda_i}^{\dagger} X_{\mu Q}^{jn}, \quad (\text{C.2})$$

mit der Interlagentunnelmatrix $T_{\nu\mu}^{in,jn} = h_\Lambda F_{\nu\mu}^{in,jn} = h_\Lambda \sum_{\mathbf{k}} \Psi_{\mu}^{jn}(\mathbf{k})^* \Psi_{\nu}^{in}(\mathbf{k} + \beta_{in}[\Lambda_j - \Lambda_i])$ [Rt19] und den Eigenenergien $E_{\mu Q}^{ij} = E_{\mu 0}^{ij} + \epsilon_{i0}^c - \epsilon_{j0}^v + \frac{\hbar^2 Q^2}{2(m_i^c + m_j^v)}$ der Exzitonen. Die Diagonalisierung liefert den Hamiltonoperator $H = \sum_{\gamma Q} \tilde{E}_{\gamma Q} Y_{\gamma Q}^{\dagger} Y_{\gamma Q}$. An dieser Stelle wurden die Hybridexzitonen $Y_{\gamma Q}^{\dagger} = \sum_{ij\mu} C_{\gamma Q}(i, j, \mu) X_{\mu Q - \Lambda_i}^{ij \dagger}$ eingeführt. Diese resultieren aus dem Eigenwertproblem der Hybridisierung $E_{\mu Q - \Lambda_i}^{ij} C_{\gamma Q}(i, j, \mu) + \sum_{n \neq i, \nu} T_{\mu\nu}^{ij,nj} C_{\gamma Q}(n, j, \nu) = \tilde{E}_{\gamma Q} C_{\gamma Q}(i, j, \mu)$. Die Koeffizienten $C_{\gamma Q}(n, j, \mu)$ bestim-

men, in welchem Maß die Exzitonzustände (i, j, μ) zum Zustand des Hybridexzitons mit den Quantenzahlen (γ, \mathbf{Q}) beitragen. Für die numerische Berechnung der Hybridzustände wurden die 56 energetisch niedrigsten Exziton-Eigenzustände sowohl für Intra-, als auch für Interlagenexzitonen mit Drehimpulsquantenzahlen bis zu $l = 3$ (s -, p -, d - und f -Typ-Zustände) berücksichtigt.

Die beobachtete Stapelwinkelabhängigkeit der Hybridisierung kann durch eine Vereinfachung des theoretischen Ansatzes qualitativ verstanden werden. Für Winkel von $\theta \neq 0^\circ$ kann die Mischung von Intra- und Interlagenexzitonen mit unterschiedlichen Quantenzahlen μ (beispielsweise $2s$ und $2p$) signifikant zum Hybridzustand beitragen, dies gilt insbesondere für angeregte Zustände. Im Gegensatz dazu wird für $\theta \approx 0^\circ$ der Exzitonformfaktor für Zustände mit unterschiedlichen Quantenzahlen sehr klein, zum Beispiel $F_{\nu\mu}^{in,jn} \approx F_{\mu}^{in,jn} \delta_{\nu\mu}$, sodass das Eigenwertproblem der Hybridisierung analytisch gelöst werden kann:

$$E_{\mu\mathbf{Q}}^{\text{hyb},\pm} = \frac{1}{2}(E_{\mu\mathbf{Q}}^{\text{inter}} + E_{\mu\mathbf{Q}}^{\text{intra}}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(E_{\mu\mathbf{Q}}^{\text{inter}} - E_{\mu\mathbf{Q}}^{\text{intra}})^2 + 4|T_{\mu}|^2}. \quad (\text{C.3})$$

Dies ähnelt der bekannten vermiedenen Kreuzung (englisch: *avoided crossing*) von Energieniveaus hybridisierter Teilchen. Darüber hinaus besteht in allen Konfigurationen der energetisch niedrigste Zustand des Hybridexzitons überwiegend aus Intralagenzuständen. Daher ist die delokalisationsbedingte Energieabsenkung $\delta_{\mu\mathbf{Q}}^{\text{hyb}} = E_{\mu\mathbf{Q}}^{\text{intra}} - E_{\mu\mathbf{Q}}^{\text{hyb},-}$ des Intralagenexzitons, welche ein Maß für den Grad der Hybridisierung darstellt, durch $\delta_{\mu\mathbf{Q}}^{\text{hyb}} = -\frac{\Delta_{\mu\mathbf{Q}}}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\Delta_{\mu\mathbf{Q}}^2 + 4|T_{\mu}|^2}$ gegeben. Die energetische Verschiebung des Inter- gegenüber dem Intralagenexzitonenzustand lautet: $\Delta_{\mu\mathbf{Q}} = E_{\mu\mathbf{Q}}^{\text{inter}} - E_{\mu\mathbf{Q}}^{\text{intra}} > 0$. Dabei gilt $\delta^{\text{hyb}} > 0$ und $\frac{\partial \delta^{\text{hyb}}}{\partial \Delta} < 0$, weshalb der Betrag der Rotverschiebung monoton abnimmt und die Hybridisierung mit zunehmendem Energieversatz der Ausgangszustände schwächer wird. Dies erklärt die unterschiedliche Hybridisierung der Zustände für einen Stapelwinkel von $\theta = 0^\circ$ und $\theta = 60^\circ$, da die Spin-Bahn-Kopplung die Intra- und Interlagenzustände für $\theta = 60^\circ$ energetisch voneinander trennt. Im Gegensatz dazu sind die Energien der zu mischenden elektronischen Bänder für $\theta = 0^\circ$ nahezu entartet. Zudem sind für $\theta \neq 0^\circ$ oder 60° die Dispersionsrelationen von Intra- und Interlagenexzitonen gegeneinander versetzt, was zu einem impulsabhängigen Energieversatz führt. Dies wird in Abbildung C.1 deutlich, da aus der zunehmenden Verstimmung der Dispersionsrelationen von Intra-

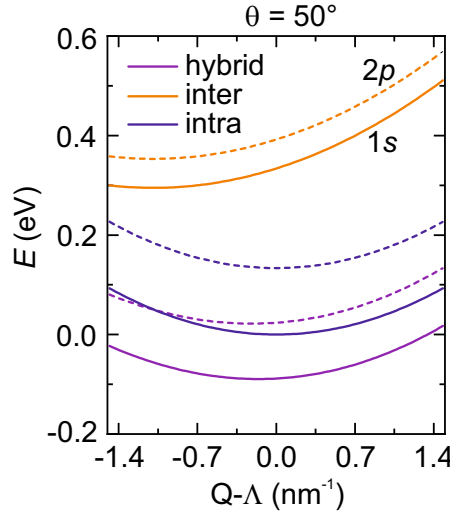


Abbildung C.1 | Exzitondispersionsrelation als Funktion des Schwerpunktsimpulses Q für den 1s- (durchgezogene Linien) und 2p-Zustand (gestrichelte Linien) des Intra-/Interlagenexzitons und des Hybridexzitons (siehe auch [Mer20]).

(blaue Linien) und Interlagenexzitonen (orange Linien) für steigende Werten von Q eine Blauverschiebung der Dispersionsrelation der Hybridexzitonen (violette Linien) resultiert.

Es gibt zwei weitere Effekte, die zu einer verminderten Hybridisierung von Exzitonen in verdrehten Homobilagen führen können: (i) Als Folge der stapelwinkelabhängigen Interlagenabstände nimmt der elektronische Interlagentunnelparameter h_Λ für fehlausgerichtete Proben ab [Wan17, Yeh16] (siehe Abschnitt C.1). (ii) Das exzitonenische Tunnelintegral $T_\mu(d\Lambda) \propto F_\mu(d\Lambda) = \sum_{\mathbf{k}} \Psi_\mu^{\text{inter}}(\mathbf{k})^* \Psi_\mu^{\text{intra}}(\mathbf{k} + \beta d\Lambda)$ nimmt mit zunehmender Impulsfehlانpassung $|d\Lambda| = |\Lambda_1 - \Lambda_2| \sim \theta$ ab. Anschaulich betrachtet, entspricht dies dem abnehmenden Überlapp der Wellenfunktion von Intra- und Interlagenexzitonen in der Ebene, welcher den Grad der Hybridisierung beeinflusst. Dies verdeutlicht die Zunahme der 1s-2p-Übergangsenergie für einen abnehmenden Grad der Hybridisierung. Die im Realraum weit ausgedehnten 2p-Wellenfunktionen entsprechen im Vergleich zum 1s-Grundzustand stark lokalisierten Impulsraumwellenfunktionen (siehe Abb. 5.7c). Daher nimmt für angeregte Zustände der Überlapp in der Ebene F_μ schneller mit dem Stapelwinkel ab als für den Grundzustand, wie zum Beispiel für $|\frac{\partial T_{1s}}{\partial \theta}| < |\frac{\partial T_{2p}}{\partial \theta}|$. Folglich nimmt die 1s-2p-Übergangsenergie zu, da die Rate der Blauverschiebung des 2p-Zustands die des 1s-Zustands übersteigt.

Korrekturen höherer Ordnung der exzitonenischen Energieniveaus werden in der gegenwärtigen theoretischen Analyse aus folgenden Gründen vernachlässigt: (i) Die erwartete Aufspaltung zwischen den p_+ - und p_- -Zuständen liegt im Bereich von 10 bis

25 meV für K-K-Exzitonen in TMDC-Monolagen im Vakuum [Zho15, Sri15, Gla17] und wurde kürzlich ebenfalls experimentell bestätigt [Yon19], wobei eine Energiedifferenz von ~ 14 meV beobachtet wurde. Aufgrund der erhöhten dielektrischen Abschirmung, die Exzitonen in einer TMDC-Bilage auf einem Diamantsubstrat erfahren, wird erwartet, dass die durch die Berry-Krümmung induzierte Aufspaltung entsprechend kleiner ausfällt. Insbesondere Exzitonbindungsenergien in der Größenordnung von 200 meV lassen Energiedifferenzen zwischen den $2p_+$ - und $2p_-$ -Zuständen im Bereich von nur 5 bis 13 meV vermuten. (ii) Bei den bisherigen Überlegungen wurde vernachlässigt, dass sich die Elektronen der energetisch günstigsten Exzitonen im Λ -Tal befinden, indem die Berry-Krümmung deutlich kleiner ist [Kor18] als im K-Tal. Deshalb sollte die Energiedifferenz zwischen den $2p_+$ - und $2p_-$ -Zuständen der Hybridexzitonen in WSe₂-Homobilagen deutlich unter 10 meV liegen.

In experimenteller Hinsicht können solche Korrekturen höherer Ordnung derzeit nicht aufgelöst werden. Der MIR-Abtastimpuls ist linear polarisiert, um die pumppinduzierte dielektrische Antwort der Homobilage effizient zu extrahieren. Da es sich bei linear polarisiertem Licht um eine Überlagerung von rechts- und linkszirkular polarisiertem Licht handelt, werden jedoch gleichzeitig $1s\text{-}2p_+$ - und $1s\text{-}2p_-$ -Übergänge angeregt. Mit diesem Ansatz erhält man also die effektiv gemittelte $1s\text{-}2p$ -Übergangsenergie. Des Weiteren beträgt die experimentelle Linienbreite der internen exzitonischen Übergänge mehrere 10 meV und überlagert die durch die p_+/p_- -Aufspaltung induzierte inhomogene Verbreiterung. Daher erfasst das oben beschriebene mikroskopische Modell, auch unter Vernachlässigung von Korrekturen aufgrund der Berry-Krümmung, die exzitonischen Energieniveaus und die wesentlichen Mechanismen, welche für die winkelabhängige Renormierung der Exzitonbindungsenergie verantwortlich sind: die Hybridisierung von Intra- und Interlagenexzitonen.

Die Berechnung der Energieniveaus von hybriden Exzitonen in WSe₂-Homobilagen für Stapelwinkel nahe $\theta = 30^\circ$ ist momentan nicht möglich, da der Interlagentunnelparameter in diesem Fall nicht aus der Einteilchen-Bandstruktur extrahiert werden kann. Aus folgenden Gründen beschränkt sich deshalb die theoretische Betrachtung auf moderate Abweichungen um $\theta = 0^\circ$ und $\theta = 60^\circ$: Die auf DFT basierende Berechnung von Exzitonen in verdrehten TMDC-Homobilagen, die sich aus Elektronen und Löchern mit unterschiedlichem Lagen- und Tal-Freiheitsgrad zusammensetzen,

ist äußerst anspruchsvoll und wurde bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht realisiert. Stattdessen wird eine Kombination aus DFT und einem Wannier-Modell verwendet, um Exzitonenergien in verdrehten Homobilagen zu berechnen. In perfekt ausgerichteten Bilagen werden die anfänglich entarteten elektronischen Bänder der konstituierenden Monolagen in Abhängigkeit des Interlagentunnelparameters aufgespalten. Für verdrehte Bilagen gilt dies nicht streng, da zum Beispiel die Faltung der Brillouinzone zu einer Vermischung mehrerer Bänder führt. Folglich ist die Bandaufspaltung kein gutes Maß für das Interlagentunneln. Aus diesem Grund stellt die DFT-Bandstruktur von 2H- und 3R-gestapelten Bilagen den Ausgangspunkt der Berechnungen dar, wobei angenommen wird, dass sich der Interlagentunnelparameter nahe eines Hochsymmetriepunktes nur langsam mit dem Stapelwinkel ändert und daher auch für leicht verdrehte Proben verwendet werden kann. Diese Approximation ist jedoch auf kleine Stapelwinkel beschränkt, da beispielsweise für $\theta = 30^\circ$ die Hybridisierung zwischen verschiedenen Hochsymmetriepunkten wie dem Λ - und dem Σ -Punkt (liegt zwischen dem Λ - und Λ' -Punkt) benachbarter Schichten das Interlagentunneln stark beeinflusst.

