

Struktur und Dynamik
quasi-eindimensionaler Exzitonen
in einem van-der-Waals-Magneten



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

vorgelegt von
MARLENE LIEBICH
aus Miltenberg
im Jahr 2025

Das Promotionsgesuch wurde eingereicht am: 30.04.2025.

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

Prüfungsausschuss:	Vorsitzende:	Prof. Dr. Milena Grifoni
	1. Gutachter:	Prof. Dr. Rupert Huber
	2. Gutachterin:	Prof. Dr. Isabella Gierz
	weiterer Prüfer:	Prof. Dr. Christian Schüller

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Zweidimensionale Materialien für zukünftige Optoelektronik	9
2.1. Van-der-Waals-Materialien	10
2.2. Van-der-Waals-Magnete	13
2.2.1. Magnetische Ordnung in niedrig-dimensionalen Materialien . .	13
2.2.2. Der van-der-Waals-Magnet CrSBr	17
3. Exzitonen in van-der-Waals-Materialien	23
3.1. Exzitonen in zweidimensionalen Materialien	24
3.2. Exzitonen in van-der-Waals-Magneten	27
4. Nahinfrarot-Anrege-Mittelinfrarot-Abtast-Spektroskopie	31
4.1. Optischer Aufbau	32
4.1.1. Titan:Saphir-Verstärkersystem	32
4.1.2. Multi-THz-Messplatz	34
4.2. NIR-Anrege-MIR-Abtast-Spektroskopie mit Subzyklen-Zeitauflösung .	37
4.2.1. Generation und feldaufgelöste Detektion phasenstarrer MIR-	
Impulse	37
4.2.2. Extraktion der dielektrischen Antwortfunktion	40
4.3. Strukturelle Kontrolle von Coulomb-Korrelationen	44

5. Feinstruktur und magnetische Kontrolle quasi-eindimensionaler Exzitonen in CrSBr	49
5.1. Herstellung und Charakterisierung einer CrSBr-Probe	50
5.2. Interne Struktur und Rekombinationsdynamik quasi-eindimensionaler Exzitonen	52
5.2.1. Feinstruktur quasi-eindimensionaler Exzitonen	53
5.2.2. Polarisationsaufgelöste Exzitondynamik	64
5.3. Kopplung der Exzitonen an die magnetische Ordnung	67
5.4. Ultraschnelle Dynamik verschiedener Exzitonspezies	82
5.5. Starke Licht-Materie-Wechselwirkung in einem CrSBr-Volumenkristall	93
6. Ausblick	105
6.1. Nanospektroskopie zur Untersuchung von Exzitonen in CrSBr-Monolagen	105
6.2. Dotierung zur Kontrolle von Coulomb-Korrelationen in MoSe ₂ -Monolagen	108
7. Zusammenfassung	117
Anhang	123
A. Theoretische Analyse	123
A.1. Einfluss der Delokalisierung auf die interne Struktur von Exzitonen .	124
A.2. Simulation des Phasenübergangs	126
A.3. Präzision bei der Bestimmung der Zeitverschiebung	127
B. Temperaturabhängigkeit der Exziton-Polariton-Dynamik	129
C. Publikationen	131
Literaturverzeichnis	133
Danksagung	157

Kapitel 1

Einleitung

Imagination is paramount for physicists because they explore all possible ways of manipulating and using the particles and quasiparticles in the nanoworld.

— Albert Fert, Nobel Prize 2007

Zu kontrollieren, wie Ladungsträger in Festkörpern wechselwirken, ist entscheidend für die Gestaltung der nächsten Generation von Elektronik und Optoelektronik. Dies bildet die Grundlage für die Entwicklung steuerbarer Bauelemente [Mue18], die zugleich immer kompakter und leistungsfähiger werden sollen [Aki19]. In diesem Kontext stellt sich die Frage, wo die fundamentalen Grenzen dieser Entwicklung liegen und wie weit diese Miniaturisierung vorangetrieben werden kann. Wenn man einen Festkörper, bestehend aus unzähligen Atomen, gedanklich immer weiter ausdünn, stößt man schließlich auf das ultimative Limit: eine einzelne Atomlage.

In solch extrem dünnen, zweidimensionalen Schichten können neuartige, exotische Quantenphänomene auftreten, die im Dreidimensionalen nicht existieren und ein großes Potenzial für zukünftige technologische Anwendungen bieten [Nov11, Lem22]. Auch aus diesem Grund besteht ein wachsendes wissenschaftliches Interesse an der Realisierung und Erforschung von niedrigdimensionalen Festkörpern. Ein Meilenstein auf diesem Gebiet war die Herstellung von Graphen, einer einzelnen Lage aus Kohlenstoffatomen. Dieses zweidimensionale Material wurde durch eine bemerkens-

wert einfache Methode – das Abziehen einzelner Schichten eines Graphitkristalls mithilfe von Klebeband – erstmals gewonnen [Nov04, Nov11]. Graphit selbst ist ein schichtartig aufgebauter Kristall, dessen atomar dünne Schichten durch schwache van-der-Waals-(vdW-)Wechselwirkungen aneinander gebunden sind, weshalb dieser als vdW-Kristall bezeichnet wird. Innerhalb der einzelnen Schichten bestehen hingegen starke kovalente Bindungen zwischen den Atomen. Aufgrund dieser speziellen Eigenschaft lassen sich einzelne Schichten relativ einfach voneinander trennen und bis auf die Dicke einer einzelnen Atomlage ausdünnen [CG14, Jai18]. Die resultierenden Monolagen besitzen außergewöhnliche physikalische Eigenschaften, die sich grundlegend von denen ihrer dreidimensionalen Ausgangsmaterialien unterscheiden. Besonders zu beobachten sind Quantisierungseffekte in der elektronischen Struktur sowie starke elektronische Korrelationen, die aus der reduzierten Dimensionalität hervorgehen. Dieser räumliche Einschluss der Ladungsträger in zwei Dimensionen führt beispielsweise in Graphen dazu, dass sich Elektronen wie masselose Teilchen verhalten und einer quasi-relativistischen Dispersion folgen [Gei07, Nov11]. Solche einzigartigen Phänomene haben ein wachsendes Interesse an vdW-Materialien und deren Einsatz in neuartigen Technologien ausgelöst.

Neben Graphen wurden im Laufe der Zeit zahlreiche weitere vdW-Materialien intensiv studiert. Abhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung und Gitterstruktur können diese als metallisch, halbleitend, isolierend oder supraleitend klassifiziert werden [Nov05, Mir14, Nov16, Han18]. Besonderes Interesse gilt halbleitenden Materialien, da sie eine starke Licht-Materie-Wechselwirkung aufweisen, die für optoelektronische Anwendungen essentiell ist [Rad11, Wan12, Jar14]. Eine der wichtigsten Klassen unter den Halbleitermaterialien bilden die Übergangsmetall-dichalkogenide (englisch: *transition metal dichalcogenides*, kurz: TMDC) wie Wolframdiselenid (WSe_2) und Molybdändiselenid (MoSe_2). Im Grenzfall von Monolagen weisen diese Materialien eine direkte Bandlücke im nahinfraroten bis sichtbaren Spektralbereich auf [Mak10, Spl10]. Ein weiteres faszinierendes Merkmal ist das Auftreten von stark gebundenen Elektron-Loch-Paaren, sogenannten Exzitonen. Aufgrund der reduzierten dielektrischen Abschirmung und verstärkten Coulomb-Korrelationen in zwei Dimensionen erreichen Exzitonen in TMDC-Monolagen außergewöhnlich hohe Bindungsenergien [Che14, He14, Ye14]. Diese Quasiteilchen ähneln in ihrer internen Struktur einem Wasserstoffatom, bestehend aus einem positiv geladenen

Proton und einem negativ geladenen Elektron. Entsprechend finden sich für Exzitonen diskrete Energieniveaus und optische Übergänge ähnlich der Rydberg-Serie des Wasserstoffatoms [Che14, Poe15]. In isolierten TMDC-Monolagen wurden Exzitonen mit Bindungsenergien im Bereich von mehreren hundert Millielektronenvolt (meV) experimentell nachgewiesen [Ram12, Ber13, Fog14, He14, Riv16]. Aufgrund dieser hohen Bindungsenergien dominieren exzitonische Effekte die optischen Eigenschaften zweidimensionaler Halbleitermaterialien selbst bei Raumtemperatur und ermöglichen es, sowohl den Grundzustand von Exzitonen als auch angeregte Zustände mit großen Oszillatorstärken zu untersuchen [Wan14, He14, Zha14, Che14, Poe15]. In Kombination mit der direkten Bandlücke ergibt sich ein besonders effizientes Absorptions- und Emissionsverhalten, das TMDC-Monolagen für optoelektronische Anwendungen attraktiv macht [Lee14, Ros17]. Um diese Materialien für spezifische Anwendungen gezielt zu optimieren, wird intensiv nach neuen Methoden zur präzisen Kontrolle von Exzitonen geforscht. Bisher basieren erfolgreiche Ansätze vor allem auf strukturellen Anpassungen. Besonders effektiv erwies sich dabei das vertikale Stapeln von Monolagen unterschiedlicher Materialien, kombiniert mit einer gezielten Steuerung des Stapelwinkels. Auf diese Weise konnte die Bindungsenergie der Exzitonen und deren Lebensdauer signifikant manipuliert werden [Kun18, Mer19, Mer20].

Um Exzitonen in Halbleiterschichtstrukturen gezielt kontrollieren zu können, ist ein umfassendes Verständnis aller darin auftretenden Exzitonen und ihrer Wechselwirkungen unerlässlich. Methoden wie Interbandspektroskopie erfassen ausschließlich optisch helle Exzitonen mit verschwindendem Schwerpunktsimpuls, die innerhalb weniger hundert Femtosekunden rekombinieren [Poe15]. Der Großteil der Exzitonen gelangt jedoch durch Streuprozesse in optisch dunkle Zustände mit endlichem Schwerpunktsimpuls. Die in dieser Arbeit eingesetzte experimentelle Messmethode ermöglicht den Zugang sowohl zu optisch hellen als auch zu dunklen Exzitonen [Poe15, Mer19, Mer20]. Hierbei wird die interne Struktur von Exzitonen mittels Photonen im mittelinfraroten Spektralbereich abgetastet, analog zur Rydberg-Spektroskopie an Atomen. Auf diese Weise kann nach optischer Erzeugung von Exzitonen in den $1s$ -Grundzustand der intraexzitonische Übergang in den $2p$ -Zustand unabhängig von den Auswahlregeln für Interbandübergänge, dem Schwerpunktsimpuls oder der räumlichen Trennung von Elektron und Loch abgefragt werden. Der Einsatz phasenstarrer Impulse im

mittleren Infrarot ermöglicht es darüber hinaus, die ultraschnelle Dynamik von Exzitonen mit einer Zeitauflösung zu erfassen, die kürzer ist als ein einzelner Lichtzyklus [Hub00, Hub01]. Mit dieser sogenannten Nahinfrarot-Anrege-Mittelinfrarot-Abtast-Spektroskopie lässt sich somit ein detailliertes Bild aller Exzitonen in atomar dünnen vdW-Schichtstrukturen gewinnen [Hub01, Kai03, Pöl15, Ste17, Mer19].

Zudem lassen sich mit dieser Methode neue Ansätze erforschen, mit denen Coulomb-Korrelationen gezielt kontrolliert werden können. Ein wesentlicher Nachteil der bislang genannten strukturellen Ansätze liegt in den hohen Anforderungen an präzise Herstellungsschritte, was es erheblich erschwert, die Eigenschaften von Exzitonen dynamisch abzustimmen. Hinzu kommt, dass praktische Anwendungen weiterhin eine Herausforderung darstellen. Exfoliationstechniken sind oft ineffizient und zeitintensiv, was ihre Integration in eine industrielle Massenproduktion einschränkt. Aus diesen Gründen wird intensiv nach alternativen Ansätzen gesucht, um die Wechselwirkungen von Ladungsträgern in Festkörpern gezielt und effizient steuern zu können. Ein bedeutender Fortschritt auf diesem Gebiet wäre es, Exzitonen *in-situ* zu kontrollieren, also ihre Eigenschaften aktiv und reversibel zu verändern, ohne dabei auf strukturelle Anpassungen angewiesen zu sein. Ein vielversprechender Ansatz, um eine solche dynamische Steuerung zu realisieren, liegt in der Nutzung von magnetischen vdW-Materialien [Wan22, Xu22]. In diesen Materialien sind Exzitonen stark an die zugrunde liegende magnetische Ordnung gekoppelt, sodass sich neue Wege ergeben, ihre Eigenschaften zu manipulieren. Das komplexe Zusammenspiel von Spin-, Gitter-, Photon- und Ladungsfreiheitsgraden (siehe Abb. 1.1) bietet ideale Voraussetzungen, um durch äußere Einflüsse wie Temperaturänderungen oder Magnetfelder die optischen Eigenschaften gezielt zu regulieren. Dies könnte völlig neue Stellschrauben zur Kontrolle der Bindungsenergie, räumlichen Einschränkung und Lebensdauer von Exzitonen schaffen, die nicht auf Änderungen der Materialstruktur basieren.

Vor diesem Hintergrund ist der kürzlich wiederentdeckte vdW-Magnet Chromsulfidbromid (CrSBr) in den Fokus der Festkörperforschung gerückt. Dieses Material zeichnet sich durch eine antiferromagnetische Ordnung mit einer hohen kritischen Temperatur von $T_N = 132$ K für den magnetischen Phasenübergang aus [Bec90, Gös90]. CrSBr besitzt eine optische Bandlücke im sichtbaren Spektralbereich, eine entscheidende Eigenschaft für optoelektronische Anwendungen. Darüber hinaus weist CrSBr

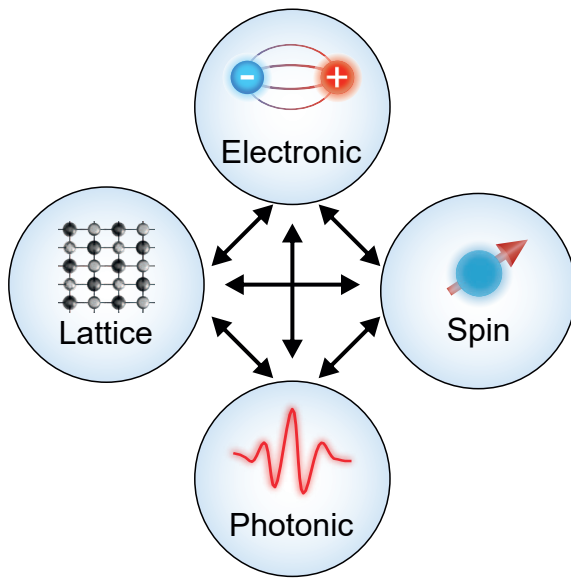


Abbildung 1.1 | Schematische Darstellung der fundamentalen Freiheitsgrade in magnetischen vdW-Materialien. Die Wechselwirkung zwischen Spin-, Gitter-, Photon- und Ladungsfreiheitsgraden kann zur Entstehung neuartiger Phasen führen.

eine stark anisotrope Kristallstruktur auf, die in extrem unterschiedlichen effektiven Massen der Elektronen entlang verschiedener Kristallrichtungen resultiert. Daher verhalten sich Exzitonen in CrSBr nahezu wie in einer Dimension [Wil21, Kle23, Dir23]. Die Interbandspektroskopie hat überzeugende Hinweise geliefert, dass die magnetische Ordnung in CrSBr einen signifikanten Einfluss auf die Interlagenhybridisierung ausübt. Dies zeigt sich in der Temperaturabhängigkeit der optischen Interbandübergänge der Exzitonen [Wil21]. Aufgrund dieser besonderen Eigenschaften ist ein tieferes Verständnis von CrSBr sowohl für potentielle Anwendungen als auch für die Untersuchung grundlegender Phänomene in eindimensionalen Systemen von großem Interesse. Da die bisherigen Erkenntnisse auf Interbandspektroskopie beruhen, die Änderungen der Bandlücke und der Bindungsenergie der Exzitonen nicht separat erfassen kann, werden in dieser Arbeit die Auswirkungen von Anisotropie und magnetischer Ordnung auf die Coulomb-Korrelationen in CrSBr mittels Intrabandspektroskopie beleuchtet. Diese Methode erlaubt einen direkten Zugang zur komplexwertigen dielektrischen Funktion im Mittelinfrarot-Spektralbereich nach optischer Erzeugung von Exzitonen. Auf diese Weise konnte erstmals die $1s$ - $2p$ -Resonanz in diesem Material bestimmt werden. Ferner zeigt sich eine Feinstrukturaufspaltung der $2p$ -Orbitale resultierend aus der ausgeprägten strukturellen Anisotropie.

Indem die Gittertemperatur variiert wird, lässt sich der Einfluss der magnetischen Ordnung auf die Exzitonen in CrSBr systematisch analysieren. Dabei wird die in-

traexzitonische $1s$ - $2p$ -Resonanz auf der Femtosekunden-Zeitskala verfolgt, um sowohl die Bindungsenergie als auch die Lebensdauer der Quasiteilchen in Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen. Wird die antiferromagnetische Ordnung aufgehoben, kommt es zu einer Delokalisierung der elektronischen Wellenfunktionen über mehrere Kristallschichten hinweg. Dies begünstigt die Bildung von sogenannten Interlagen-Exzitonen, die im Vergleich zu Intralagen-Exzitonen eine reduzierte Bindungsenergie, jedoch eine verlängerte Lebensdauer aufweisen. Zusätzlich lässt sich die Übergangstemperatur mit einem externen Magnetfeld präzise einstellen. Auf diese Weise kann der Quanteneinschluss der Quasiteilchen und damit deren interne Struktur und Dynamik in diesem Materialsystem beeinflusst werden. Diese Beobachtungen werden von einer Vielteilchen-Quantentheorie gestützt.

Zukünftig wäre es von großem Interesse, eine strukturelle Kontrolle mit einer *in-situ*-Steuerung zu kombinieren. Ein vielversprechender Ansatz besteht darin, mehrere zweidimensionale Schichten mit magnetischer Ordnung gezielt zu stapeln und diese in einem durchstimmbaren Magnetfeld zu untersuchen. Dabei ist eine räumlich aufgelöste Spektroskopiemethode entscheidend, um den Einfluss von Inhomogenitäten auf den Phasenübergang auf mikroskopischer Ebene zu erfassen. Zudem erschwert die starke Anisotropie magnetischer Materialien die Herstellung von Monolagen mit ausreichend großem Probendurchmesser. Daher wird im Ausblick dieser Arbeit eine Methode vorgestellt, mit der sich Monolagen von nur wenigen μm Durchmesser untersuchen und räumliche Inhomogenitäten im sub- μm -Bereich aufdecken lassen. Mit Hilfe der ultraschnellen Nahfeldmikroskopie konnten bereits erste Experimente an einer CrSBr-Monolage bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Diese zeigen, dass der starke räumliche Einschluss von Elektron und Loch in diesem quasi-eindimensionalen System zu extrem kurzen Lebensdauern der Exzitonen führt [Mei24a].

Ein weiterer Ansatz, um Coulomb-Korrelationen *in-situ* zu kontrollieren, besteht darin, gezielt zusätzliche Ladungsträger in ein zweidimensionales Material einzubringen. Aufgrund des natürlichen Quanteneinschlusses der Quasiteilchen in der Monolagenebene sowie der langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Löchern können neben Exzitonen auch Mehrteilchenzustände, sogenannte Trionen, entstehen [Mak13, Che15]. Die Hintergrunddotierung kann dabei die Bindungsverhältnisse der Exzitonen und das Auftreten von Trionen gezielt steuern.

Da deren interne Übergänge jedoch weitestgehend nur theoretisch studiert wurden [Shi12, Fey20], widmet sich diese Arbeit erstmals einem experimentellen Zugang zur internen Struktur von Trionen. Die gewonnenen Erkenntnisse sind entscheidend, um die komplexen Vielteilchenzustände in zweidimensionalen Materialien besser zu verstehen und ihr Potential für optoelektronische Anwendungen umfassend zu erschließen.