C.3. Pumpflussabhängigkeit der $1s$ - $2p$ -Resonanz

Um die anregungsdichteabhängige Renormierung der Bindungsenergie der Hybridexzitonen zu untersuchen, wurde die dielektrische Antwortfunktion der WSe_2 -Bilagen mit einem Stapelwinkel von $\theta = 60^\circ$, 5° und 0° für verschiedene Pumpflüsse bei einer festen Pumpverzögerungszeit von $t_{\text{pp}} = 5,1$ ps aufgezeichnet (Abb. C.2). Bei allen Messungen tritt ein deutliches Maximum im Realteil der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ und ein entsprechendes dispersives Merkmal im Realteil der dielektrischen Funktion $\Delta\epsilon_1$ auf, welches aus der resonanten Antwort des intraexzitonischen $1s$ - $2p$ -Übergangs resultiert. Die spektralen Charakteristika der WSe_2 -Bilagen mit einem Stapelwinkel von $\theta = 60^\circ$ und 5° liegen für alle Pumpflüsse bei einer Energie von ~ 100 meV. Für $\theta = 60^\circ$ wurde für den niedrigsten Pumpfluss von $\Phi = 7 \mu\text{Jcm}^{-2}$ keine signifikante spektrale Antwort beobachtet. Unter Verwendung des phänomenologischen Zwei-Komponenten-Modells, welches an die experimentellen Spektren angepasst wurde, ist es möglich die Renormierung der $1s$ - $2p$ -Resonanzenergie $\hbar\omega_{\text{res}}$ als Funktion des Pumpflusses Φ zu quantifizieren (Abb. 5.11).

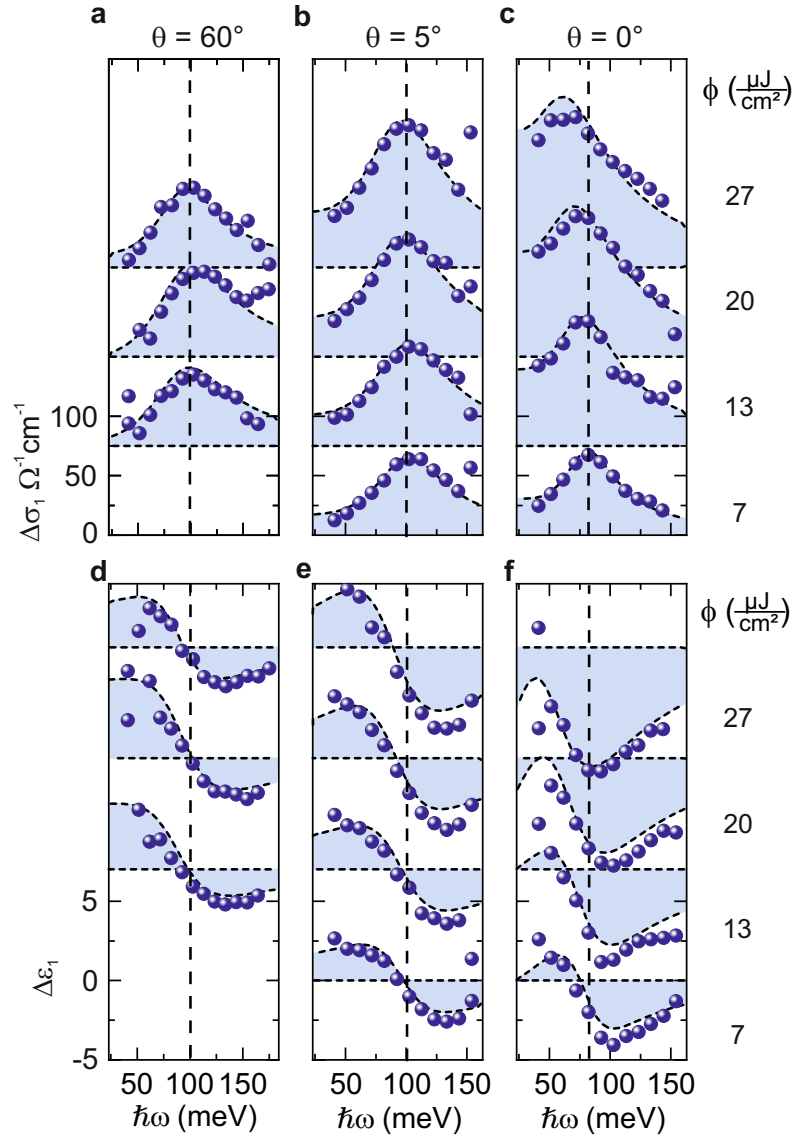


Abbildung C.2. | a-f, Pumpinduzierte Änderung des Realteils der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ (a-c) und der dielektrischen Funktion $\Delta\varepsilon_1$ (d-f) als Funktion des Pumpflusses Φ . Die experimentellen Daten (blaue Kugeln) wurden bei einer Pumpverzögerungszeit von $t_{\text{pp}} = 5,1$ ps nach resonanter optischer Anregung für drei unterschiedliche WSe₂-Bilagen mit einem Stapelwinkel von $\theta = 60^\circ$, $\theta = 5^\circ$ und $\theta = 0^\circ$ bei einer Temperatur von 5 K aufgezeichnet. Die blau schattierten Flächen stellen die Anpassung des phänomenologischen Modells an die experimentellen Daten dar. Für $\theta = 60^\circ$ war es nicht möglich die dielektrische Funktion für $\Phi = 7 \mu\text{Jcm}^{-2}$ zu extrahieren (siehe auch [Mer20]).

Während $\hbar\omega_{\text{res}}$ für die Bilagen mit $\theta = 60^\circ$ und $\theta = 5^\circ$ kaum beeinflusst wird und nahezu unverändert bei einem Wert von ~ 100 meV verweilt, hat Φ für $\theta = 0^\circ$ einen dramatischen Einfluss auf $\hbar\omega_{\text{res}}$. Hier sinkt die $1s$ - $2p$ -Resonanzenergie von 83 meV auf 63 meV, sobald der Pumpfluss von $7 \mu\text{Jcm}^{-2}$ auf $27 \mu\text{Jcm}^{-2}$ erhöht wird. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit dem mikroskopischen Verständnis der winkelabhängigen Hybridisierung exzitonischer Zustände gemäß Kapitel 5.4.

Zusatzinformationen zu Interlagen-Lyman-Polaronen

D.1. Interlagen-Exziton-Phonon-Hybridisierung der WSe₂-3R-BL/Gips-Heterostruktur

Die starke Interlagen-Exziton-Phonon-Kopplung kann durch den effektiven Hamiltonoperator H_{eff} aus Gleichung (6.1) beschrieben werden. Die aus den Transmissionsmessungen (Abb. 6.2e) ermittelten Resonanzenergien der nicht hybridisierten Phononenzustände $E_{\text{ph}}^{\nu_4} = 78$ meV und $E_{\text{ph}}^{\nu_3} = 138$ meV stimmen gut mit Literaturwerten überein [Iis79]. Die Diagonalisierung von H_{eff} liefert die Eigenenergien E_n und die Eigenmoden $|\Psi_n\rangle$ der exzitonischen Lyman-Polaron-Zustände. Um die Exziton-Phonon-Kopplungskonstanten V_1 , V_2 , V_3 und V_4 zu extrahieren, wird das effektive quantenmechanische Modell numerisch an die experimentellen Daten angepasst. Dies erfolgt durch Simulation der pumpinduzierten Änderung der dielektrischen Funktion $\Delta\epsilon(\omega) = \Delta\epsilon_1(\omega) + \frac{\Delta\sigma_1(\omega)}{\epsilon_0\omega}$ entsprechend:

$$\Delta\epsilon(\omega) = \sum_{n=1}^4 \left[\frac{A_n}{\left(\frac{E_n^2}{\hbar^2} - \omega^2 - i\omega\gamma_n\right)} \right] - \frac{A_{\text{fc}}}{\omega^2 - i\omega\gamma_{\text{fc}}}, \quad (\text{D.1})$$

wobei vier Lorentz-Kurven mit der Oszillatorstärke A_n und der Linienbreite γ_n die Lyman-Polaron-Absorptionsbanden repräsentieren. Der letzte Term enthält die Os-

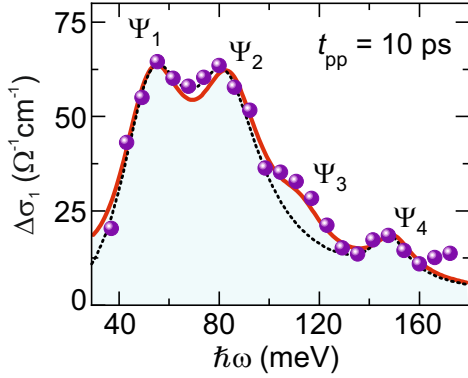


Abbildung D.1 | Pumpinduzierte Änderung des Realteils der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ der 3R-BL/Gips-Heterostruktur für $\Phi = 32 \mu\text{Jcm}^{-2}$ und $T = 260 \text{ K}$. Die experimentellen Daten (blaue Kugeln) zeigen die Absorptionsbanden der Lyman-Polaron-Zustände $|\Psi_n\rangle$ ($n = 1, 2, 3, 4$). Die Anpassung des theoretischen Modells an die Daten (rote Linie) weist unter Vernachlässigung der Kopplung an K-K-Exzitonen eine deutliche Diskrepanz nahe $|\Psi_3\rangle$ auf (gestrichelte Linie) (siehe auch [Mer21]).

zillatorstärke A_{fc} und die Linienbreite γ_{fc} eines schwachen Hintergrunds ungebundener e - h -Paare, welcher typischerweise in TMDC-Heterostrukturen vorzufinden ist [Ste18, Mer19b, Mer20]. Die Größen A_n und γ_n können mithilfe der Projektionsmatrix P bestimmt werden. Diese enthält die Projektionen der jeweiligen Lyman-Polaron-Zustände auf die einzelnen Basisvektoren, dabei gilt:

$$P = \begin{pmatrix} \langle \Psi_1 | X_{2p}^{K-\Lambda} \rangle & \langle \Psi_2 | X_{2p}^{K-\Lambda} \rangle & \langle \Psi_3 | X_{2p}^{K-\Lambda} \rangle & \langle \Psi_4 | X_{2p}^{K-\Lambda} \rangle \\ \langle \Psi_1 | 1\nu_4 \rangle & \langle \Psi_2 | 1\nu_4 \rangle & \langle \Psi_3 | 1\nu_4 \rangle & \langle \Psi_4 | 1\nu_4 \rangle \\ \langle \Psi_1 | X_{2p}^{K-K} \rangle & \langle \Psi_2 | X_{2p}^{K-K} \rangle & \langle \Psi_3 | X_{2p}^{K-K} \rangle & \langle \Psi_4 | X_{2p}^{K-K} \rangle \\ \langle \Psi_1 | 1\nu_3 \rangle & \langle \Psi_2 | 1\nu_3 \rangle & \langle \Psi_3 | 1\nu_3 \rangle & \langle \Psi_4 | 1\nu_3 \rangle \end{pmatrix}. \quad (\text{D.2})$$

Hier wurden die Basisvektoren ($|X_{2p}^{K-\Lambda}, 0\nu_4, X_{1s}^{K-K}, 0\nu_3\rangle$, usw.) der Übersichtlichkeit halber durch ihre angeregten Komponenten ($|X_{2p}^{K-\Lambda}\rangle$, usw.) ausgedrückt. Die Oszillatorstärken und Linienbreiten der Lyman-Polaron-Moden lassen sich nun gemäß $A_n = \sqrt{\sum_{m} P_{n,m} A_m^0{}^2}$ und $\gamma_n = \sqrt{\sum_{m} P_{n,m} \gamma_m^0{}^2}$ berechnen, wobei A_m^0 die Oszillatorstärke und γ_m^0 die Linienbreite der m nicht hybridisierten Basiszustände darstellt.

In der WSe_2 -3R-BL thermalisieren die photogenerierten K-K-Exzitonen innerhalb weniger 100 fs in den K- Λ -Zustand, somit beträgt die Oszillatorstärke der Basiszustände zum Zeitpunkt $t_{pp} = 3 \text{ ps}$ $A^0 = (A_{1s-2p}^{K-\Lambda}, 0, 0, 0)$. Gleichmaßen setzt sich die Linienbreite aus den einzelnen Beiträgen der Basiszustände zusammen $\gamma^0 = (\gamma_{1s-2p}^{K-\Lambda}, \gamma_{\nu_4}, \gamma_{\nu_3}, \gamma_{1s-2p}^{K-K})$, wobei die Linienbreite der Phononmoden $\gamma_{\nu_4} = \gamma_{\nu_3} = 10 \text{ meV}$ in guter Übereinstimmung mit der Transmissionsmessung ist (Abb. 6.2e). Die Lini-

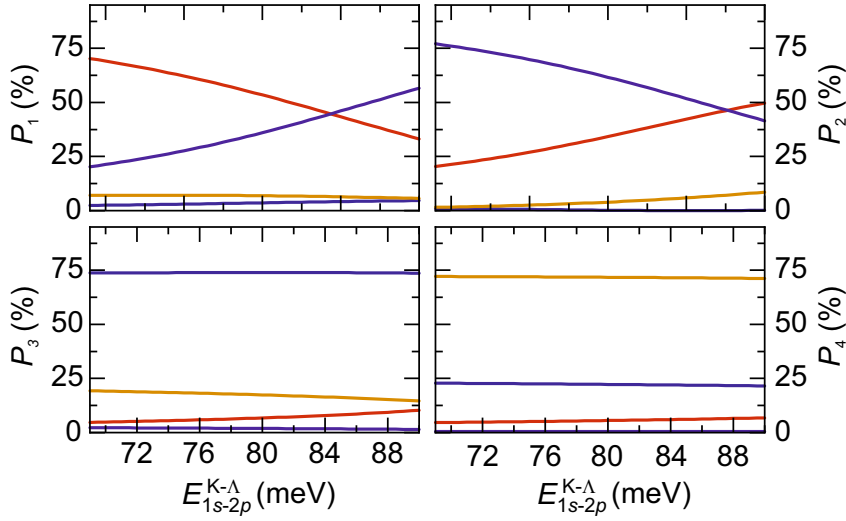


Abbildung D.2. | Projektion P_n der Lyman-Polaron-Zustände $|\Psi_n\rangle$ ($n = 1, 2, 3, 4$) auf die Basiszustände $|X_{2p}^{K-\Lambda}, 0\nu_4, X_{1s}^{K-K}, 0\nu_3\rangle$ (rot), $|X_{1s}^{K-\Lambda}, 0\nu_4, X_{2p}^{K-K}, 0\nu_3\rangle$ (lila), $|X_{1s}^{K-\Lambda}, 1\nu_4, X_{1s}^{K-K}, 0\nu_3\rangle$ (blau) und $|X_{1s}^{K-\Lambda}, 0\nu_4, X_{1s}^{K-K}, 1\nu_3\rangle$ (orange) als Funktion der $1s$ - $2p$ -Resonanzenergie $E_{1s-2p}^{K-\Lambda}$ der K- Λ -Exzitonen (siehe auch [Mer21]).

enbreiten der $1s$ - $2p$ -Übergänge befinden sich in einem Bereich von $\gamma_{1s-2p}^{K-\Lambda}, \gamma_{1s-2p}^{K-K} \in [35, 55]$ meV. Zusätzlich können die nicht hybridisierten exzitonischen Resonanzenergien auf $E_{1s-2p}^{K-\Lambda} \in [65, 85]$ meV und $E_{1s-2p}^{K-K} \in [110, 120]$ meV begrenzt werden [Mer19b, Mer20]. Dementsprechend wird die Anzahl der freien Parameter reduziert und H_{eff} wird einzig mithilfe von $A_{1s-2p}^{K-\Lambda}$ und den Kopplungskonstanten V_n ($n = 1, 2, 3, 4$) parametrisiert. Die Anpassung der dielektrischen Funktion aus Gleichung D.1 an die experimentellen Daten wird durch numerische Optimierung der Eingangsparameter mittels der Methode der kleinsten Quadrate sichergestellt. Ohne weitere Einschränkungen konvergiert der Algorithmus und liefert eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen dem Modell und den experimentellen Daten, welche die komplexe dielektrische Antwortfunktion der Lyman-Polaronen vollständig wiedergibt. Interessanterweise reproduziert das Optimierungsverfahren die Rotverschiebung von $E_{1s-2p}^{K-\Lambda}$ für steigende Anregungsdichten unmittelbar (Abb. 6.4). Darüber hinaus spiegelt das Verhältnis $\frac{V_2}{V_1} \approx \frac{V_4}{V_3} \approx \sqrt{2}$ die relative Oszillatorstärke der nicht hybridisierten Phononmoden $A_{\nu_4} \approx 2A_{\nu_3}$ ($A_{\nu_{3,4}} \sim \mathbf{p}_{\nu_{3,4}}^2$, siehe Abb. 6.2e). Dies legt eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung gemäß $V_n \sim \mathbf{p}_{\nu_{3,4}} \cdot \mathbf{p}_X$ nahe, wobei $\mathbf{p}_{\nu_{3,4}}$ und \mathbf{p}_X das Dipolmoment der $\nu_{3,4}$ -Mode und der $1s$ - $2p$ -Resonanz ist.

Die Stärke der Hybridisierung zwischen dem Lyman-Übergang und den SO_4 -Phononmoden hängt von der Symmetrie letzterer ab. Da das $1s$ - $2p$ -Übergangsdipolmoment strikt innerhalb der TMDC-Ebene liegt, kann die Kopplung an aus der Ebene heraus orientierte Vibrationsmoden, abhängig von der Projektion ihres Dipolmoments auf die TMDC-Ebene, vernachlässigbar klein sein. Im Gegensatz dazu können in der Ebene liegende Phononmoden, wie die ν_3 - und ν_4 -Mode, sehr effizient koppeln. Zudem ist die beobachtete Exziton-Phonon-Kopplung unempfindlich gegenüber einer Rotation des Gipskristalls um die TMDC-Flachennormale, da der energetische Abstand in der Ebene liegender Vibrationsmoden unterschiedlicher Symmetrie klein (~ 5 meV [Iis79]) und das $1s$ - $2p$ -Übergangsdipolmoment innerhalb der TMDC-Ebene isotrop ist. Potenziell verbleibende Energiedifferenzen der relevanten Phononmoden liegen im Bereich von ~ 5 meV und befinden sich damit unterhalb der spektralen Auflösung des Experiments.

Abbildung D.1 vergleicht das theoretische Modell mit den experimentellen Beobachtungen in einer WSe_2 -3R-BL/Gips-Heterostruktur bei einer Pumpverzögerungszeit von $t_{\text{pp}} = 10$ ps und einer Anregungsdichte von $\Phi = 23 \mu\text{Jcm}^{-2}$. Insbesondere erfasst das Modell die Absorptionsbande bei einer Energie von 110 meV, die sich $|\Psi_3\rangle$ zuweisen lässt. Dieser Hybridzustand wird, entsprechend der Projektion P_3 von $|\Psi_3\rangle$ auf die jeweiligen Basiszustände, durch $|X_{1s}^{\text{K}-\Lambda}, 0\nu_4, X_{2p}^{\text{K}-\text{K}}, 0\nu_3\rangle$ dominiert (Abb. D.2). Dieses spektrale Merkmal ist eine direkte Folge der Kopplung der K-K-Exzitonenzustände $|X_{1s}^{\text{K}-\Lambda}, 0\nu_4, X_{2p}^{\text{K}-\text{K}}, 0\nu_3\rangle$ an K- Λ -Exzitonen via der ν_3 - und ν_4 -Phononmode und verschwindet unter Vernachlässigung der relevanten Kopplungskonstanten $V_3 = V_4 = 0$ (Abb. D.1, gestrichelte Linie). Die Projektion P_n der Lyman-Polaron-Zustände $|\Psi_n\rangle$ auf die nicht hybridisierten Basiszustände $|X_{2p}^{\text{K}-\Lambda}, 0\nu_4, X_{1s}^{\text{K}-\text{K}}, 0\nu_3\rangle$, $|X_{1s}^{\text{K}-\Lambda}, 1\nu_4, X_{1s}^{\text{K}-\text{K}}, 0\nu_3\rangle$, $|X_{1s}^{\text{K}-\Lambda}, 0\nu_4, X_{2p}^{\text{K}-\text{K}}, 0\nu_3\rangle$ und $|X_{1s}^{\text{K}-\Lambda}, 0\nu_4, X_{1s}^{\text{K}-\text{K}}, 1\nu_3\rangle$ ist in Abbildung D.2 zusammengefasst und zeigt das charakteristische Antikreuzungsverhalten (P_1, P_2), sowie die Zusammensetzung von $|\Psi_3\rangle$ und $|\Psi_4\rangle$ (P_3, P_4).

D.2. Interlagen-Exziton-Phonon-Hybridisierung der WSe₂/WS₂/Gips-Heterostruktur

In der WSe₂/WS₂/Gips-Heterostruktur werden photogenerierte Intralagenexzitonen durch den ultraschnellen Ladungstransfer an der Grenzfläche der WSe₂- und der WS₂-Monolage innerhalb weniger 100 fs in Interlagenexzitonen umgewandelt [Mer19b]. Die 1s-2p-Resonanz von Inter- (E_{1s-2p}^{inter}) und Intralagenexzitonen (E_{1s-2p}^{intra}) liegt jeweils nahe der intraexzitonischen Resonanz von K- Λ - ($E_{1s-2p}^{\text{K-}\Lambda}$) und K-K-Exzitonen ($E_{1s-2p}^{\text{K-K}}$). Diese Situation ist somit vergleichbar mit der Formation von K- Λ -Exzitonen in einer WSe₂-3R-BL/Gips-Heterostruktur und lässt sich ebenfalls mit Hilfe des effektiven Hamiltonoperators aus Gleichung 6.1 beschreiben. Um die experimentellen Beobachtungen quantitativ zu reproduzieren, wird die Kopplung des 1s-2p-Übergangs von Interlagen- und Intralagenexzitonen an die Phononmoden von Gips berücksichtigt, wobei in Gleichung 6.1 $E_{1s-2p}^{\text{K-}\Lambda}$ und $E_{1s-2p}^{\text{K-K}}$ jeweils durch E_{1s-2p}^{inter} und E_{1s-2p}^{intra} ersetzt werden. Der effektive Hamiltonoperator lautet:

$$H_{\text{eff}} = \begin{pmatrix} E_{1s-2p}^{\text{inter}} & V_1 & 0 & V_2 \\ V_1 & E_{\text{ph}}^{\nu_4} & V_3 & 0 \\ 0 & V_3 & E_{1s-2p}^{\text{intra}} & V_4 \\ V_2 & 0 & V_4 & E_{\text{ph}}^{\nu_3} \end{pmatrix}. \quad (\text{D.3})$$

Durch numerische Anpassung von H_{eff} an die experimentellen Daten (Abb. D.3, rote Linie) können erneut die Interlagen-Exziton-Phonon-Kopplungskonstanten extrahiert werden. Die Daten können jedoch im Gegensatz zur WSe₂-3R-BL/Gips-Heterostruktur nur unzureichend für $V_3 = V_1$, $V_4 = V_2$ (Abb. D.3, schwarze Linie) reproduziert werden. Ein deutlich besseres Ergebnis liefern die Kopplungskonstanten $0.7V_1 = V_3 = 16 \pm 2$ meV und $0.7V_2 = V_4 = 25 \pm 2$ meV. Die direkte Kopplung zwischen X^{intra} und den benachbarten Phononmoden nimmt folglich um 30% ab. Bei gegebener Dicke einer WSe₂/WS₂-Monolage von $d_{\text{ML}} = \sim 7$ Å sind Intralagenexzitonen im Mittel etwa 3,5 Å weiter von der Gipsschicht entfernt als K-K-Exzitonen (Abb. 6.7a). Unter Annahme einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist eine deutliche Abnahme der Kopplungsstärke gemäß $V \sim \frac{1}{d^3}$ mit steigendem Exziton-Phonon-Abstand $d_{\text{X-ph}}$ zu erwarten. Betrachtet man in erster Näherung die Wechselwirkung mit der

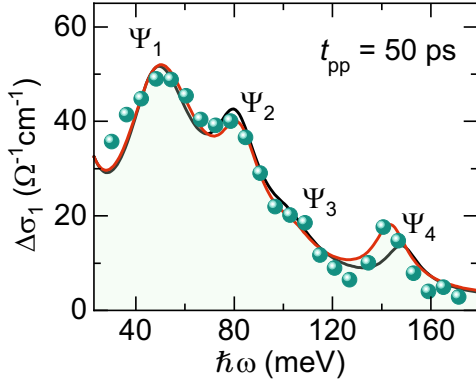


Abbildung D.3 | Pumpinduzierte Änderung des Realteils der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ der WSe₂/WS₂/Gips-Heterostruktur für $\Phi = 27 \text{ } \mu\text{Jcm}^{-2}$ und $T = 230 \text{ K}$. Die experimentellen Daten (grüne Kugeln) zeigen vier Absorptionsbanden, die den Lyman-Polaron-Zuständen $|\Psi_n\rangle$ ($n = 1, 2, 3, 4$) entsprechen. Die durchgezogenen Linien stellen die Anpassung des theoretischen Modells an die Daten für $V_3 = 0.7V_1$, $V_4 = 0.7V_2$ (rot) und $V_3 = V_1$, $V_4 = V_2$ (schwarz) dar (siehe auch [Mer21]).

ersten benachbarten Gips-Monolage mit einer Dicke von $d_{\text{gypsum}} = 15 \text{ } \text{\AA}$ beträgt der effektive Abstand von Exzitonen und Phononen im Fall der WSe₂-3R-BL/Gips-Heterostruktur $d_{\text{X-ph}}^{\text{K-K}} = d_{\text{ML}} + d_{\text{gypsum}} = 22 \text{ } \text{\AA}$ und im Fall der WSe₂/WS₂/Gips-Heterostruktur $d_{\text{X-ph}}^{\text{intra}} = d_{\text{ML}} + d_{\text{gypsum}} + \frac{d_{\text{ML}}}{2} = 25,5 \text{ } \text{\AA}$, woraus ein Verhältnis von $\frac{V^{\text{K-K}}}{V^{\text{intra}}} \sim \frac{d_{\text{X-ph}}^{\text{K-K}}}{d_{\text{X-ph}}^{\text{intra}}} = 0.65$ resultiert. Diese simple Abschätzung spiegelt das Ergebnis des theoretischen Modells wider. Um den eigentlichen mikroskopischen Kopplungsmechanismus und die Hybridisierung der zugrundeliegenden Wellenfunktionen zu verstehen, sind jedoch weit komplexere Methoden notwendig, die über diese Studie hinausgehen.