Diese Arbeit ist wie folgt aufgebaut: *Kapitel 2* bietet einen Überblick über die grundlegenden Eigenschaften zweidimensionaler vdW-Materialien. Aufbauend darauf wird die Gruppe der vdW-Magnete vorgestellt, wobei der Fokus auf dem Material CrSBr liegt. Ein zentrales Thema dieser Arbeit ist die gezielte Kontrolle von Coulomb-Korrelationen in vdW-Materialien, die durch eine strukturelle Anpassung, Dotierung oder Änderung der magnetischen Ordnung realisiert werden kann. *Kapitel 3* widmet sich daher zunächst den Eigenschaften von Exzitonen in zweidimensionalen vdW-Materialien. Darüber hinaus wird diskutiert, wie sich die Anisotropie und die magnetische Ordnung auf Exzitonen in vdW-Magneten auswirken. Der experimentelle Aufbau zur Nahinfrarot-Anrege-Mittelinfrarot-Abtast-Spektroskopie wird in *Kapitel 4* beschrieben. Diese Methode ermöglicht einen direkten Zugang zur internen Struktur und ultraschnellen Dynamik von Exzitonen und erlaubt es zudem, verschiedene strukturelle Ansätze zur gezielten Kontrolle von Coulomb-Korrelationen zu untersuchen. Demonstriert wird dies exemplarisch anhand gestapelter und zueinander verdrehter vdW-Materialien, darunter insbesondere TMDC-Monolagen. Im Hauptteil dieser Arbeit wird eine alternative Möglichkeit vorgestellt, die es erlaubt, Exzitonen in CrSBr über die magnetische Ordnung maßzuschneidern. Zunächst werden in *Kapitel 5* die dielektrischen Signaturen von Exzitonen vermessen, um deren Feinstruktur und Dynamik aufzudecken. Im Anschluss wird untersucht, wie der räumliche Einschluss von Exzitonen *in-situ* über ihre Kopplung an die magnetische Ordnung gesteuert werden kann. Zusätzlich wird analysiert, wie die starke Licht-Materie-Wechselwirkung in CrSBr-Volumenkristallen die Übergangsenergien der Exzitonen beeinflusst. Ergänzend wird ein weiterer Ansatz zur *in-situ*-Kontrolle von Coulomb-Korrelationen in TMDCs vorgestellt, der auf einer gezielten Hintergrunddotierung basiert und es erlaubt, neben Exzitonen auch Trionen zu untersuchen. *Kapitel 6* fasst abschließend die zentralen Ergebnisse dieser Arbeit zusammen.

Zweidimensionale Materialien für zukünftige Optoelektronik

Zweidimensionale Materialien, insbesondere vdW-Schichtkristalle, eröffnen neue Möglichkeiten, stark korrelierte Zustände zu erforschen, die durch die räumliche Einschränkung der Ladungsträger entstehen. Ihre Eigenschaften lassen sich demnach teilweise oder vollständig auf die reduzierte Dimensionalität und die dadurch verstärkte Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern zurückführen. So können Exzitonen – Coulomb-gebundene Elektron-Loch-Paare – Bindungsenergien von mehreren hundert meV erreichen [Ber13, Che14, He14, Poe15]. Die vdW-Natur dieser Materialien erlaubt es zudem, beliebig gestapelte und zueinander verdrehte Heterostrukturen herzustellen, deren effektive elektronische Bandstruktur gezielt angepasst werden kann [Gei13, Wu18]. Auf diese Weise wurde bereits ein breites Spektrum neuartiger korrelierter Phasen [Bal20] realisiert, darunter unkonventionelle Supraleitung [Cao18a, Ken21], Mott-isolierende Phasen [Wan20b], Ferroelektrizität [Zhe20] sowie magnetische Phasen [Sha19, Ser20].

Die kürzliche Entdeckung zweidimensionaler Magnete hat dieses Spektrum erheblich erweitert [Gon17, Hua17]. Sie ermöglichen es, Magnetismus mit topologischen oder exzitonischen Phasen zu kombinieren und dadurch neue exotische Phänomene aufzudecken. In diesem Zusammenhang ist insbesondere der vdW-Magnet CrSBr von Interesse, der sich durch eine starke Kopplung seiner magnetischen und optischen Eigenschaften auszeichnet [Wil21, Kle24].

Das erste Kapitel dieser Arbeit gibt eine Einführung in die grundlegenden Eigenschaften von vdW-Materialien. Dabei werden insbesondere die charakteristischen Merkmale von vdW-Magneten beleuchtet, wobei der Fokus auf dem Vertreter CrSBr liegt.

2.1. Van-der-Waals-Materialien

Die Materialklasse der vdW-Schichtkristalle zeichnet sich durch starke kovalente Bindungen zwischen den Atomen innerhalb einer Lage des Kristalls aus, wohingegen einzelne Lagen nur durch schwache vdW-Kräfte aneinander gebunden sind. Dadurch lassen sich einzelne Atomlagen solcher Kristalle vergleichsweise einfach isolieren [CG14, Jai18] und stellen ideale Systeme zur Erforschung von Quantenphänomenen in extrem dünnen Materialien dar [Nov16]. Wird die Bewegung der Elektronen auf eine einzige Atomlage beschränkt, die lediglich eine Dicke von wenigen Ångström (Å) aufweist, so kommen Quanteneinschlusseffekte zum Tragen. Dies führt zu reduzierten Freiheitsgraden der Ladungsträger und kann neuartige physikalische Eigenschaften in zwei Dimensionen (2D) hervorrufen, die sich deutlich von denen in drei Dimensionen (3D) unterscheiden. Seit der experimentellen Entdeckung von Graphen, das bemerkenswerte Eigenschaften wie eine quasi-relativistische Dispersion aufweist, jedoch keine für optische Anwendungen notwendige Bandlücke besitzt, wurden zahlreiche weitere vdW-Schichtkristalle mit den unterschiedlichsten physikalischen Eigenschaften identifiziert [Nov05, Gei07, Mak10, Nov12, Liu14a, Mir14]. Abhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung und Strukturkonfiguration lassen sich atomar dünne Materialien als metallisch, halbmetallisch, halbleitend, isolierend, supraleitend oder ferromagnetisch klassifizieren [Nov05, Mir14, Nov16, Han18]. Zu den bekanntesten Vertretern gehören neben Graphen auch Materialien wie hexagonales Bornitrid (hBN), schwarzer Phosphor und TMDCs.

Von besonderem Interesse sind halbleitende Materialien für die Miniaturisierung elektronischer und optoelektronischer Bauelemente [Rad11, Wan12, Jar14]. Zu ihnen zählen TMDCs wie WSe₂ und MoSe₂ (siehe Abb. 2.1a). Diese Materialklasse besitzt im Grenzfall einer Monolage eine direkte Bandlücke im sichtbaren bis nahinfraroten Spektralbereich [Spl10, Ton13], was sie besonders attraktiv für ultradünne optoelektronische Anwendungen und Nanotechnologien macht [Lia19]. Die starke

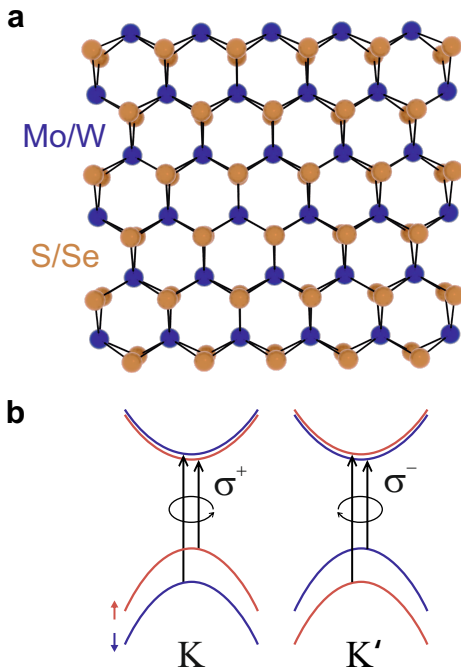


Abbildung 2.1 | Kristall- und Bandstruktur einer TMDC-Monolage. **a**, Hexagonales Kristallgitter einer TMDC-Monolage in Draufsicht. Die blauen Kugeln stellen die Übergangsmetallatome (beispielsweise Wolfram oder Molybdän) dar, während die orangenen Kugeln die Chalkogenatome (beispielsweise Schwefel oder Selen) repräsentieren. **b**, Schematische Bandstruktur einer TMDC-Monolage mit starker Spinaufspaltung der Bänder an den K/K' -Punkten. Die spinpolarisierten Bänder ermöglichen eine valley-selektive Anregung mit links- oder rechts-zirkular (σ^\pm) polarisiertem Licht. Adaptiert aus [Liu13].

Spin-Bahn-Kopplung in Kombination mit der gebrochenen Inversionssymmetrie des hexagonalen Kristallgitters resultiert in einer energetischen Aufspaltung der Valenzbandmaxima und Leitungsbandminima (auch Bandtäler, englisch: *valleys*) an den K/K' -Punkten in Spin-up- (\uparrow) - und Spin-down- (\downarrow) -Bänder [Xia12]. Daraus ergeben sich spezielle optische Auswahlregeln für den Interbandübergang, die eine effiziente spin- und valley-polarisierte Anregung durch zirkular polarisiertes Licht ermöglichen (siehe Abb. 2.1b) [Mak12, Jon13, Liu13]. Darüber hinaus treten in TMDC-Monolagen stark gebundene Elektron-Loch-Paare auf, die die optischen und elektronischen Eigenschaften maßgeblich beeinflussen [Mak13, Che14, He14, Poe15]. Deren detaillierte Beschreibung erfolgt in Kapitel 3. Eine Anpassung der Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Löchern ermöglicht es demnach, das Emissions- und Absorptionsverhalten von TMDC-Monolagen gezielt zu modifizieren.