Publikationen

Veröffentlichungen in Peer-Review-Journalen

- Philipp Merkl, Chaw-Keong Yong, Marlene Liebich, Isabella Hofmeister, Gunnar Berghäuser, Ermin Malic, and Rupert Huber, *Proximity control of inter-layer exciton-phonon hybridization in van der Waals heterostructures*, Nature Communications **12**, 1719 (2021).
- Philipp Merkl, Fabian Mooshammer, Samuel Brem, Anna Girnghuber, Kai-Qiang Lin, Leonard Weigl, Chaw-Keong Yong, Marlene Liebich, Roland Gilen, Janina Maultzsch, John M. Lupton, Ermin Malic, and Rupert Huber, *Twist-tailoring Coulomb correlations in van der Waals homobilayers*, Nature Communications **11**, 2167 (2020).
- Philipp Merkl, Matthias Knorr, Christian Meineke, Lukas Kastner, Dominik Peller, and Rupert Huber, *Multibranch pulse synthesis and electro-optic detection of subcycle multi-terahertz electric fields*, Optics Letters **44**, 5521–5524 (2019).
- Philipp Merkl, Fabian Mooshammer, Philipp Steinleitner, Anna Girnghuber, Kai-Qiang Lin, Philipp Nagler, Johannes Holler, Christian Schüller, John M. Lupton, Tobias Korn, Simon Ovesen, Samuel Brem, Ermin Malic, and Rupert Huber, *Ultrafast transition between exciton phases in van der Waals heterostructures*, Nature Materials **18**, 691–696 (2019).

- Matthias Knorr, Philipp Steinleitner, Juergen Raab, Imke Gronwald, Philipp Merkl, Christoph Lange, and Rupert Huber, *Ultrabroadband etalon-free detection of infrared transients by van-der-Waals contacted sub-10- μ m GaSe detectors*, Optics Express **26**, 263–267 (2018).
- Gunnar Berghäuser, Philipp Steinleitner, Philipp Merkl, Rupert Huber, Andreas Knorr, and Ermin Malic, *Mapping of the dark exciton landscape in transition metal dichalcogenides*, Physical Review B **98**, 020301(R) (2018).
- Philipp Steinleitner, Philipp Merkl, Alexander Graf, Philipp Nagler, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Jonas Zipfel, Christian Schüller, Tobias Korn, Alexey Chernikov, Samuel Brem, Malte Selig, Gunnar Berghäuser, Ermin Malic, and Rupert Huber, *Dielectric Engineering of Electronic Correlations in a van der Waals Heterostructure*, Nano Letters **18**, 1402–1409 (2018).
- Matthias Knorr, Juergen Raab, Maximilian Tauer, Philipp Merkl, Dominik Peller, Emanuel Wittman, Eberhard Riedle, Lange Christoph, and Rupert Huber, *Phase-locked multi-terahertz electric fields exceeding 13 MV/cm at a 190 kHz repetition rate*, Optics Letters **42**, 10–13 (2017).
- Philipp Steinleitner, Philipp Merkl, Philipp Nagler, Joshua Mornhinweg, Christian Schüller, Tobias Korn, Alexey Chernikov, and Rupert Huber, *Direct Observation of Ultrafast Exciton Formation in a Monolayer of WSe₂*, Nano Letters **17**, 1455–1460 (2017).

Konferenzenvorträge

- Philipp Merkl, Fabian Mooshammer, Simon Ovesen, Samuel Brem, Anna Gringhuber, Kai-Qiang Lin, Chaw-Keong Yong, Christian Schüller, John M. Lupton, Ermin Malic and Rupert Huber, *Ultrafast transition between exciton phases in van der Waals bilayers*, International Conference on Nonlinear Optics and Excitation Kinetics in Semiconductors, NOEKS15 2020, Münster, Deutschland.
- Philipp Merkl, Fabian Mooshammer, Samuel Brem, Anna Gringhuber, Kai-Qiang Lin, Chaw-Keong Yong, Roland Gillen, Janina Maultsch, John M. Lupton, Ermin Malic and Rupert Huber, *Tailoring Coulomb correlations in WSe₂ homobilayers via interlayer twist*, Graphen 2020, Grenoble, Frankreich.

-
- Philipp Merkl, Philipp Steinleitner, Fabian Mooshammer, Kai-Qiang Lin, Philipp Nagler, Johannes Holler, Christian Schüller, John M. Lupton, Tobias Korn, Simon Ovesen, Samuel Brem, Ermin Malic and Rupert Huber, *Ultrafast transition between intra- and interlayer excitonic phases*, Photoinduced Phase Transitions and Cooperative Phenomena, PIPT7 2020, Santa Fe, USA.
 - Philipp Merkl, Fabian Mooshammer, Simon Ovesen, Samuel Brem, Anna Girnguber, Philipp Steinleitner, Philipp Nagler, Kai-Qiang Lin, Chaw-Keong Yong, Christian Schüller, John M. Lupton, Ermin Malic and Rupert Huber, *Internal structure and ultrafast dynamics of spatially indirect excitons in van der Waals bilayers*, Winter School on Ultrafast Processes in Condensed Matter, WUPCOM 2020, Reit im Winkel, Deutschland.
 - Philipp Merkl, Philipp Steinleitner, Fabian Mooshammer, Kai-Qiang Lin, Philipp Nagler, Johannes Holler, Christian Schüller, John M. Lupton, Tobias Korn, Simon Ovesen, Samuel Brem, Ermin Malic and Rupert Huber, *Internal structure and ultrafast dynamics of interlayer excitons in van der Waals hetero-bilayers*, International Conference on Physics of 2D Crystals, ICP2DC4 2019, Hangzhou, China.
 - Philipp Steinleitner, Philipp Merkl, Philipp Nagler, Christian Schüller, Tobias Korn, Samuel Brem, Malte Selig, Gunnar Berghäuser, Ermin Malic and Rupert Huber, *Internal structure and ultrafast dynamics of tailored excitons in van der Waals heterostructures*, Conference on Lasers and Electro-Optics, CLEO 2019, San Jose, USA.
 - Philipp Merkl, Philipp Steinleitner, Fabian Mooshammer, Kai-Qiang Lin, Philipp Nagler, Johannes Holler, Christian Schüller, John M. Lupton, Tobias Korn, Simon Ovesen, Samuel Brem, Ermin Malic and Rupert Huber, *Internal structure and ultrafast dynamics of interlayer excitons in van der Waals heterostructures*, DPG Tagung 2019, Regensburg, Deutschland.

Literaturverzeichnis

- [Aki19] D. Akinwande, C. Huyghebaert, C.-H. Wang, M.-I. Serna, S. Goossens, L.-J. Li, H.-S. Wong, and F. Koppens, *Graphene and two-dimensional materials for silicon technology*, Nature **573**, 507–518 (2019).
- [Ale19] E. M. Alexeev, D. A. Ruiz-tijerina, M. Danovich, M. J. Hamer, D. J. Terry, P. K. Nayak, S. Ahn, S. Pak, J. Lee, J. I. Sohn, M. R. Molas, M. Koperski, K. Watanabe, H. S. Shin, V. I. Falko, and A. I. Tartakovskii, *Resonantly hybridized excitons in moiré superlattices in van der Waals heterostructures*, Nature **567**, 81–86 (2019).
- [All10] M. J. Allen, V. C. Tung, and R. B. Kaner, *Honeycomb carbon: A review of graphene*, Chemical Reviews **110**, 132–145 (2010).
- [Aro17] A. Arora, M. Drüppel, R. Schmidt, T. Deilmann, R. Schneider, M. R. Molas, P. Marauhn, S. Michaelis De Vasconcellos, M. Potemski, M. Rohlfing, and R. Bratschitsch, *Interlayer excitons in a bulk van der Waals semiconductor*, Nature Communications **8**, 639 (2017).
- [Bac18] P. Back, S. Zeytinoglu, A. Ijaz, M. Kroner, and A. Imamoğlu, *Realization of an Electrically Tunable Narrow-Bandwidth Atomically Thin Mirror Using Monolayer MoSe₂*, Physical Review Letters **120**, 1–5 (2018).
- [Bar17] M. Baranowski, A. Surrente, L. Klopotoski, J. M. Urban, N. Zhang, D. K. Maude, K. Wiwatowski, S. Mackowski, Y. C. Kung, D. Dumcenco, A. Kis, and P. Plochocka, *Probing the Interlayer Exciton Physics in*

- a MoS₂/MoSe₂/MoS₂ van der Waals Heterostructure*, Nano Letters **17**, 6360–6365 (2017).
- [Bar18] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Theory of super conductivity*, Theory of Superconductivity **108**, 1175(332) (2018).
- [Bed86] J. G. Bednorz, M. Takashige, and K. A. Müller, *Possible High T_c Superconductivity in Ba-La-Cu-O System*, Z. Phys. B - Condensed Matter **64**, 189–193 (1986).
- [Ber13] T. C. Berkelbach, M. S. Hybertsen, and D. R. Reichman, *Theory of neutral and charged excitons in monolayer transition metal dichalcogenides*, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics **88**, 1–6 (2013).
- [Ber16] R. Bertoni, C. W. Nicholson, L. Waldecker, H. Hübener, C. Monney, U. De Giovannini, M. Puppini, M. Hoesch, E. Springate, R. T. Chapman, C. Cacho, M. Wolf, A. Rubio, and R. Ernstorfer, *Generation and Evolution of Spin-, Valley-, and Layer-Polarized Excited Carriers in Inversion-Symmetric WSe₂*, Physical Review Letters **117**, 277201 (2016).
- [Ber18] G. Berghäuser, P. Steinleitner, P. Merkl, R. Huber, A. Knorr, and E. Malic, *Mapping of the dark exciton landscape in transition metal dichalcogenides*, Physical Review B **98**, 020301(R) (2018).
- [Bon10] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, and A. C. Ferrari, *Graphene photonics and optoelectronics*, Nature Photonics **4**, 611–622 (2010).
- [Boy08] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, third edit ed., Academic Press, Orlando, 2008.
- [Bre18] S. Brem, M. Selig, G. Berghaeuser, and E. Malic, *Exciton Relaxation Cascade in two-dimensional Transition Metal Dichalcogenides*, Scientific Reports **8**, 1–8 (2018).
- [Bre20] S. Brem, A. Ekman, D. Christiansen, F. Katsch, M. Selig, C. Robert, X. Marie, B. Urbaszek, A. Knorr, and E. Malic, *Phonon-Assisted Photoluminescence from Indirect Excitons in Monolayers of Transition-Metal Dichalcogenides*, Nano Letters **20**, 2849–2856 (2020).

- [But04] L. V. Butov, *Condensation and pattern formation in cold exciton gases in coupled quantum wells*, Journal of Physics Condensed Matter **16**, R1577 (2004).
- [But19] T. P. Butler, D. Gerz, C. Hofer, J. Xu, C. Gaida, T. Heuermann, M. Gebhardt, L. Vamos, W. Schweinberger, J. A. Gessner, T. Siefke, M. Heusinger, U. Zeitner, A. Apolonski, N. Karpowicz, J. Limpert, F. Krausz, and I. Puppeza, *Watt-scale 50-MHz source of single-cycle waveform-stable pulses in the molecular fingerprint region*, Optics Letters **44**, 1730 (2019).
- [Cao18a] Y. Cao, V. Fatemi, A. Demir, S. Fang, S. L. Tomarken, J. Y. Luo, J. D. Sanchez-Yamagishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, R. C. Ashoori, and P. Jarillo-Herrero, *Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices*, Nature **556**, 80–84 (2018).
- [Cao18b] Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, and P. Jarillo-Herrero, *Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices*, Nature **556**, 43–50 (2018).
- [CG14] A. Castellanos-Gomez, M. Buscema, and R. Molenaar, *Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping*, 2D Materials **1**, 011002 (2014).
- [Che14] A. Chernikov, T. C. Berkelbach, H. M. Hill, A. Rigosi, Y. Li, O. B. Aslan, D. R. Reichman, M. S. Hybertsen, and T. F. Heinz, *Exciton binding energy and nonhydrogenic Rydberg series in monolayer WS_2* , Physical Review Letters **113**, 1–5 (2014).
- [Che16] H. Chen, Xi. Wen, J. Zhang, Ti. Wu, Y. Gong, X. Zhang, J. Yuan, C. Yi, J. Lou, P. M. Ajayan, W. Zhuang, G. Zhang, and J. Zheng, *Ultrafast formation of interlayer hot excitons in atomically thin MoS_2/WS_2 heterostructures*, Nature Communications **7**, 1–8 (2016).
- [Coc13] T. L. Cocker, V. Jelic, M. Gupta, S. J. Molesky, J. A. J. Burgess, G. De Los Reyes, L. V. Titova, Y. Y. Tsui, M. R. Freeman, and F. A. Hegmann, *An ultrafast terahertz scanning tunnelling microscope*, Nature Photonics **7**, 620–625 (2013).

- [Coc16] T. L. Cocker, D. Peller, P. Yu, J. Repp, and R. Huber, *Tracking the ultrafast motion of a single molecule by femtosecond orbital imaging*, Nature **539**, 263–267 (2016).
- [Cun17] P. D. Cunningham, A. T. Hanbicki, K. M. McCreary, and B. T. Jonker, *Photoinduced Bandgap Renormalization and Exciton Binding Energy Reduction in WS_2* , ACS Nano **11**, 12601–12608 (2017).
- [Da 17] F. H. Da Jornada, D. Y. Qiu, and S. G. Louie, *Nonuniform sampling schemes of the Brillouin zone for many-electron perturbation-theory calculations in reduced dimensionality*, Physical Review B **95**, 035109 (2017).
- [Dei19] T. Deilmann and K. Sommer Thygesen, *Finite-momentum exciton landscape in mono- and bilayer transition metal dichalcogenides*, 2D Materials **6**, 035003 (2019).
- [Des12] J. Deslippe, G. Samsonidze, D. A. Strubbe, M. Jain, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *BerkeleyGW: A massively parallel computer package for the calculation of the quasiparticle and optical properties of materials and nanostructures*, Computer Physics Communications **183**, 1269–1289 (2012).
- [Dev09] J. T. Devreese and A. S. Alexandrov, *Fröhlich polaron and bipolaron: Recent developments*, Reports on Progress in Physics **72**, 066501 (2009).
- [Eis04] J. P. Eisenstein and A. H. MacDonald, *Bose-Einstein condensation of excitons in bilayer electron systems*, Nature **432**, 691–694 (2004).
- [Eis14] M. Eisele, T. L. Cocker, M. A. Huber, M. Plankl, L. Viti, D. Ercolani, L. Sorba, M. S. Vitiello, and R. Huber, *Ultrafast multi-terahertz nano-spectroscopy with sub-cycle temporal resolution*, Nature Photonics **8**, 841–845 (2014).
- [Fey60] R. P. Feynman, *There’s Plenty of Room At the bottom*, 1960, pp. 22–36.
- [Fis17] M. P. Fischer, J. Buehler, G. Fitzky, T. Kurihara, S. Eggert, A. Leitenstorfer, and D. Brida, *Coherent field transients below 15 THz from phase-matched difference frequency generation in 4H-SiC*, Optics Letters **42**, 2687–2690 (2017).

- [Fog14] M. M. Fogler, L. V. Butov, and K. S. Novoselov, *High-temperature superfluidity with indirect excitons in van der Waals heterostructures*, Nature Communications **5**, 1–5 (2014).
- [For84] R. L. Fork, O. E. Martinez, and J. P. Gordon, *Negative dispersion using pairs of prisms*, Optics Letters **9**, 150–152 (1984).
- [Frö54] H. Fröhlich, *Electrons in lattice fields*, Advances in Physics **3**, 325–361 (1954).
- [Gaa07] P. Gaal, W. Kuehn, K. Reimann, M. Woerner, T. Elsaesser, and R. Hey, *Internal motions of a quasiparticle governing its ultrafast nonlinear response*, Nature **450**, 1210–1213 (2007).
- [Gal99] G. Gallot and D. Grischkowsky, *Electro-optic detection of terahertz radiation*, Journal of the Optical Society of America B **16**, 1204 (1999).
- [Ge15] J. F. Ge, Z. L. Liu, C. Liu, C. L. Gao, D. Qian, Q. K. Xue, Y. Liu, and J. F. Jia, *Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped SrTiO₃*, Nature Materials **14**, 285–289 (2015).
- [Gei66] R. Geick, C. H. Perry, and G. Rupprecht, *Normal Modes in Hexagonal Boron Nitride*, Physical Review **146**, 543–547 (1966).
- [Gei07] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *The rise of graphene*, Nature Materials **6**, 183–191 (2007).
- [Gei13] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, *Van der Waals heterostructures*, Nature **499**, 419–425 (2013).
- [Ger19] I. C. Gerber, E. Courtade, S. Shree, C. Robert, T. Taniguchi, K. Watanabe, A. Balocchi, P. Renucci, D. Lagarde, X. Marie, and B. Urbaszek, *Interlayer excitons in bilayer MoS₂ with strong oscillator strength up to room temperature*, Physical Review B **99**, 035443 (2019).
- [Gho19] A. Ghosh, A. Sharma, A. I. Chizhik, S. Isbaner, D. Ruhlandt, R. Tsukanov, I. Gregor, N. Karedla, and J. Enderlein, *Graphene-based metal-induced*

- energy transfer for sub-nanometre optical localization*, Nature Photonics **13**, 860–865 (2019).
- [Gia09] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. De Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzaarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, *QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials*, Journal of Physics Condensed Matter **21**, 395502 (2009).
- [Gib96] G. N. Gibson, R. Klank, and F. Gibson, *Electro-optically cavity-dumped ultrashort-pulse Ti : sapphire oscillator*, Optics Letters **21**, 1055–1057 (1996).
- [Gil18] R. Gillen and J. Maultzsch, *Interlayer excitons in MoSe₂/WSe₂ heterostructures from first principles*, Physical Review B **97**, 1–7 (2018).
- [Gla17] M. M. Glazov, L. E. Golub, G. Wang, X. Marie, T. Amand, and B. Urbaszek, *Intrinsic exciton-state mixing and nonlinear optical properties in transition metal dichalcogenide monolayers*, Physical Review B **95**, 035311 (2017).
- [Gon14] Y. Gong, J. Lin, X. Wang, G. Shi, S. Lei, Z. Lin, X. Zou, G. Ye, R. Vajtai, B. I. Yakobson, H. Terrones, M. Terrones, B. K. Tay, J. Lou, S. T. Pantelides, Z. Liu, W. Zhou, and P. M. Ajayan, *Vertical and in-plane heterostructures from WS₂/MoS₂ monolayers*, Nature Materials **13**, 1135–1142 (2014).
- [Gor19] M. Goryca, J. Li, A. V. Stier, T. Taniguchi, K. Watanabe, E. Courtade, S. Shree, C. Robert, B. Urbaszek, X. Marie, and S. A. Crooker, *Revealing exciton masses and dielectric properties of monolayer semiconductors with high magnetic fields*, Nature Communications **10**, 1–12 (2019).

- [Gri11] S. Grimme, S. Ehrlich, and L. Goerigk, *Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory*, Journal of computational chemistry **32**, 1456–1465 (2011).
- [Ham99] S. Hameau, Y. Guldner, O. Verzelen, R. Ferreira, G. Bastard, J. Zeman, A. Lemaître, and J. M. Gérard, *Strong electron-phonon coupling regime in quantum dots: Evidence for everlasting resonant polarons*, Physical Review Letters **83**, 4152(4) (1999).
- [Har12] T. N. Harrison, *Experimental VNIR reflectance spectroscopy of gypsum dehydration: Investigating the gypsum to bassanite transition*, American Mineralogist **97**, 598–609 (2012).
- [Hau04] H. Haug and S. W. Koch, *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors*, fourth ed. ed., World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., New York, 2004.
- [He14] J. He, K. Hummer, and C. Franchini, *Stacking effects on the electronic and optical properties of bilayer transition metal dichalcogenides MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 , and WSe_2* , Physical Review B **89**, 075409 (2014).
- [Her12] G. Herink, D. R. Solli, M. Gulde, and C. Ropers, *Field-driven photoemission from nanostructures quenches the quiver motion*, Nature **483**, 190–193 (2012).
- [Hig12] A. A. High, J. R. Leonard, A. T. Hammack, M. M. Fogler, L. V. Butov, A. V. Kavokin, K. L. Campman, and A. C. Gossard, *Spontaneous coherence in a cold exciton gas*, Nature **483**, 584–588 (2012).
- [Hoh15] M. Hohenleutner, F. Langer, O. Schubert, M. Knorr, U. Huttner, S. W. Koch, M. Kira, and R. Huber, *Real-time observation of interfering crystal electrons in high-harmonic generation*, Nature **523**, 572–575 (2015).
- [Hol59] T. Holstein, *Studies of Polaron Motion Part II. The Small Polaron*, Annals of Physics **8**, 343–389 (1959).

- [Hon14] X. Hong, J. Kim, S. F. Shi, Y. Zhang, C. Jin, Y. Sun, S. Tongay, J. Wu, Y. Zhang, and F. Wang, *Ultrafast charge transfer in atomically thin MoS_2/WS_2 heterostructures*, Nature Nanotechnology **9**, 682–686 (2014).
- [Hor18] J. Horng, T. Stroucken, L. Zhang, E. Y. Paik, H. Deng, and S. W. Koch, *Observation of interlayer excitons in MoSe_2 single crystals*, Physical Review B **97**, 241404(R) (2018).
- [Hsu19] W. Ti. Hsu, B. H. Lin, L. S. Lu, M. H. Lee, M. W. Chu, L. J. Li, W. Yao, W. H. Chang, and C. K. Shih, *Tailoring excitonic states of van der Waals bilayers through stacking configuration, band alignment, and valley spin*, Science Advances **5**, 1–7 (2019).
- [Hub01] R. Huber, F. Tauser, A. Brodschelm, M. Bichler, G. Abstreiter, and A. Leitenstorfer, *How many-particle interactions develop after ultrafast excitation of an electron-hole plasma*, Nature **414**, 286–289 (2001).
- [Hub06] R. Huber, B. A. Schmid, Y. R. Shen, D. S. Chemla, and R. A. Kaindl, *Stimulated terahertz emission from intraexcitonic transitions in Cu_2O* , Physical Review Letters **96**, 1–4 (2006).
- [Hun13] B. Hunt, J. D. Sanchez-Yamagishi, A. F. Young, M. Yankowitz, B. J. Leroy, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Moon, M. Koshino, P. Jarillo-Herrero, and R. C. Ashoori, *Massive Dirac Fermions and Hofstadter Butterfly in a van der Waals Heterostructure*, Science **340**, 1427–1431 (2013).
- [IB06] S. Ismail-Beigi, *Truncation of periodic image interactions for confined systems*, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics **73**, 233103 (2006).
- [Ihn10] T. Ihn, *Semiconductor nanostructures*, first edit ed., Oxford University Press, New York, 2010.
- [Iis79] K. Iishi, *Phononspectroscopy and lattice dynamical calculations of anhydrite and gypsum*, Physics and Chemistry of Minerals **4**, 341–359 (1979).

- [Ino97] T. Inoshita and H. Sakaki, *Density of states and phonon-induced relaxation of electrons in semiconductor quantum dots*, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics **56**, R4355(4) (1997).
- [Jep11] P. U. Jepsen, D. G. Cooke, and M. Koch, *Terahertz spectroscopy and imaging – Modern techniques and applications*, Laser Photonics Reviews **166**, 124–166 (2011).
- [Jia14] T. Jiang, H. Liu, D. Huang, S. Zhang, Y. Li, and X. Gong, *Valley and band structure engineering of folded MoS₂ bilayers*, Nature Nanotechnology **9**, 825–829 (2014).
- [Jin17] C. Jin, J. Kim, J. Suh, Z. Shi, B. Chen, X. Fan, M. Kam, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Tongay, A. Zettl, J. Wu, and F. Wang, *Interlayer electron-phonon coupling in WSe₂/hBN heterostructures*, Nature Physics **13**, 127–131 (2017).
- [Jin18a] C. Jin, J. Kim, M. Iqbal Bakti Utama, E. C. Regan, H. Kleemann, H. Cai, Y. Shen, M.J. Shinner, A. Sengupta, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Tongay, A. Zettl, and F. Wang, *Imaging of pure spin-valley diffusion current in WS₂-WSe₂ heterostructures*, Science **360**, 893–896 (2018).
- [Jin18b] C. Jin, E. Y. Ma, O. Karni, E. C. Regan, F. Wang, and T. F. Heinz, *Ultrafast dynamics in van der Waals heterostructures*, Nature Nanotechnology **13**, 994–1003 (2018).
- [Jin19a] C. Jin, E. C. Regan, D. Wang, M. I. B. Utama, C. Yang, J. Cain, Y. Qin, Y. Shen, Z. Zheng, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Tongay, A. Zettl, and F. Wang, *Identification of spin, valley and moiré quasi-angular momentum of interlayer excitons*, Nature Physics **15**, 1140–1144 (2019).
- [Jin19b] C. Jin, E. C. Regan, A. Yan, M. I. B. Utama, D. Wang, S. Zhao, Y. Qin, S. Yang, Z. Zheng, S. Shi, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Tongay, A. Zettl, and F. Wang, *Observation of moiré excitons in WSe₂/WS₂ heterostructure superlattices*, Nature **567**, 76–80 (2019).

- [Ju17] L. Ju, L. Wang, T. Cao, T. Taniguchi, K. Watanabe, F. Wang, and P. L. Mceuen, *Tunable excitons in bilayer graphene*, Science **910**, 907–910 (2017).
- [Jun10] F. Junginger, A. Sell, O. Schubert, B. Mayer, D. Brida, M. Marangoni, G. Cerullo, A. Leitenstorfer, and R. Huber, *Single-cycle multiterahertz transients with peak fields above 10 MV/cm*, Optics Letters **35**, 2645–2647 (2010).
- [Kai03] R. A. Kaindl, M. A. Carnahan, D. Hägele, R. Lövenich, and D. S. Chemla, *Ultrafast terahertz probes of transient conducting and insulating phases in an electron–hole gas*, Nature **423**, 734–738 (2003).
- [Kai09] R. A. Kaindl, D. Hägele, M. A. Carnahan, and D. S. Chemla, *Transient terahertz spectroscopy of excitons and unbound carriers in quasi-two-dimensional electron-hole gases*, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics **79**, 1–13 (2009).
- [Kan20] S. Kang, K. Kim, B. H. Kim, J. Kim, K. I. Sim, J. Lee, S. Lee, K. Park, S. Yun, T. Kim, A. Nag, A. Walters, M. Garcia-Fernandez, J. Li, L. Chapon, K. Zhou, Y. Son, J. H. Kim, H. Cheong, and J. Park, *Coherent many-body exciton in van der Waals antiferromagnet NiPS_3* , Nature **583**, 785–789 (2020).
- [Kas06] J. Kasprzak, M. Richard, S. Kundermann, A. Baas, P. Jeambrun, J. M.J. Keeling, F. M. Marchetti, M. H. Szymńska, R. André, J. L. Staehli, V. Savona, P. B. Littlewood, B. Deveaud, and Le Si Dang, *Bose-Einstein condensation of exciton polaritons*, Nature **443**, 409–414 (2006).
- [Kat02] C. C. Katsidis and D. I. Siapkas, *General transfer-matrix method for optical multilayer systems with coherent, partially coherent, and incoherent interference*, Applied Optics **41**, 3978–3987 (2002).
- [Kat18] F. Katsch, M. Selig, A. Carmele, and A. Knorr, *Theory of Exciton–Exciton Interactions in Monolayer Transition Metal Dichalcogenides*, Physica Status Solidi (B) Basic Research **255**, 1800185 (2018).