In diesem Zusammenhang ist die schwache vdW-Wechselwirkung zwischen benachbarten Monolagen von wesentlicher Bedeutung, da sie es erlaubt, Materialien mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften auszudünnen und beliebig zu kombinieren (siehe Abb. 2.2) [Gei13]. Dies gelingt beispielsweise durch das vertikale Stapeln von einzelnen exfolierten Monolagen oder durch sequentielles Schichtwach-

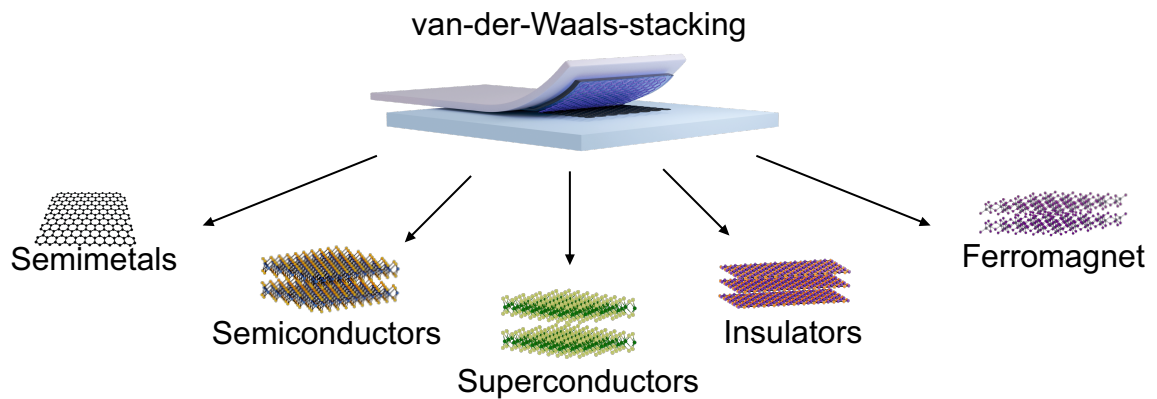


Abbildung 2.2 | Stapeln von vdW-Materialien unterschiedlicher Eigenschaften. Aufgrund der vdW-Wechselwirkung zwischen benachbarten Lagen können beliebige zweidimensionale Materialien durch vertikales Stapeln miteinander kombiniert werden. Darunter befinden sich Halbleiter, Isolatoren, Halbmetalle, Supraleiter und Ferromagnete.

tum [Nov16]. Die resultierenden Heterostrukturen bieten eine große Flexibilität bei der gezielten Anpassung der elektronischen Struktur, wobei die relative Orientierung der Lagen, Oberflächenrekonstruktionen und kontaktinduzierte Effekte systematisch eingestellt und genutzt werden können. Diese Stellschrauben erlauben es, neue exotische Phasen zu realisieren oder Bindungsverhältnisse von Exzitonen maßzuschneidern, was im späteren Kapitel 4.3 noch eingehender behandelt wird [Liu14b, Ale19]. VdW-Materialien heben sich damit von herkömmlichen Halbleiterstrukturen wie Indiumgalliumarsenid/Galliumarsenid (InGaAs/GaAs) ab, da diese ausschließlich auf kovalenten Bindungen beruhen und daher starken Einschränkungen hinsichtlich kombinierbarer Materialien aufgrund von Gitterfehlanspassungen unterliegen.

Die Familie der vdW-Materialien wurde kürzlich um eine bedeutende Gruppe erweitert: die zweidimensionalen vdW-Magnete [Gon17, Hua17, Sam17, Bur18, Wan22]. Diese Materialien besitzen eine intrinsische magnetische Ordnung und eröffnen die einzigartige Möglichkeit, Magnetismus in 2D zu untersuchen und zu manipulieren, was bisherige theoretische Konzepte in Frage stellen könnte [Wan19]. Zudem zeichnen sich zweidimensionale Magnete durch eine hohe Empfindlichkeit gegenüber externen

Faktoren aus. So können beispielsweise magnetische und elektrische Felder sowie mechanische Verspannungen eingesetzt werden, um die magnetische Ordnung gezielt zu beeinflussen [Jia21, Liu23]. Darüber hinaus eröffnet das Auftreten magneto-optischer Effekte in vdW-Magneten zusätzliche Möglichkeiten, ihre magnetischen Eigenschaften durch optische Anregung und umgekehrt zu manipulieren [Dab22]. 2D-Magnete gelten daher als vielversprechende Kandidaten für die Entwicklung zukünftiger, effizienter und anpassungsfähiger spintronischer Anwendungen und Bauelemente.

Im nächsten Abschnitt werden die Besonderheiten und physikalischen Eigenschaften von vdW-Magneten diskutiert. Besonders im Fokus der aktuellen Forschung steht der kürzlich wiederentdeckte vdW-Kristall CrSBr, der unter anderem durch seine außergewöhnliche Stabilität unter Umgebungsbedingungen hervorsteht [Bec90, Tel20]. Die einzigartigen kristallographischen und elektronischen Eigenschaften von CrSBr werden im abschließenden Teil dieses Abschnitts vorgestellt.

2.2. Van-der-Waals-Magnete

Die jüngste Entdeckung von Exzitonen in zweidimensionalen vdW-Magneten wie CrSBr hat ein besonderes Interesse an diesen Materialien geweckt [Lee21, Kle23]. Diese Systeme zeichnen sich durch eine potenziell starke Wechselwirkung zwischen den Elektron-Loch-Paaren und der intrinsischen magnetischen Ordnung des Materialsystems aus. Dieses Zusammenspiel ermöglicht es, stark gebundene Exzitonen, die an die zugrundeliegende magnetische Ordnung gekoppelt sind, zu erforschen und diese sogar *in situ* über den magnetischen Phasenübergang zu kontrollieren [Son22].

2.2.1. Magnetische Ordnung in niedrig-dimensionalen Materialien

Basierend auf theoretischen Überlegungen wurde lange Zeit angenommen, dass in zweidimensionalen Systemen keine stabile magnetische Ordnung auftreten kann. Diese Annahme beruht auf dem Mermin-Wagner-Theorem, das vorhersagt, dass zweidimensionale Materialien bei Temperaturen über dem absoluten Nullpunkt keine langreichweitige ferromagnetische (FM) oder antiferromagnetische (AFM)

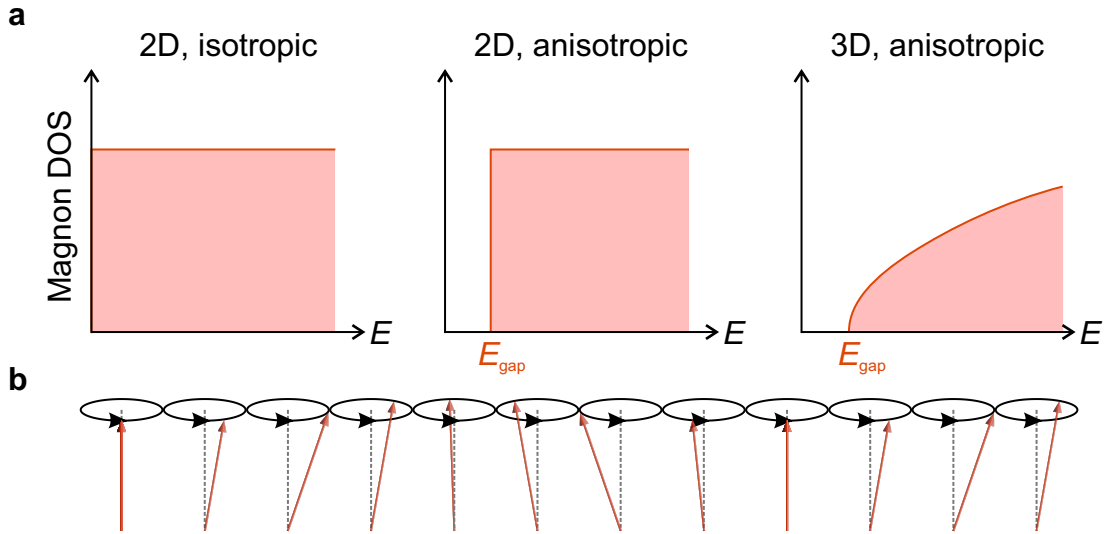


Abbildung 2.3 | Spinwellenanregung in 2D und 3D. **a**, Schematische Darstellung der Magnonzustandsdichte (englisch: *density of states*, kurz: DOS) für ein isotropes und anisotropes zweidimensionales System und ein anisotropes dreidimensionales System. Ausgehend von einer parabolischen Dispersionsrelation der Magnonen ist die Zustandsdichte in 2D (3D) eine Stufenfunktion (proportional zu \sqrt{E} , wobei E für die Anregungsenergie steht) [Est22, Sch22]. Die Anisotropie führt zur Ausbildung einer Energielücke E_{gap} im Anregungsspektrum. Adaptiert aus [Gon17]. **b**, Eindimensionale Darstellung einer Spinwelle.

Ordnung im Rahmen des zweidimensionalen isotropen Heisenberg-Modells aufweisen können [Mer66]. Dieses vereinfachte Modell beschreibt die Wechselwirkungen zwischen Elektronenspins in einem Vielteilchensystem. Der zugehörige Heisenberg-Hamilton-Operator lautet:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j. \quad (2.1)$$

Hier beschreibt J_{ij} die Austauschwechselwirkung zwischen den Atomen i und j mit Gesamtspin \mathbf{S}_i und \mathbf{S}_j auf benachbarten Plätzen im Kristallgitter. Falls $J < 0$ gilt, wird eine antiparallele Ausrichtung der benachbarten Spins und damit eine AFM-Ordnung begünstigt. Hingegen wird für $J > 0$ eine parallele Ausrichtung, also eine FM-Ordnung bevorzugt [Gib19, Tor20, Rud23].

Thermisch angeregte Fluktuationen reichen in diesem Modell bereits aus, um ei-

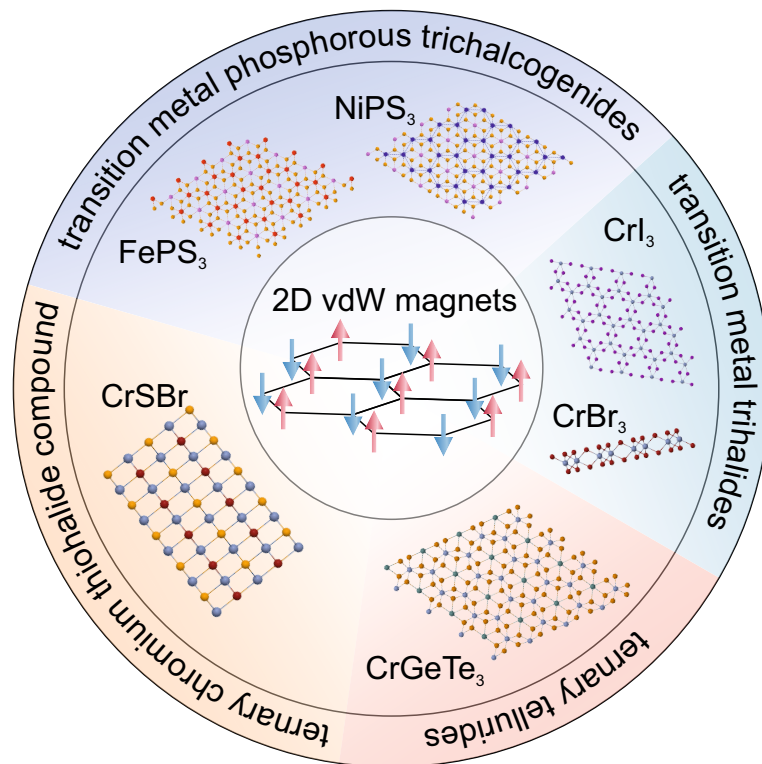


Abbildung 2.4 | Schematische Darstellung der Klassen der zweidimensionalen vdW-Magnete. Typische zweidimensionale vdW-Magnete und ihre Kristallstruktur. Die Materialien lassen sich je nach ihrer Zusammensetzung und Kristallstruktur in verschiedene Klassen einteilen.

ne spontane Symmetriebrechung zu bewirken und somit eine langreichweitige magnetische Ordnung in zwei Dimensionen zu destabilisieren. Allerdings kann eine magnetische Anisotropie das zuvor genannte Szenario verhindern, da sie zu einer Energielücke in der Spinwellenanregung führt und so beispielsweise das Auftreten von zweidimensionalen Ising-Ferromagneten erlaubt (siehe Abb. 2.3a). Spinwellen, auch als Magnonen bezeichnet, stellen kollektive Elementaranregungen der Spinstruktur der Elektronen in einem Kristallgitter dar (siehe Abb. 2.3b). In isotropen Systemen können Spinwellen thermisch leicht angeregt werden und unterdrücken die Ausbildung einer magnetischen Ordnung [Kap14, Est22, Sch22]. Eine Energielücke ist demnach entscheidend, um eine langreichweitige FM-Ordnung bei endlichen Temperaturen zu stabilisieren. Sie beeinflusst zudem die Übergangstemperatur maßgeblich, sodass

diese endliche Werte annimmt [Gon17]. Die meisten vdW-Magnete weisen aufgrund der reduzierten Kristallsymmetrie ihrer Schichtstrukturen bereits eine intrinsische magnetokristalline Anisotropie auf [Gib19, Jia21, Ahn24].

Die ersten experimentellen Nachweise für Ferromagnetismus in atomar dünnen Kristallen gelangen Gong *et al.* und Huang *et al.* mithilfe einer hochempfindlichen Mikroskopietechnik, der magneto-optischen Kerr-Mikroskopie. Sie konnten das Auftreten einer ferromagnetischen Ordnung in Monolagen der vdW-Kristalle Chromgermaniumtellurid ($\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$) und Chromtriodid (CrI_3) experimentell bestätigen [Gon17, Hua17]. Obwohl diese bahnbrechenden Experimente großes Interesse an vdW-Magneten ausgelöst haben, stellt die starke Abnahme der kritischen Temperatur T_c mit abnehmender Lagenanzahl ein Problem dar. So beträgt die kritische Temperatur in $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ -Monolagen lediglich $T_c = 25$ K und in CrI_3 -Monolagen $T_c = 45$ K.

Im Laufe der Zeit wurden kontinuierlich neue zweidimensionale Materialien entdeckt, die nicht nur eine magnetische Ordnung aufweisen, sondern auch durch eine vergleichsweise hohe kritische Temperatur überzeugen. Eine Übersicht über die Gruppe der zweidimensionalen magnetischen Materialien ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Neben den ferromagnetischen Vertretern CrI_3 und $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ wurden auch antiferromagnetische Materialien wie die Übergangsmetallphosphorsulfide FePS_3 und NiPS_3 identifiziert. Aufgrund ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften bieten zweidimensionale vdW-Magnete ein großes Potenzial für zukünftige Anwendungen in der Spintronik, insbesondere für spintronische Bauelemente, magnetische RAMs (MRAMs) und multifunktionale Halbleiter-Ferromagnet-Heterostrukturen [Hos22, Yan22].

Im Zuge der Suche nach zweidimensionalen Magneten mit einer hohen kritischen Temperatur ist auch das Material CrSBr zunehmend in den Fokus der Festkörperforschung gerückt. Theoretische Studien haben selbst für CrSBr -Monolagen kritische Temperaturen von bis zu $T_c \sim 160$ K vorhergesagt [Guo18, Wan20a]. Im folgenden Abschnitt wird dieses vielversprechende vdW-Material näher vorgestellt.

2.2.2. Der van-der-Waals-Magnet CrSBr

Magnetische Anisotropie ist eine grundlegende Voraussetzung für das Auftreten einer magnetischen Ordnung in zweidimensionalen Systemen. Ihre Stärke wird maßgeblich durch die Kristallsymmetrie und die Spin-Bahn-Kopplung bestimmt. In der Regel weisen magnetische Materialien daher eine ausgeprägte strukturelle Anisotropie auf. Ist diese besonders stark, so kann es zu einer Lokalisierung der elektronischen Zustände entlang einer bevorzugten Kristallrichtung kommen. Man spricht dann von einem quasi-eindimensionalen System. Diese zusätzliche Einschränkung der Elektronen wirkt sich deutlich auf deren Verhalten aus und eröffnet die Möglichkeit, stark korrelierte Phänomene in Festkörpern zu untersuchen. Eine solche außergewöhnliche Eigenschaft zeigt sich beispielsweise in Übergangsmetallchalkogenhalogeniden, zu denen auch CrSBr zählt. Dieses Material ist speziell wegen seiner hohen magnetischen Ordnungstemperatur, seiner Stabilität unter Umgebungsbedingungen sowie seiner halbleitenden elektronischen Struktur von besonderem wissenschaftlichem Interesse.

Quasi-eindimensionale Kristallstruktur

CrSBr gehört zur Gruppe der Übergangsmetallchalkogenhalogenide, die durch die Strukturformel MXY beschrieben wird. Dabei steht M für ein Übergangsmetall (Cr, Fe, V), X für ein Chalkogen (S, Se, O) und Y für ein Halogen (Br, Cl, I). CrSBr kristallisiert in der FeOCl-Struktur, die durch die orthorhombische Raumgruppe $Pmmn$ und die Punktgruppe D_{2h} charakterisiert ist [Gös90]. Einzelne Lagen sind aus rechteckigen CrS-Ebenen aufgebaut, die von Br-Atomen umschlossen werden (siehe Abb. 2.5). Jedes Chromatom geht dabei eine Bindung mit vier Schwefel- und zwei Bromatomen ein, wodurch ein verzerrtes Oktaeder entsteht. Die resultierenden Bindungswinkel unterscheiden sich stark entlang der kristallographischen Richtungen: entlang der a -Richtung beträgt der Winkel etwa 90° , entlang der b -Richtung hingegen rund 160° [Yan21, Bo23, Zie24]. Auch die Gitterparameter $a = 3,50 \text{ \AA}$, $b = 4,76 \text{ \AA}$ und $c = 7,96 \text{ \AA}$ verdeutlichen die ausgeprägte strukturelle Anisotropie [Bec90, Tel20]. Innerhalb einer solchen Lage dominieren starke kovalente Bindungen, während zwischen benachbarten Lagen lediglich schwache vdW-Wechselwirkungen vorliegen. Diese vdW-Lücke, in Kombination mit den äußeren Bromatomen, führt zu einer geringen Interlagenkopplung [Kle23].

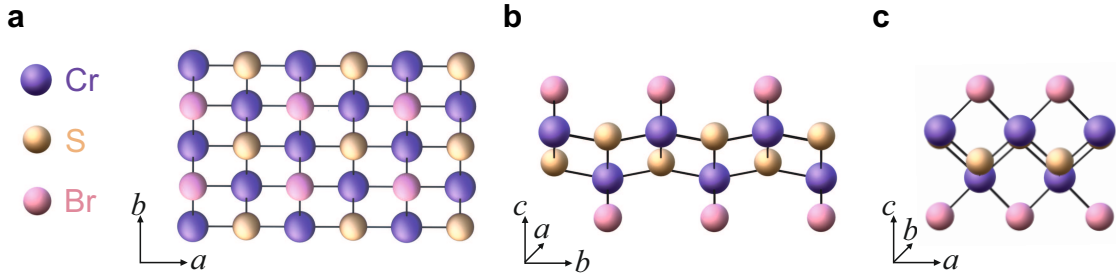


Abbildung 2.5 | Quasi-eindimensionale Kristallstruktur von CrSBr. Kristallstruktur einer CrSBr-Monolage entlang der c - (a), a - (b) und b - (b) Richtung. Die violetten Kugeln repräsentieren die Chromatome (Cr), während die gelben Kugeln Schwefelatome (S) und die rosa Kugeln Bromatome (Br) darstellen.

Quasi-eindimensionale elektronische Struktur

Die starke strukturelle Anisotropie von CrSBr spiegelt sich ebenfalls in der elektronischen Bandstruktur wider. Das Valenzband setzt sich primär aus den $3d$ -Orbitalen der Chromatome und den $4p$ -Orbitalen der Bromatome zusammen, während das Leitungsband einen wesentlichen Orbitalcharakter aus den $3d$ -Orbitalen der Chromatome und $3p$ -Orbitalen der Schwefelatome aufweist [Zie24]. DFT+ GW -Rechnungen zeigen, dass das energetisch niedrigste Leitungsband nahezu flach entlang der Γ -X-Richtung, allerdings stark dispersiv entlang der Γ -Y-Richtung verläuft [Kle23]. Abbildung 2.6a stellt die zugehörige Brillouin-Zone von CrSBr mit den Hochsymmetriepunkte Γ , X und Y dar [Lin24]. Hier sind die kristallographischen Richtungen a und b als Γ -X beziehungsweise Γ -Y definiert. Die elektronische Anisotropie führt zu einer Lokalisierung der elektronischen Zustände entlang der b -Richtung sowie zu stark unterschiedlichen effektiven Massen entlang der a - und b -Richtungen [Wil21, Kle23]. Für das Leitungsbandminimum ergeben sich die entsprechenden Werte $m_a^e = 7,31 \times m_0$ und $m_b^e = 0,14 \times m_0$ [Kle23], wobei m_0 die freie Elektronenmasse ist. Im Vergleich dazu sind die Unterschiede der effektiven Massen des Valenzbandmaximums deutlich geringer. Das daraus resultierende Verhältnis der effektiven Massen für Elektronen ($m_a^e/m_b^e = 52$) übersteigt das der effektiven Massen für Löcher ($m_a^h/m_b^h = 6$) um etwa eine Größenordnung. Darüber hinaus weist die elektronische Bandstruktur eine direkte Bandlücke von etwa 1,5 eV am Γ -Punkt auf (siehe Abb. 2.6b) [Tel20, Kle23]. Diese überschreitet die Bandlücke vieler bislang untersuchter zweidimensionaler