- [Ker19] A. Kerelsky, L. J. McGilly, D. M. Kennes, L. Xian, M. Yankowitz, S. Chen, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. Hone, C. Dean, A. Rubio, and A. N. Pasupathy, *Maximized electron interactions at the magic angle in twisted bilayer graphene*, Nature **572**, 95–100 (2019).
- [Kla10] J. Klaers, J. Schmitt, F. Vewinger, and M. Weitz, *Bose-Einstein condensation of photons in an optical microcavity*, Nature **468**, 545–548 (2010).
- [Kno17] M. Knorr, J. Raab, M. Tauer, P. Merkl, D. Peller, E. Wittman, E. Riedle, L. Christoph, and R. Huber, *Phase-locked multi-terahertz electric fields exceeding 13 MV/cm at a 190 kHz repetition rate*, Optics Letters **42**, 10–13 (2017).
- [Kno18] M. Knorr, P. Steinleitner, J. Raab, I. Gronwald, P. Merkl, C. Lange, and R. Huber, *Ultrabroadband etalon-free detection of infrared transients by van-der-Waals contacted sub-10- μ m GaSe detectors*, Optics Express **26**, 263–267 (2018).
- [Kog72] H. W. Kogelnik, E. P. Ippen, A. Dienes, and C. V. Shank, *Astigmatically Compensated Cavities for CW Dye Lasers*, IEEE Journal of Quantum Electronics **8**, 373–379 (1972).
- [Koh57] W. Kohn, *Solid State Physics*, first edit ed., Academic Press, New York, 1957.
- [Kor15] A. Kormányos, G. Burkard, M. Gmitra, J. Fabian, and V. Zólyomi, *$K \cdot p$ theory for two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors*, 2D Materials **2**, 22001 (2015).
- [Kor18] A. Kormányos, V. Zólyomi, V. I. Fal’ko, and G. Burkard, *Tunable Berry curvature and valley and spin Hall effect in bilayer MoS₂*, Physical Review B **98**, 035408 (2018).
- [Kro17] P. Krogen, H. Suchowski, H. Liang, N. Flemens, K. Hong, F. X. Kärtner, and J. Moses, *Generation and multi-octave shaping of mid-infrared intense single-cycle pulses*, Nature Photonics **11**, 222–226 (2017).

- [Kun18] J. Kunstmann, F. Mooshammer, P. Nagler, A. Chaves, F. Stein, N. Paradiso, G. Plechinger, C. Strunk, C. Schüller, G. Seifert, D. R. Reichman, and T. Korn, *Momentum-space indirect interlayer excitons in transition-metal dichalcogenide van der Waals heterostructures*, Nature Physics **14**, 801–805 (2018).
- [Lan16] F. Langer, M. Hohenleutner, C. P. Schmid, C. Poellmann, P. Nagler, T. Korn, C. Schüller, M. S. Sherwin, U. Huttner, J. T. Steiner, S. W. Koch, M. Kira, and R. Huber, *Lightwave-driven quasiparticle collisions on a sub-cycle timescale*, Nature **533**, 225–229 (2016).
- [Lat18] A. Laturia, M. L. Van de Put, and W. G. Vandenberghe, *Dielectric properties of hexagonal boron nitride and transition metal dichalcogenides: from monolayer to bulk*, npj 2D Materials and Applications **2**, 6 (2018).
- [Leb09] S. Lebègue and O. Eriksson, *Electronic structure of two-dimensional crystals from ab initio theory*, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics **79**, 4–7 (2009).
- [Lee14] J. J. Lee, F. T. Schmitt, R. G. Moore, S. Johnston, Y. T. Cui, W. Li, M. Yi, Z. K. Liu, M. Hashimoto, Y. Zhang, D. H. Lu, T. P. Devereaux, D. H. Lee, and Z. X. Shen, *Interfacial mode coupling as the origin of the enhancement of T_c in FeSe films on SrTiO₃*, Nature **515**, 245–248 (2014).
- [Li13] Y. Li, Y. Rao, K. F. Mak, Y. You, S. Wang, C. R. Dean, and T. F. Heinz, *Probing symmetry properties of few-layer MoS₂ and h-BN by optical second-harmonic generation*, Nano Letters **13**, 3329–3333 (2013).
- [Lia17] H. Liang, P. Kroger, Z. Wang, H. Park, T. Kroh, K. Zawilski, P. Schunemann, J. Moses, L.F. Dimauro, F. X. Kärtner, and K. Hong, *High-energy mid-infrared sub-cycle pulse synthesis from a parametric amplifier*, Nature Communications **8**, 1–9 (2017).
- [Lia19] B. Lian, Z. Wang, and B. A. Bernevig, *Twisted Bilayer Graphene: A Phonon-Driven Superconductor*, Physical Review Letters **122**, 257002 (2019).

-
- [Lin18] J. Lindlau, M. Selig, A. Neumann, L. Colombier, J. Förste, V. Funk, M. Förg, J. Kim, G. Berghäuser, T. Taniguchi, K. Watanabe, F. Wang, E. Malic, and A. Högele, *Elementary optical response of bilayer WSe_2* , Nature Communications **9**, 2586 (2018).
- [Lin19] K.-Q. Lin, S. Bange, and J. M. Lupton, *Quantum interference in second-harmonic generation from monolayer WSe_2* , Nature Physics **15**, 242–246 (2019).
- [Liu13] G. B. Liu, W. Y. Shan, Y. Yao, W. Yao, and D. Xiao, *Three-band tight-binding model for monolayers of group-VIB transition metal dichalcogenides*, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics **88**, 1–10 (2013).
- [Liu14] K. Liu, L. Zhang, T. Cao, C. Jin, D. Qiu, Q. Zhou, A. Zettl, P. Yang, S. G. Louie, and F. Wang, *Evolution of interlayer coupling in twisted molybdenum disulfide bilayers*, Nature Communications **5**, 4966 (2014).
- [Liu15] G. Liu, D. Xiao, Y. Yao, X. Xu, and W. Yao, *Electronic structures and theoretical modelling of two-dimensional group-VIB transition metal dichalcogenides*, Chem. Soc. Rev. **44**, 2643–2663 (2015).
- [Liu16] Y. Liu, N. O. Weiss, X. Duan, H. C. Cheng, Y. Huang, and X. Duan, *Van der Waals heterostructures and devices*, Nature Reviews Materials **1**, 1–14 (2016).
- [Liu20] F. Liu, W. Wu, Y. Bai, S. H. Chae, Q. Li, J. Wang, J. Hone, and X. Y. Zhu, *Disassembling 2D van der Waals crystals into macroscopic monolayers and reassembling into artificial lattices*, Science **367**, 903–906 (2020).
- [Loz76] Y. Lozovik and V. Yudson, *A new mechanism for superconductivity: pairing between spatially separated electrons and holes*, Sov. Phys. JETP **44**, 389–397 (1976).
- [Luo17] L. Luo, L. Men, Z. Liu, Y. Mudryk, X. Zhao, Y. Yao, J. M. Park, R. Shinar, J. Shinar, K. M. Ho, I. E. Perakis, J. Vela, and J. Wang, *Ultrafast*

- terahertz snapshots of excitonic Rydberg states and electronic coherence in an organometal halide perovskite*, Nature Communications **8**, 1–8 (2017).
- [Mad72] O. Madelung, *Festkörpertheorie I*, Springer, 1972.
- [Mak13] K. F. Mak, K. He, C. Lee, G. H. Lee, J. Hone, T. F. Heinz, and J. Shan, *Tightly bound trions in monolayer MoS₂*, Nature Materials **12**, 207–211 (2013).
- [Mak16] K. F. Mak and J. Shan, *Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides*, Nature Photonics **10**, 216–226 (2016).
- [Mal13] L. M. Malard, T. V. Alencar, A. P. M. Barboza, K. F. Mak, and A. M. De Paula, *Observation of intense second harmonic generation from MoS₂ atomic crystals*, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics **87**, 201401 (2013).
- [Mal18] E. Malic, M. Selig, M. Feierabend, S. Brem, D. Christiansen, F. Wendler, A. Knorr, and G. Berghäuser, *Dark excitons in transition metal dichalcogenides*, Physical Review Materials **2**, 1–7 (2018).
- [Man15] C. Manzoni, D. M. Oliver, G. Cirmi, S. Fang, J. Moses, S. Huang, K. Hong, G. Cerullo, and X. K. Franz, *Coherent pulse synthesis: towards sub-cycle optical waveforms*, Laser Photonics Reviews **171**, 129–171 (2015).
- [Mar09] A. Marini, C. Hogan, M. Grüning, and D. Varsano, *yambo: An ab initio tool for excited state calculations*, Computer Physics Communications **180**, 1392–1403 (2009).
- [Mat04] L. Mathey, D. W. Wang, W. Hofstetter, M. D. Lukin, and E. Demler, *Luttinger liquid of polarons in one-dimensional boson-fermion mixtures*, Physical Review Letters **93**, 120404 (2004).
- [Mec18] L. Meckbach, T. Stroucken, and S. W. Koch, *Giant excitation induced band-gap renormalization in TMDC monolayers*, Applied Physics Letters **112**, 061104 (2018).

- [Mén14] J. M. Ménard, C. Poellmann, M. Porer, U. Leierseder, E. Galopin, A. Lemaître, A. Amo, J. Bloch, and R. Huber, *Revealing the dark side of a bright exciton-polariton condensate*, Nature Communications **5**, 4648 (2014).
- [Mer19a] P. Merkl, M. Knorr, C. Meineke, L. Kastner, D. Peller, and R. Huber, *Multibranch pulse synthesis and electro-optic detection of subcycle multi-terahertz electric fields*, Optics Letters **44**, 5521–5524 (2019).
- [Mer19b] P. Merkl, F. Mooshammer, P. Steinleitner, A. Girnghuber, K.-Q. Lin, P. Nagler, J. Holler, C. Schüller, J. M. Lupton, T. Korn, S. Ovesen, S. Brem, E. Malic, and R. Huber, *Ultrafast transition between exciton phases in van der Waals heterostructures*, Nature Materials **18**, 691–696 (2019).
- [Mer20] P. Merkl, F. Mooshammer, S. Brem, A. Girnghuber, K.-Q. Lin, L. Weigl, C.-K. Yong, M. Liebich, R. Gillen, J. Maultzsch, J. M. Lupton, E. Malic, and R. Huber, *Twist-tailoring Coulomb correlations in van der Waals homobilayers*, Nature Communications **11**, 2167 (2020).
- [Mer21] P. Merkl, C.-K. Yong, M. Liebich, I. Hofmeister, G. Berghäuser, E. Malic, and R. Huber, *Proximity control of interlayer exciton-phonon hybridization in van der Waals heterostructures*, Nature Communications **12**, 1719 (2021).
- [Mil17] B. Miller, A. Steinhoff, B. Pano, J. Klein, F. Jahnke, A. Holleitner, and U. Wurstbauer, *Long-Lived Direct and Indirect Interlayer Excitons in van der Waals Heterostructures*, Nano Letters **17**, 5229–5237 (2017).
- [Mon76] P. Monceau, N. P. Ong, A. M. Portis, A. Meerschaut, and J. Rouxel, *Electric field breakdown of charge-density-wave-induced anomalies in NbSe₃*, Physical Review Letters **37**, 602–606 (1976).
- [Mot49] N. F. Mott, *The basis of the electron theory of metals, with special reference to the transition metals*, Proceedings of the Physical Society. Section A **62**, 416–422 (1949).
- [Mou86] P. F. Moulton, J. G. Manni, and G. A. Rines, *Spectroscopic and Laser Characteristics of Ti:Al₂O₃*, Journal of the Optical Society of America B **3**, 125–133 (1986).

- [Mou18] N. Mounet, M. Gibertini, P. Schwaller, D. Campi, A. Merkys, A. Marrazzo, T. Sohler, I. E. Castelli, A. Cepellotti, G. Pizzi, and N. Marzari, *Two-dimensional materials from high-throughput computational exfoliation of experimentally known compounds*, Nature Nanotechnology **13**, 246–252 (2018).
- [MS11] A. Molina-Sánchez and L. Wirtz, *Phonons in single-layer and few-layer MoS₂ and WS₂*, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics **84**, 1–8 (2011).
- [Nag17a] P. Nagler, M. V. Ballottin, A. A. Mitiglu, F. Mooshammer, N. Paradiso, C. Strunk, R. Huber, A. Chernikov, P. C. M. Christianen, C. Schüller, and T. Korn, *Giant magnetic splitting inducing near-unity valley polarization in van der Waals heterostructures*, Nature Communications **8**, 1–6 (2017).
- [Nag17b] P. Nagler, G. Plechinger, M. V. Ballottin, A. Mitiglu, S. Meier, N. Paradiso, C. Strunk, A. Chernikov, P. C. M. Christianen, C. Schüller, and T. Korn, *Interlayer exciton dynamics in a dichalcogenide monolayer heterostructure*, 2D Materials **4**, 1.15 (2017).
- [Nai18] M. H. Naik and M. Jain, *Ultraflatbands and Shear Solitons in Moiré Patterns of Twisted Bilayer Transition Metal Dichalcogenides*, Physical Review Letters **121**, 266401 (2018).
- [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, H. Cheong, N. Park, and H. S. Shin, *Probing Evolution of Twist-Angle-Dependent Interlayer Excitons in MoSe₂/WSe₂ van der Waals Heterostructures*, ACS Nano **11**, 4041–4050 (2017).
- [Noa91] M. Noack and D. J. Scalapino, *Charge-Density-Wave and Pairing Susceptibilities in a Two-Dimensional Electron-Phonon Model*, Physical Review Letters **66**, 778(4) (1991).
- [Nom12] Y. Nomura, H. Shirai, K. Ishii, N. Tsurumachi, A. A. Voronin, A. M. Zheltikov, and T. Fuji, *Phase-stable sub-cycle mid-infrared conical emission from filamentation in gases*, Optics Express **20**, 1962–1964 (2012).

- [Nov04] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, and D. Jiang, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, Science **306**, 666–669 (2004).
- [Nov12] K. S. Novoselov, V. I. Fal’Ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, and K. Kim, *A roadmap for graphene*, Nature **490**, 192–200 (2012).
- [Nov16] K. S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, and A. H. Castro Neto, *2D materials and van der Waals heterostructures*, Science **353**, 461–472 (2016).
- [Ove19] S. Ovesen, S. Brem, C. Linderälv, M. Kuisma, P. Erhart, M. Selig, and E. Malic, *Interlayer exciton dynamics in van der Waals heterostructures*, Commun. Phys. **2**, 23 (2019).
- [Pan18] Y. Pan, S. Fölsch, Y. Nie, D. Waters, Y. C. Lin, B. Jariwala, K. Zhang, K. Cho, J. A. Robinson, and R. M. Feenstra, *Quantum-Confined Electronic States Arising from the Moiré Pattern of MoS₂-WSe₂ Heterobilayers*, Nano Letters **18**, 1849–1855 (2018).
- [Pel20a] D. Peller, L. Z. Kastner, T. Buchner, C. Roelcke, F. Albrecht, N. Moll, R. Huber, and J. Repp, *Sub-cycle atomic-scale forces coherently control a single-molecule switch*, Nature **585**, 58–62 (2020).
- [Pel20b] D. Peller, C. Roelcke, L. Z. Kastner, T. Buchner, A. Neef, J. Hayes, F. Bonafé, D. Sidler, M. Ruggenthaler, A. Rubio, R. Huber, and J. Repp, *Quantitative sampling of atomic-scale electromagnetic waveforms*, Nature Photonics **15**, 143–147 (2020).
- [Pet01] C. Pettenkofer, A. Klein, W. Jaegermann, S. Tiefenbacher, and V. Eyert, *Electronic band structure of single-crystal and single-layer WS₂: Influence of interlayer van der Waals interactions*, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics **64**, 1–14 (2001).
- [Ple16] G. Plechinger, P. Nagler, A. Arora, R. Schmidt, A. Chernikov, A. G. Del Águila, P. C. M. Christianen, R. Bratschitsch, C. Schüller, and T. Korn, *Trion fine structure and coupled spin-valley dynamics in monolayer tungsten disulfide*, Nature Communications **7**, 1–9 (2016).

- [Poe15] C. Poellmann, P. Steinleitner, U. Leierseder, P. Nagler, G. Plechinger, M. Porer, R. Bratschitsch, C. Schüller, T. Korn, and R. Huber, *Resonant internal quantum transitions and femtosecond radiative decay of excitons in monolayer WSe₂*, Nature Materials **14**, 889–893 (2015).
- [Por14] M. Porer, J. M. Ménard, and R. Huber, *Shot noise reduced terahertz detection via spectrally postfiltered electro-optic sampling*, Optics Letters **39**, 2435–2438 (2014).
- [Raj19] A. Raja, L. Waldecker, J. Zipfel, Y. Cho, S. Brem, J. D. Ziegler, M. Kulig, T. Taniguchi, K. Watanabe, Ermin Malic, Tony F Heinz, T. C. Berkelbach, and A. Chernikov, *Dielectric disorder in two-dimensional materials*, Nature Nanotechnology **14**, 832–837 (2019).
- [Reg20] E. C. Regan, D. Wang, C. Jin, M. I. B. Utama, B. Gao, X. Wei, S. Zhao, W. Zhao, Z. Zhang, K. Yumigeta, M. Blei, J. D. Carlström, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Tongay, M. Crommie, A. Zettl, and F. Wang, *Mott and generalized Wigner crystal states in WSe₂/WS₂ moiré superlattices*, Nature **579**, 359–363 (2020).
- [Riv15] P. Rivera, J. R. Schaibley, A. M. Jones, J. S. Ross, S. Wu, G. Aivazian, P. Klement, K. Seyler, G. Clark, N. J. Ghimire, J. Yan, D. G. Mandrus, W. Yao, and X. Xu, *Observation of long-lived interlayer excitons in monolayer MoSe₂–WSe₂ heterostructures*, Nature Communications **6**, 6242 (2015).
- [Riv16] P. Rivera, K. L. Seyler, H. Yu, J. R. Schaibley, J. Yan, D. G. Mandrus, W. Yao, and X. Xu, *Valley-polarized exciton dynamics in a 2D semiconductor heterostructure*, Science **351**, 688–691 (2016).
- [Ros14] J. S. Ross, P. Klement, A. M. Jones, N. J. Ghimire, J. Yan, D. G. Mandrus, T. Taniguchi, K. Watanabe, K. Kitamura, W. Yao, D. H. Cobden, and X. Xu, *Electrically tunable excitonic light-emitting diodes based on monolayer WSe₂ p-n junctions*, Nature Nanotechnology **9**, 268–272 (2014).
- [Ros17] J. S. Ross, P. Rivera, J. Schaibley, E. Lee-wong, H. Yu, T. Taniguchi, K. Watanabe, J. Yan, D. Mandrus, D. Cobden, W. Yao, and X. Xu, *Interlayer*

- Exciton Optoelectronics in a 2D Heterostructure p-n Junction*, Nano Letters **17**, 638–643 (2017).
- [Rt19] D. A. Ruiz-tijerina and V. I. Falko, *Interlayer hybridization and moiré superlattice minibands for electrons and excitons in heterobilayers of transition-metal dichalcogenides*, Physical Review B **99**, 125424 (2019).
- [Sah13] H. Sahin, S. Tongay, S. Horzum, W. Fan, J. Zhou, J. Li, J. Wu, and F. M. Peeters, *Anomalous Raman spectra and thickness-dependent electronic properties of WSe_2* , Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics **87**, 1–6 (2013).
- [Sal91] F. Salin, M. Piché, and J. Squier, *Mode locking of $Ti:Al_2O_3$ lasers and self-focusing: a Gaussian approximation*, Optics Letters **16**, 1674–1676 (1991).
- [Sch87] W. J. Schutte, J. L. De Boer, and F. Jellinek, *Crystal structures of tungsten disulfide and diselenide*, Journal of Solid State Chemistry **70**, 207–209 (1987).
- [Sch14] O. Schubert, M. Hohenleutner, F. Langer, B. Urbanek, C. Lange, U. Huttner, D. Golde, T. Meier, M. Kira, S. W. Koch, and R. Huber, *Sub-cycle control of terahertz high-harmonic generation by dynamical Bloch oscillations*, Nature Photonics **8**, 119–223 (2014).
- [Sch16] J. R. Schaibley, H. Yu, G. Clark, P. Rivera, J. S. Ross, K. L. Seyler, W. Yao, and X. Xu, *Valleytronics in 2D materials*, Nature Reviews Materials **1**, 1–15 (2016).
- [Sch18a] C. Schmidt, J. Bühler, A. Heinrich, J. Allerbeck, R. Podzimski, D. Berghoff, T. Meier, W. G. Schmidt, C. Reichl, W. Wegscheider, D. Brida, and A. Leitenstorfer, *Signatures of transient Wannier-Stark localization in bulk gallium arsenide*, Nature Communications **9**, 1–8 (2018).
- [Sch18b] P. Schmidt, F. Vialla, Si. Latini, M. Massicotte, K. J. Tielrooij, S. Mastel, G. Navickaite, M. Danovich, D. A. Ruiz-Tijerina, C. Yelgel, V. Fal’ko, K. S.

- Thygesen, R. Hillenbrand, and F. H. L. Koppens, *Nano-imaging of intersub-band transitions in van der Waals quantum wells*, Nature Nanotechnology **13**, 1035–1041 (2018).
- [Scu18] G. Scuri, Y. Zhou, A. A. High, D. S. Wild, C. Shu, K. De Greve, L. A. Jauregui, T. Taniguchi, K. Watanabe, P. Kim, M. D. Lukin, and H. Park, *Large Excitonic Reflectivity of Monolayer MoSe₂ Encapsulated in Hexagonal Boron Nitride*, Physical Review Letters **120**, 37402 (2018).
- [Sel08] A. Sell, A. Leitenstorfer, and R. Huber, *Phase-locked generation and field-resolved detection of widely tunable terahertz pulses with amplitudes exceeding 100 MV/cm*, Optics Letters **33**, 2767–2769 (2008).
- [Sel16] M. Selig, A. Raja, P. Nagler, C. Schüller, G. Berghäuser, T. F. Heinz, T. Korn, A. Chernikov, E. Malic, and A. Knorr, *Excitonic linewidth and coherence lifetime in monolayer transition metal dichalcogenides*, Nature Communications **7**, 13279 (2016).
- [Sel18] M. Selig, G. Berghäuser, M. Richter, R. Bratschitsch, A. Knorr, and E. Malic, *Dark and bright exciton formation, thermalization, and photoluminescence in monolayer transition metal dichalcogenides*, 2D Materials **5**, 035017 (2018).
- [Sey19] K. L. Seyler, P. Rivera, H. Yu, P. Nathan, E. L. Ray, D. G. Mandrus, and J. Yan, *Signatures of moiré-trapped valley excitons in MoSe₂/WSe₂ heterobilayers*, Nature **567**, 66–70 (2019).
- [Sha19] A. L. Sharpe, E. J. Fox, A. W. Barnard, J. Finney, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. A. Kastner, and D. Goldhaber-gordon, *Emergent ferromagnetism near three-quarters filling in twisted bilayer graphene*, Science **365**, 605–608 (2019).
- [Shi20] Y. Shimazaki, I. Schwartz, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. Kroner, and A. Imamoglu, *Strongly correlated electrons and hybrid excitons in a moiré heterostructure*, Nature **580**, 472–477 (2020).

- [Sid17] M. Sidler, P. Back, O. Cotlet, A. Srivastava, T. Fink, M. Kroner, E. Demler, and A. Imamoglu, *Fermi polaron-polaritons in charge-tunable atomically thin semiconductors*, Nature Physics **13**, 255–261 (2017).
- [Spl10] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C. Y. Chim, G. Galli, and F. Wang, *Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂*, Nano Letters **10**, 1271–1275 (2010).
- [Sri15] A. Srivastava and A. Imamoglu, *Signatures of Bloch-Band Geometry on Excitons: Nonhydrogenic Spectra in Transition-Metal Dichalcogenides*, Physical Review Letters **115**, 166802 (2015).
- [Ste16] E. A. Stepanov, A. A. Lanin, A. A. Voronin, A. B. Fedotov, and A. M. Zheltikov, *Solid-State Source of Subcycle Pulses in the Midinfrared*, Physical Review Letters **117**, 1–5 (2016).
- [Ste17] P. Steinleitner, P. Merkl, P. Nagler, J. Mornhinweg, C. Schüller, T. Korn, A. Chernikov, and R. Huber, *Direct Observation of Ultrafast Exciton Formation in a Monolayer of WSe₂*, Nano Letters **17**, 1455–1460 (2017).
- [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. Berg-häuser, E. Malic, and R. Huber, *Dielectric Engineering of Electronic Correlations in a van der Waals Heterostructure*, Nano Letters **18**, 1402–1409 (2018).
- [Su08] J.-J. Su and A. H. MacDonald, *How to make a bilayer exciton condensate flow*, Nature Physics **4**, 799–802 (2008).
- [Sun18] S. S. Sunku, G. X. Ni, B. Y. Jiang, H. Yoo, A. Sternbach, A. S. McLeod, T. Stauber, L. Xiong, T. Taniguchi, K. Watanabe, P. Kim, M. M. Fogler, and D. N. Basov, *Photonic crystals for nano-light in moiré graphene superlattices*, Science **362**, 1153–1156 (2018).
- [Tan20] Y. Tang, L. Li, T. Li, Y. Xu, S. Liu, K. Barmak, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. H. MacDonald, J. Shan, and K. F. Mak, *Simulation of Hubbard model physics in WSe₂/WS₂ moiré superlattices*, Nature **579**, 353–358 (2020).