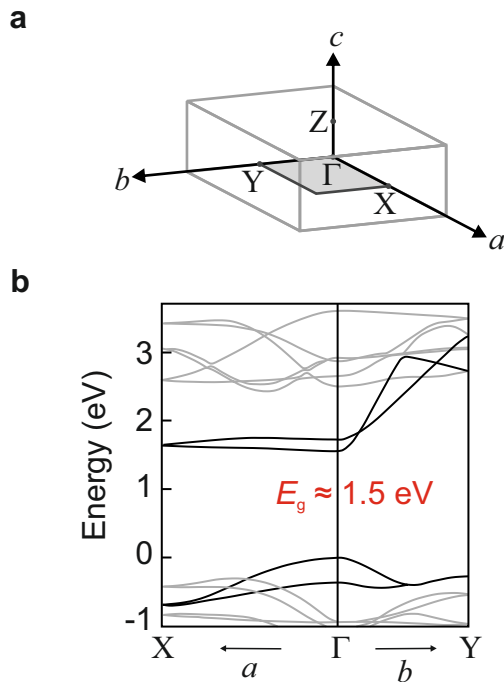


Abbildung 2.6 | Quasi-eindimensionale elektronische Bandstruktur von CrSBr. **a**, Brillouin-Zone mit den Positionen der Hochsymmetriepunkte Γ , X und Y . **b**, Elektronische Bandstruktur eines CrSBr-Volumenkristalls entlang der X - Γ - Y -Linie. Der direkte Interbandübergang befindet sich am Γ -Punkt mit einer Energie von $E_g = 1,5$ eV im Volumenmaterial, bestimmt aus DFT+ GW -Rechnungen. Die kristallographische a - (b -) Richtung entspricht der Γ - X - (Γ - Y -) Richtung. Angepasst und entnommen mit Genehmigung aus [Kle23]. Copyright © 2023, *American Chemical Society*.

magnetischer Halbleiter. Bemerkenswert ist, dass sich die elektronische Bandstruktur beim Übergang vom Volumenkristall zur Monolage aufgrund der schwachen Interlagenhybridisierung kaum verändert. Lediglich die Energie der Bandlücke erhöht sich infolge der reduzierten dielektrischen Abschirmung in der Monolage [Kle24]. In CrSBr sind die elektronischen Zustände selbst im Volumenkristall auf einzelne Lagen und auf eine bevorzugte Kristallrichtung beschränkt. Daher verhält es sich wie ein quasi-eindimensionales Material.

Magnetische Eigenschaften

In CrSBr liegen die Chromionen überwiegend in der Oxidationsstufe Cr^{3+} mit einer paramagnetischen $3d$ -Elektronenkonfiguration und Spin $S = 3/2$ vor, was zu einem magnetischen Moment von etwa $3,03 \mu_B$ pro Chromatom führt [Yan21, Est22]. Das starke Kristallfeld, das durch die angrenzenden Atome und deren Orbitale erzeugt wird, hebt die Entartung der d -Orbitale auf und spaltet sie in energetisch niedrigere, besetzte t_{2g} - und energetisch höhere, unbesetzte e_g -Orbitale auf. Wie in Abbildung 2.7 dargestellt, ergibt sich daraus nach der Hundschen Regel eine Besetzung der niederenergetischen t_{2g} -Orbitale durch drei Elektronen mit parallelem Spin, was zu einem

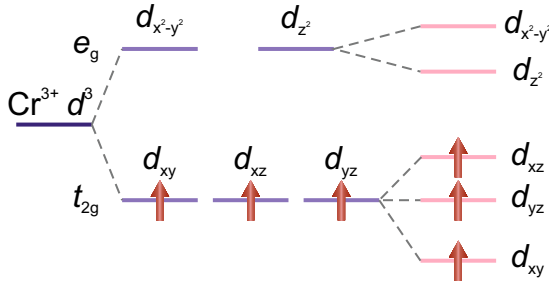


Abbildung 2.7 | Aufhebung der Entartung der d -Orbitale durch das Kristallfeld. Die Symmetrie des Kristallgitters führt zu einer Aufspaltung der d -Orbitale in zwei e_g - und drei t_{2g} -Orbitale in CrSBr [Kle22].

maximalen Gesamtspin von $S = 3/2$ führt [Wan20a, Kle22, LP22]. Die stabilste magnetische Anordnung, das heißt der Ferromagnetismus innerhalb einer Lage von CrSBr, lässt sich gut durch das zweidimensionale Heisenberg-Modell beschreiben, das eine ferromagnetische Austauschwechselwirkung zwischen den lokalisierten Spins an den Cr-Atomen vorhersagt. Genauer betrachtet ergibt sich die ferromagnetische Ordnung in einer CrSBr-Monolage aus den starken Superaustauschwechselwirkungen über Cr-Br-Cr- (J_2) und Cr-S-Cr-Bindungen (J_1), wie in Abbildung 2.8a veranschaulicht. Für Cr^{3+} -Ionen mit halbgefüllten d -Orbitalen wird nach den Goodenough-Kanamori-Anderson-Regeln eine ferromagnetische Kopplung bei einem Bindungswinkel von 90° und eine antiferromagnetische Kopplung bei einem Bindungswinkel von 180° erwartet [Kan59, Goo63]. Entsprechend werden für J_1 und J_2 FM-Kopplungen vorhergesagt, während J_3 hingegen eine AFM-Kopplung begünstigt. Experimentelle Untersuchungen zeigten jedoch, dass für alle drei Austauschpfade eine ferromagnetische Kopplung bevorzugt wird [Wan20a, Sch22, Kle24, Zie24]. Die stabilste magnetische Ordnung entspricht demnach einer ferromagnetischen Ausrichtung der Spins innerhalb der Lagenebene entlang der b -Richtung. Folglich liegt die magnetisch leichte Achse entlang dieser Richtung [Tel20]. Im Gegensatz dazu werden die magnetischen Austauschwechselwirkungen zwischen benachbarten Lagen durch eine Super-Superaustauschwechselwirkung vermittelt, die über Cr-Br-Br-Cr-Bindungen mit einer vdW-Lücke erfolgt. Hierfür konnte eine AFM-Kopplung zwischen benachbarten Lagen berechnet werden [Yan21]. Unterhalb der Néel-Temperatur, $T_N = 132$ K, weist CrSBr somit eine antiferromagnetische Ordnung des Typs A auf, bei der die magnetischen Momente benachbarter Schichten antiparallel entlang der c -Richtung ausgerichtet sind (siehe Abb. 2.8b) [Bec90]. Es wurde festgestellt, dass sich diese

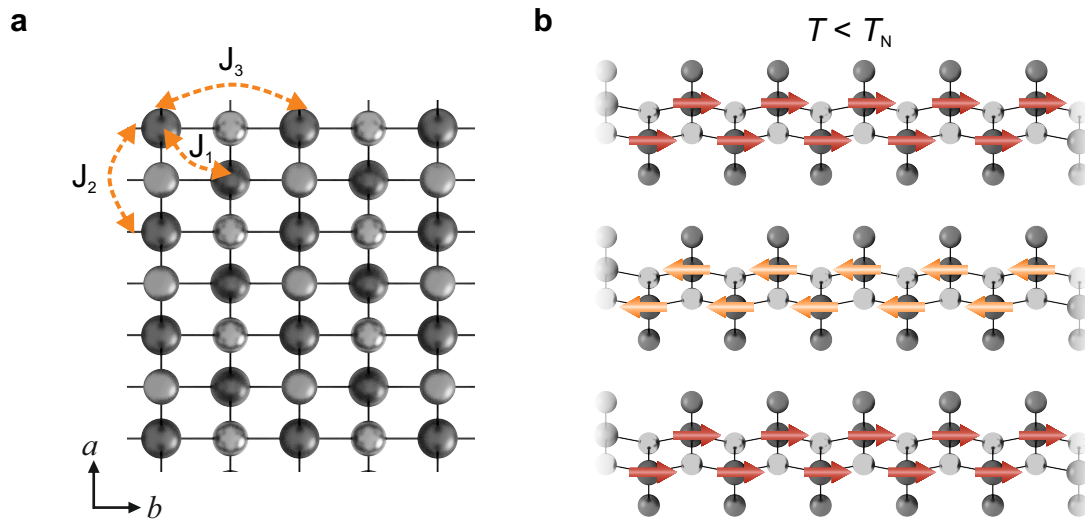


Abbildung 2.8 | Magnetische Ordnung in einem CrSBr-Volumenkristall.
a, Draufsicht einer CrSBr-Monolage. Die Pfeile zeigen die Wege der magnetischen Austauschwechselwirkung (J_1 , J_2 , J_3) zu den nächsten benachbarten Cr-Atomen an.
b, Seitenansicht gestapelter und vdW-gebundener CrSBr-Monolagen. Unterhalb der Néel-Temperatur $T < T_N$ sind die magnetischen Momente (Pfeile) innerhalb einer Lage parallel entlang der b -Richtung ausgerichtet, jedoch antiparallel in Bezug auf benachbarte Lagen, was einer antiferromagnetischen Ordnung des Typs A entspricht.

Spinausrichtung drastisch auf die optischen Eigenschaften des Materials auswirkt. Beim Vermessen der optischen Bandlücke von CrSBr in Abhängigkeit von der Temperatur konnte eine abrupte Änderung dieser Größe im Bereich des magnetischen Phasenübergangs nachgewiesen werden [Wil21]. Da die optische Bandlücke, die in der Nähe von 1,32 eV liegt, der Rekombination von Exzitonen in CrSBr entspricht, wurde dieses Verhalten auf eine Kopplung der Exzitonen an die magnetische Ordnung zurückgeführt [Wil21]. Diese Beobachtung verdeutlicht, dass Exzitonen in magnetischen vdW-Materialien aufgrund ihrer Kopplung an magnetische Freiheitsgrade völlig neue Perspektiven zur gezielten Kontrolle der optischen Eigenschaften bieten.