- [Thi97] A. Thilagam, *Two-dimensional charged-exciton complexes*, Physical Review B **55**, 7804(5) (1997).
- [Ton17] Q. Tong, H. Yu, Q. Zhu, Y. Wang, X. Xu, and W. Yao, *Topological mosaics in moiré superlattices of van der Waals heterobilayers*, Nature Physics **13**, 356–362 (2017).
- [Tor19] H. Tornatzky, R. Gillen, H. Uchiyama, and J. Maultzsch, *Phonon dispersion in MoS₂*, Physical Review B **99**, 144309 (2019).
- [Tra19] K. Tran, G. Moody, F. Wu, X. Lu, A. H. MacDonald, and X. Li, *Evidence for moiré excitons in van der Waals heterostructures*, Nature **567**, 71–75 (2019).
- [Uge14] M. M. Ugeda, A. J. Bradley, S. F. Shi, F. H. Da Jornada, Y. Zhang, D. Y. Qiu, W. Ruan, S. K. Mo, Z. Hussain, Z. X. Shen, F. Wang, S. G. Louie, and M. F. Crommie, *Giant bandgap renormalization and excitonic effects in a monolayer transition metal dichalcogenide semiconductor*, Nature Materials **13**, 1091–1095 (2014).
- [Ulbr11] R. Ulbricht, E. Hendry, J. Shan, T. F. Heinz, and M. Bonn, *Carrier dynamics in semiconductors studied with time-resolved terahertz spectroscopy*, Reviews of Modern Physics **83**, 543–586 (2011).
- [Unu18] D. Unuchek, A. Ciarrocchi, A. Avsar, K. Watanabe, T. Taniguchi, and A. Kis, *Room-temperature electrical control of exciton flux in a van der Waals heterostructure*, Nature **560**, 340–344 (2018).
- [vdZ14] A. M. van der Zande, J. Kunstmann, A. Chernikov, D. A. Chenet, Y. You, X. Zhang, P. Y. Huang, T. C. Berkelbach, L. Wang, F. Zhang, M. S. Hybertsen, D. A. Muller, D. R. Reichman, T. F. Heinz, and J. C. Hone, *Tailoring the Electronic Structure in Bilayer Molybdenum Disulfide via Interlayer Twist*, Nano Letters **14**, 3869–3875 (2014).
- [vS18] M. J. van Setten, M. Giantomassi, E. Bousquet, M. J. Verstraete, D. R. Hamann, X. Gonze, and G. M. Rignanese, *The PSEUDODOJO: Training*

- and grading a 85 element optimized norm-conserving pseudopotential table*, Computer Physics Communications **226**, 39–54 (2018).
- [vW10] J. van Wezel, P. Nahai-Williamson, and S. S. Saxena, *Exciton-phonon-driven charge density wave in $TiSe_2$* , Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics **81**, 165109 (2010).
- [Wal17] L. Waldecker, R. Bertoni, H. Hübener, T. Brumme, T. Vasileiadis, D. Zahn, A. Rubio, and R. Ernstorfer, *Momentum-Resolved View of Electron-Phonon Coupling in Multilayer WSe_2* , Physical Review Letters **119**, 036803 (2017).
- [Wan12] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano, *Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides*, Nature Nanotechnology **7**, 699–712 (2012).
- [Wan16] K. Wang, B. Huang, M. Tian, F. Ceballos, M. W. Lin, M. Mahjouri-Samani, A. Boulesbaa, A. A. Puretzky, C. M. Rouleau, M. Yoon, H. Zhao, K. Xiao, G. Duscher, and D. B. Geohegan, *Interlayer Coupling in Twisted WSe_2/WSe_2 Bilayer Heterostructures Revealed by Optical Spectroscopy*, ACS Nano **10**, 6612–6622 (2016).
- [Wan17] F. Wang, J. Wang, Sh. Guo, J. Zhang, Z. Hu, and J. Chu, *Tuning Coupling Behavior of Stacked Heterostructures Based on MoS_2 , WS_2 , and WSe_2* , Scientific Reports **7**, 1–10 (2017).
- [Wan18] Z. Wang, Y. Chiu, K. Honz, K. F. Mak, and J. Shan, *Electrical Tuning of Interlayer Exciton Gases in WSe_2 Bilayers*, Nano Letters **18**, 137–143 (2018).
- [Wan19] Z. Wang, D. A. Rhodes, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. C. Hone, J. Shan, and K. F. Mak, *Evidence of high-temperature exciton condensation in two-dimensional atomic double layers*, Nature **574**, 76–80 (2019).
- [Wan20] L. Wang, E.-M. Shih, A. Ghiotto, L. Xian, D. A. Rhodes, Cheng Tan, Martin Claassen, Dante M. Kennes, Y. Bai, B. Kim, K. Watanabe, T. Taniguchi, X. Zhu, J. Hone, A. Rubio, A. N. Pasupathy, and C. R. Dean, *Correlated*

- electronic phases in twisted bilayer transition metal dichalcogenides*, Nature Materials **19**, 861–866 (2020).
- [Wic18] D. Wickramaratne, L. Weston, and C. G. Van De Walle, *Monolayer to Bulk Properties of Hexagonal Boron Nitride*, Journal of Physical Chemistry C **122**, 25524–25529 (2018).
- [Wil69] J. A. Wilson and A. D. Yoffe, *The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties*, Advances in Physics **18**, 193–335 (1969).
- [Wil18] D. S. Wild, E. Shahmoon, S. F. Yelin, and M. D. Lukin, *Quantum Nonlinear Optics in Atomically Thin Materials*, Physical Review Letters **121**, 123606 (2018).
- [Wir11] A. Wirth, M. T. Hassan, I. Grgura, J. Gagnon, A. Moulet, T. T. Luu, S. Pabst, R. Santra, Z. A. Alahmed, A. M. Azzeer, V. S. Yakovlev, V. Pervak, F. Krausz, and E. Goulielmakis, *Synthesized Light Transients*, Science **334**, 195–201 (2011).
- [Wu17] F. Wu, T. Lovorn, and A. H. MacDonald, *Topological Exciton Bands in Moiré Heterojunctions*, Physical Review Letters **118**, 147401 (2017).
- [Wu18a] F. Wu, T. Lovorn, E. Tutuc, and A. H. Macdonald, *Hubbard Model Physics in Transition Metal Dichalcogenide Moiré Bands*, Physical Review Letters **121**, 26402 (2018).
- [Wu18b] F. Wu, A. H. Macdonald, and I. Martin, *Theory of Phonon-Mediated Superconductivity in Twisted Bilayer Graphene*, Physical Review Letters **121**, 257001 (2018).
- [Wu19] F. Wu, T. Lovorn, E. Tutuc, I. Martin, and A. H. MacDonald, *Topological Insulators in Twisted Transition Metal Dichalcogenide Homobilayers*, Physical Review Letters **122**, 086402 (2019).
- [Wur17] U. Wurstbauer, B. Miller, E. Parzinger, and A. W. Holleitner, *Light-matter interaction in transition metal dichalcogenides and their heterostructures*, Journal of Physics D: Applied Physics **50**, 1–16 (2017).

- [Xi15] X. Xi, L. Zhao, Z. Wang, H. Berger, L. Forró, J. Shan, and K. F. Mak, *Strongly enhanced charge-density-wave order in monolayer NbSe₂*, Nature Nanotechnology **10**, 765–769 (2015).
- [Yan12] M. Yankowitz, J. Xue, D. Cormode, J. D. Sanchez-Yamagishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Jarillo-Herrero, P. Jacquod, and B. J. Leroy, *Emergence of superlattice Dirac points in graphene on hexagonal boron nitride*, Nature Physics **8**, 382–386 (2012).
- [Yeh15] P. C. Yeh, W. Jin, N. Zaki, D. Zhang, J. T. Liou, J. T. Sadowski, A. Al-Mahboob, J. I. Dadap, I. P. Herman, P. Sutter, and R. M. Osgood, *Layer-dependent electronic structure of an atomically heavy two-dimensional dichalcogenide*, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics **91**, 1–6 (2015).
- [Yeh16] P. C. Yeh, W. Jin, N. Zaki, J. Kunstmann, D. Chenet, G. Arefe, J. T. Sadowski, J. I. Dadap, P. Sutter, J. Hone, and R. M. Osgood, *Direct Measurement of the Tunable Electronic Structure of Bilayer MoS₂ by Interlayer Twist*, Nano Letters **16**, 953–959 (2016).
- [Yon19] C.-K. Yong, M. I. B. Utama, C. S. Ong, T. Cao, E. C. Regan, J. Horng, Y. Shen, H. Cai, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Tongay, H. Deng, A. Zettl, S. G. Louie, and F. Wang, *Valley-dependent exciton fine structure and Autler – Townes doublets from Berry phases in monolayer MoSe₂*, Nature Materials **18**, 1065–1070 (2019).
- [Yos16] K. Yoshioka, I. Katayama, Y. Minami, M. Kitajima, and S. Yoshida, *Real-space coherent manipulation of electrons in a single tunnel junction by single-cycle terahertz electric fields*, Nature Photonics **10**, 762–765 (2016).
- [Yu17] H. Yu, G. B. Liu, J. Tang, X. Xu, and W. Yao, *Moiré excitons: From programmable quantum emitter arrays to spin-orbit-coupled artificial lattices*, Science Advances **3**, e1701696 (2017).
- [Zee99] E. Zeek, K. Maginnis, S. Backus, U. Russek, M. Murnane, G. Mourou, H. Kapteyn, and G. Vdovin, *Pulse compression by use of deformable mirrors*, Optics Letters **24**, 493 (1999).

- [Zha88] F. C. Zhang and T. M. Rice, *Effective Hamiltonian for the superconducting Cu oxides*, Physical Review B **37**, 3759–3761 (1988).
- [Zha15] X. X. Zhang, Y. You, S. Y. F. Zhao, and T. F. Heinz, *Experimental Evidence for Dark Excitons in Monolayer WSe₂*, Physical Review Letters **115**, 257403 (2015).
- [Zha17] C. Zhang, C. P. Chuu, X. Ren, M. Y. Li, L. J. Li, C. Jin, M. Y. Chou, and C. K. Shih, *Interlayer couplings, Moiré patterns, and 2D electronic superlattices in MoS₂/WSe₂ hetero-bilayers*, Science Advances **3**, 1–8 (2017).
- [Zha20] Z. Zhang, Y. Wang, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. Ueno, E. Tutuc, and B. J. LeRoy, *Flat bands in twisted bilayer transition metal dichalcogenides*, Nature Physics **16**, 1093–1096 (2020).
- [Zho15] J. Zhou, W. Y. Shan, W. Yao, and D. Xiao, *Berry Phase Modification to the Energy Spectrum of Excitons*, Physical Review Letters **115**, 166803 (2015).
- [Zhu11] Z. Y. Zhu, Y. C. Cheng, and U. Schwingenschlögl, *Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors*, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics **84**, 1–5 (2011).
- [Zhu15a] B. Zhu, X. Chen, and X. Cui, *Exciton binding energy of monolayer WS₂*, Scientific Reports **5**, 1–4 (2015).
- [Zhu15b] X. Zhu, N. R. Monahan, Z. Gong, Ha. Zhu, K. W. Williams, and C. A. Nelson, *Charge Transfer Excitons at van der Waals Interfaces*, Journal of the American Chemical Society **137**, 8313–8320 (2015).
- [Zom14] P. J. Zomer, M. H. D. Guimarães, J. C. Brant, N. Tombros, and B. J. Van Wees, *Fast pick up technique for high quality heterostructures of bilayer graphene and hexagonal boron nitride*, Applied Physics Letters **105**, 013101 (2014).

Danksagung

Diese Arbeit wäre nicht ohne die Hilfe einer Reihe von Menschen entstanden, die mich auf meinem Weg begleitet haben. Besonders danken möchte ich:

- ◆ Prof. Dr. **Rupert Huber**, der mir die Möglichkeit gab, die Promotion anzutreten, mich förderte und forderte, sowie stets ein offenes Ohr und einen scharfen Sinn für die Physik hat.
- ◆ Prof. Dr. **Christian Schüller** und Prof. Dr. **Tobias Korn**, für die gemeinsame Kollaboration zu Interlagenexzitonen.
- ◆ Prof. Dr. **John Lupton** und Dr. **Kai Qiang Lin**, für die gemeinsame Kollaboration zu Hybridexzitonen.
- ◆ **Fabian Mooshammer**, für die maßgebliche Unterstützung bei unseren gemeinsamen Publikationen.
- ◆ Prof. Dr. **Ermin Malic**, **Samuel Brem** und **Simon Ovesen**, für die herausragende Kollaboration und theoretische Arbeit zu Interlagen- und Hybridexzitonen.
- ◆ Dr. **Philipp Steinleitner** und Dr. **Christoph Pöllmann**, für die ersten Jahre am Lehrstuhl, in denen sie mir die Grundlagen dieser Arbeit vermittelt haben.
- ◆ **Ulla Franzke**, **Martin Furthmeier**, **Imke Gronwald** und **Ignaz Läßle**, für die essentielle Unterstützung in technischen und bürokratischen Belangen.

- ◆ **Matthias Knorr, Dominik Peller, Christian Meineke und Lukas Kastner**, für die gemeinsamen Anstrengungen zu Subzyklen-Multi-THz-Quellen.
- ◆ Dem **MHz-Lasersystem**, für seine treuen Dienste.
- ◆ Meinen Masterstudenten/-innen **Tuan Minh Do, Anna Girnghuber und Marlene Liebich**, für die lustige und erfolgreiche Zusammenarbeit.
- ◆ Meinen **Kollegen**, für unzählige hilfreiche Diskussionen und das hervorragende Arbeitsklima.
- ◆ Meiner **Familie**, für ihre Unterstützung und Fürsorge.
- ◆ **Carmen**, für Alles.