Im Folgenden werden die Besonderheiten von Exzitonen in vdW-Magneten am Beispiel eines CrSBr-Volumenkristalls näher vorgestellt. Zuvor erfolgt jedoch eine grundlegende allgemeine Beschreibung von Exzitonen in zweidimensionalen Systemen, die als Basis für das Verständnis dient.

Exzitonen in van-der-Waals-Materialien

Die schwachen anziehenden Kräfte zwischen benachbarten Lagen ermöglichen es, einzelne Schichten eines vdW-Kristalls mit vergleichsweise einfachen Methoden wie der mechanischen Exfoliation zu isolieren. Die so gewonnenen atomar dünnen Schichten offenbaren neuartige und faszinierende physikalische Eigenschaften, die sich aus der reduzierten Dimensionalität und Kristallsymmetrie ergeben. Zudem kann das Fehlen der Interlagenkopplung die elektronische Bandstruktur signifikant beeinflussen [Lia19, Cha20]. Ein prominentes Beispiel hierfür ist der Übergang in TMDCs von einer indirekten Bandlücke im Volumenkristall zu einer direkten Bandlücke in der Monolage [Mak10, Spl10]. Darüber hinaus führen starke Coulomb-Wechselwirkungen zur Bildung von Exzitonen mit hohen Oszillatorstärken und Bindungsenergien, die jene in Volumenkristallen um bis zu einer Größenordnung übertreffen können [Che14, He14, Poe15]. Exzitonen prägen somit maßgeblich die elektrischen und optischen Eigenschaften zweidimensionaler Halbleitermaterialien.

In diesem Kapitel werden zunächst die theoretischen Grundlagen zur Beschreibung von Exzitonen in zweidimensionalen vdW-Materialien vorgestellt. Der zweite Abschnitt widmet sich den Eigenschaften von Exzitonen in vdW-Magneten, wobei insbesondere der Einfluss der quasi-eindimensionalen elektronischen Struktur sowie der Kopplung an die magnetische Ordnung im Fokus stehen.

3.1. Exzitonen in zweidimensionalen Materialien

In einer vereinfachten Beschreibung entspricht ein Exziton einem Elektron-Loch-Paar, das entsteht, wenn ein Elektron ins Leitungsband angehoben wird und eine Fehlstelle, ein sogenanntes Loch, im Valenzband hinterlässt. Die attraktive Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem negativ geladenen Elektron und dem positiv geladenen Loch führt zu gebundenen Zuständen, ähnlich denen eines Wasserstoffatoms aufgrund der Coulomb-Anziehung zwischen Elektron und Proton. Erstreckt sich die räumliche Ausdehnung eines Exzitons auf mehrere Gitterperioden, so spricht man von Wannier-Mott-Exzitonen. Diese können analog zur Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom mit einer reduzierten effektiven Masse beschrieben werden [Qui22]:

$$H = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2\mu_{\text{eh}}} - V(r), \quad (3.1)$$

wobei $\mu_{\text{eh}} = (m_e^{-1} + m_h^{-1})^{-1}$ die reduzierte Masse des Elektron-Loch-Paares und $V(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r}$ das Coulomb-Potential angibt mit der Elementarladung e und der Permittivität $\epsilon_r\epsilon_0$. Die Gleichung entspricht einer Zwei-Teilchen-Schrödingergleichung für die Relativbewegung eines Elektrons und eines Lochs, die über das anziehende Coulomb-Potential $V(r)$ wechselwirken, und ist als Wannier-Gleichung bekannt [Hau09]. In zweidimensionalen Materialien ist die Bewegung eines Elektrons um ein positives Loch auf eine Ebene beschränkt und die stationäre Schrödingergleichung lässt sich in Polarkoordinaten ausdrücken:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_{\text{eh}}} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) + V(r) \right] \psi(r, \varphi) = E\psi(r, \varphi). \quad (3.2)$$

Daraus ergeben sich diskrete Energieniveaus der Rydberg-Serie für Exzitonen in 2D [Yan91, Che14]:

$$E_n^{\text{2D}} = E_{\text{gap}} - \frac{e^4 \mu_{\text{eh}}}{2\hbar^2 \epsilon_r^2} \frac{1}{(n - \frac{1}{2})^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2(m_e^* + m_h^*)}, \quad (3.3)$$

hier bezeichnet E_{gap} die Bandlücke des Materials, ϵ_r die Dielektrizitätskonstante der Umgebung, $m_{e/h}^*$ die effektive Masse des Elektrons beziehungsweise des Lochs und K den Schwerpunktsimpuls des Exzitons [Qui22].

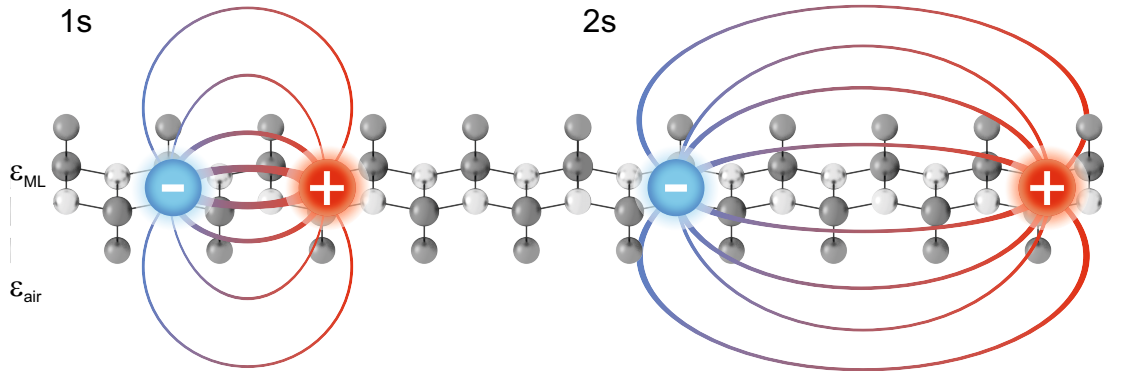


Abbildung 3.1 | Exzitonen in einer Monolage. Schematische Darstellung der dielektrischen Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron (blaue Kugel) und Loch (rote Kugel) für den exzitonischen 1s- und 2s-Zustand. Für Zustände mit höheren Hauptquantenzahlen verlaufen die elektrischen Feldlinien zunehmend außerhalb der Monolagenebene und somit in einem Bereich mit einer geringeren effektiven Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{\text{air}} < \epsilon_{\text{ML}}$.

Mit dem klassischen Coulomb-Potential können Exzitonen in dreidimensionalen Volumenkristallen gut erfasst werden, jedoch unterscheidet sich die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch in zweidimensionalen Materialien wesentlich. Der Grund hierfür liegt im Verlauf der elektrischen Feldlinien zwischen Elektron und Loch überwiegend außerhalb der Atomebene und der daraus resultierenden reduzierten dielektrischen Abschirmung. Um diesen Umstand, die Beschränkung der Exzitonen in einer atomar dünnen Schicht sowie die daraus resultierende verstärkte Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch zu berücksichtigen, wird die Elektron-Loch-Wechselwirkung mit dem Rytova-Keldysh-Potential beschrieben [Ryt67, Kel79]:

$$V_{\text{eh}}(r) = -\frac{\pi}{2r_0} \left[H_0 \left(\frac{\kappa r}{r_0} \right) - Y_0 \left(\frac{\kappa r}{r_0} \right) \right], \quad (3.4)$$

wobei H_0 die Struve-Funktion nullter Ordnung, Y_0 die Neumann-Funktion nullter Ordnung, $\kappa = \frac{\epsilon_r + \epsilon'_r}{2}$ die mittlere Dielektrizitätskonstante der angrenzenden Materialien, r_0 die Abschirmlänge und r der Elektron-Loch-Abstand ist. Die Gleichung beschreibt eine abgeschwächte Wechselwirkung im Vergleich zum Coulomb-Potential für kurze Abstände $r < r_0$, während für große Abstände das klassische Coulomb-Potential wiederhergestellt wird. Dieses Modell berücksichtigt die unterschiedliche Ausbreitung der exzitonischen Wellenfunktionen verschiedener Zustände im Realraum, was als

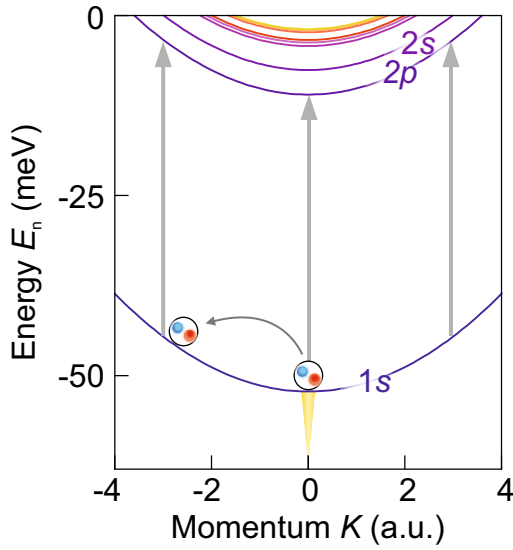


Abbildung 3.2 | Dispersionsrelation von Exzitonen. Exzitonendispersionsrelation als Funktion des Schwerpunktsimpulses K für gebundene Zustände E_n nach Gleichung 3.3 am Beispiel von CrSBr mit den effektiven Massen $m_b^e = 0,14 \times m_0$ und $m_b^h = 0,45 \times m_0$, entnommen aus [Kle23]. Neben optisch hellen Zuständen im Lichtkegel bei $|K| \simeq 0$ können Elektron-Loch-Paare (blaue und rote Kugeln) auch optisch dunkle Zustände bei $|K| > 0$ über Streuprozesse (dunkelgrauer Pfeil) besetzen. Die hellgrauen Pfeile stellen mögliche Intradbandübergänge dar.

„Anti-Screening“ bezeichnet wird [Che14, Qiu16]. Für Zustände mit einer höheren Drehimpulsquantenzahl l und größerem Radius verlaufen die elektrischen Feldlinien zwischen Elektron und Loch zunehmend außerhalb der Monolage, wodurch diese schwächer abgeschirmt werden (siehe Abb. 3.1). Als Folge ist die Entartung für Zustände mit gleicher Hauptquantenzahl n aufgehoben. So sind p -Orbitale beispielsweise stärker gebunden als s -Orbitale derselben Hauptquantenzahl (siehe Abb. 3.2) [Ye14]. Die Rydberg-Serie für Exzitonen unterscheidet sich demnach deutlich von der Rydberg-Serie für das Wasserstoffatom. Letztendlich ergeben sich in Halbleitermonolagen wie WSe₂ und MoSe₂ Bindungsenergien im Bereich von mehreren hundert meV [Che14, Poe15].

Neben optisch hellen Zuständen bei $|K| \simeq 0$ können Exzitonen durch Streuprozesse, wie beispielsweise mit Phononen, auch Zustände mit $|K| > 0$ besetzen (siehe Abb. 3.2). Da diese Zustände nicht direkt optisch angeregt werden können und somit auch nichtstrahlend zerfallen, werden diese Zustände als optisch dunkel bezeichnet. Die Rekombination von dunklen Exzitonen erfordert neben der Photonemission einen zusätzlichen Impulsübertrag, da Photonen nur einen vernachlässigbaren Impulstransfer liefern [Ye14, Poe15, Ber18]. Ebenso kann die Besetzung von Bändern unterschiedlicher Spinpolarisation durch Spin-Umklapp-Prozesse oder die räumliche Trennung von Elektron und Loch durch Interlagentunneln zur Formation von optisch dunklen Exzitonen führen [Wan18, Mer19]. Da ein Großteil der Exzitonen bereits innerhalb

weniger 100 fs nach optischer Anregung in dunkle Zustände streut [Ban23], bedarf es neben Spektroskopiemethoden, die sensitiv auf Interbandübergänge sind, weiterer Ansätze, um dunkle Exzitonen zugänglich zu machen. In dieser Arbeit wird eine Methode eingesetzt, die unabhängig von den Auswahlregeln für Interbandübergänge ist. Diese wird in Kapitel 4 detailliert beschrieben.

3.2. Exzitonen in van-der-Waals-Magneten

Der experimentelle Nachweis einer Kopplung von Exzitonen an die magnetische Ordnung eines vdW-Magneten hat einen völlig neuen Freiheitsgrad für die gezielte Steuerung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch hervorgebracht [Wil21]. Die Spinausrichtung benachbarter Monolagen im Kristall kann den Quanteneinschluss der exzitonischen Wellenfunktionen maßgeblich beeinflussen und somit die Bindungsenergie der Elektron-Loch-Paare kontrollieren. Dieses komplexe Zusammenspiel hat ein großes Interesse an vdW-Magneten geweckt. Darüber hinaus weisen vdW-Magnete oftmals eine ausgeprägte strukturelle Anisotropie auf, die in Volumenkristallen zu einer zusätzlichen Einschränkung der Exzitonen und somit zu einer stärkeren Coulomb-Wechselwirkung führt. Im Folgenden werden die Auswirkungen der genannten Eigenschaften auf das Verhalten der Exzitonen am Beispiel des magnetischen Halbleitermaterials CrSBr demonstriert.

Quasi-eindimensionale Exzitonen

In vdW-Magneten wie CrSBr führt das Zusammenspiel aus der schwachen Interlagenkopplung sowie der quasi-eindimensionalen kristallographischen und elektronischen Struktur zu besonderen Eigenschaften der Exzitonen. Der dadurch erhöhte Quanteneinschluss ermöglicht stark gebundene Elektron-Loch-Paare, die selbst in Volumenkristallen bei Raumtemperatur stabil sind. Zur Veranschaulichung der Auswirkungen der starken Anisotropie des Materials auf die Exzitonen kann zunächst ein vereinfachtes Modell der Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom im Zweidimensionalen herangezogen werden (vgl. Abschnitt 3.1). Darin wird CrSBr durch ein asymmetrisches Keldysh-Potential beschrieben (vgl. Gleichung 3.4). Abbildung 3.3 zeigt zum Vergleich das Keldysh-Potential im Falle einer isotropen ($\epsilon_b = \epsilon_a$) und

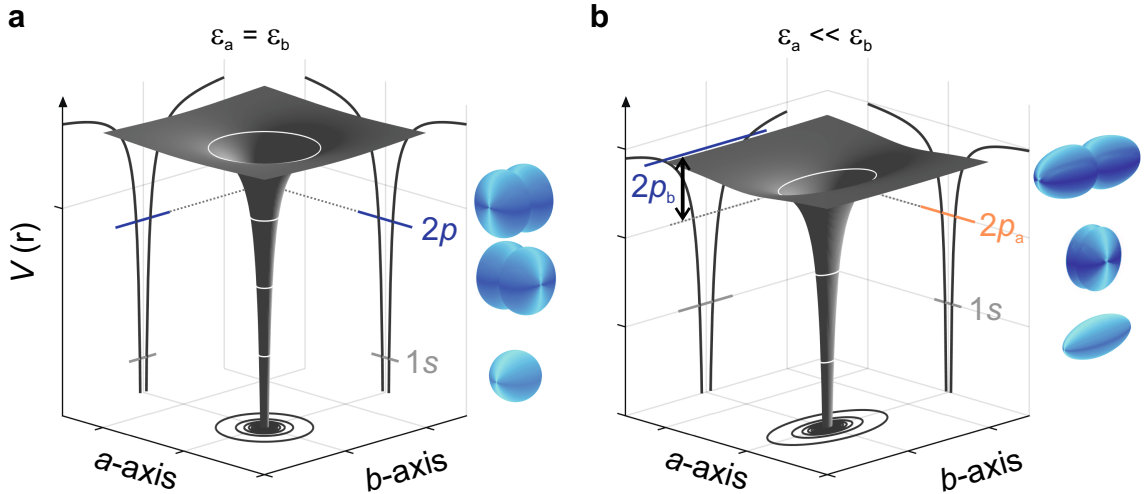


Abbildung 3.3 | Schematische Darstellung des Keldysh-Potentials und dessen Eigenzustände. **a**, Isotropes Keldysh-Potential für ein Exziton in einem 2D-Material ($\epsilon_b = \epsilon_a$). Die $2p$ -Zustände (blaue Linien) sind energetisch entartet. Die blauen Isoflächen zeigen das $1s$ - und die $2p$ -Orbitale. **b**, Anisotropes Keldysh-Potential für ein Exziton in einem quasi-eindimensionalen Material. Die unterschiedlichen Permittivitäten entlang der a - und b -Richtung ($\epsilon_b \gg \epsilon_a$) bewirken eine Dehnung des Potentials entlang der b -Richtung und eine Aufhebung der Entartung des $2p$ -Niveaus (Pfeil, blaue und orange Linie). Die blauen Isoflächen stellen das $1s$ -Orbital und die $2p$ -Orbitale dar.

einer anisotropen ($\epsilon_b \gg \epsilon_a$, [Kle23, Dir23]) dielektrischen Abschirmung entlang der kristallographischen a - und b -Richtungen in der Lagenebene. Im Gegensatz zu einem symmetrischen Keldysh-Potential (siehe Abb. 3.3a), wie etwa bei TMDCs, ist die Entartung der $2p$ -Energieniveaus im asymmetrischen Fall von CrSBr (siehe Abb. 3.3b) aufgehoben. Die gebrochene Rotationssymmetrie und die Stärke der Anisotropien der effektiven Masse und der dielektrischen Abschirmung bestimmen dabei die Energie der Aufspaltung [Qiu17], welche in dieser Arbeit erstmals experimentell bestimmt wurde (vgl. Kapitel 5).

Des Weiteren lassen sich aus dem Modell die Wellenfunktionen der $1s$ - und $2p$ -Zustände ableiten. Während im isotropen Fall die $2p$ -Orbitale in beide Raumrichtungen symmetrisch vorliegen, ändert sich dies im anisotropen Fall deutlich (siehe Abb. 3.3, blaue Isoflächen). Aufgrund der starken Abschirmung entlang der b -Richtung erstrecken sich die Wellenfunktionen in diese Richtung, wohingegen sie entlang der

a -Richtung gestaucht sind. Zusammengenommen wirken sich diese Effekte drastisch auf die interne Struktur der Exzitonen aus. Zudem geht aus Gleichung 3.3 hervor, dass eine hohe reduzierte effektive Masse μ_{eh} die Bindungsenergie der Exzitonen signifikant erhöht. Für CrSBr ergibt sich beispielsweise aus den hohen effektiven Massen von Elektron und Loch entlang der a -Richtung ein Wert von $\mu_{\text{eh}} = 2,05 \times m_0$. Dieser Wert unterscheidet sich deutlich von der reduzierten effektiven Masse von Exzitonen in TMDC-Monolagen wie WS₂, die lediglich $\mu_{\text{eh}} = 0,16 \times m_0$ beträgt [Che14]. Insgesamt wirkt sich die Anisotropie von CrSBr deutlich auf die Eigenschaften der Exzitonen aus, sodass diese als quasi-eindimensional bezeichnet werden.

Exzitonen gekoppelt an die magnetische Ordnung

Des Weiteren können sowohl die Bindungsenergie als auch die Lebensdauer der Exzitonen stark von der Spinausrichtung in vdW-Magneten wie CrSBr abhängen. Die komplexe Wechselwirkung zwischen gebundenen Elektron-Loch-Paaren und den magnetischen Freiheitsgraden des Materials eröffnet dabei einzigartige Möglichkeiten, Coulomb-Korrelationen über die Spinordnung gezielt zu kontrollieren.

Frühere Arbeiten von Wilson *et al.* zeigten bereits, dass die optische Bandlücke in CrSBr beim Phasenübergang von der antiferromagnetischen in die magnetfeldinduzierte ferromagnetische Ordnung eine deutliche Rotverschiebung erfährt [Wil21]. Abbildung 3.4 zeigt die Photolumineszenz einer CrSBr-Bilage in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke entlang der magnetisch leichten Achse, die der kristallographischen b -Richtung entspricht. Ohne äußeres Magnetfeld liegt der Interbandübergang bei einer Energie von etwa 1,34 eV. Bei einer kritischen Magnetfeldstärke von $B = 0,134$ T tritt eine sprunghafte Rotverschiebung der Photolumineszenz auf, die auf eine Neuausrichtung der Spins entlang der b -Richtung zurückgeführt wird und den Übergang in eine ferromagnetische Ordnung andeutet. In der FM-Phase führt eine verstärkte Interlagenhybridisierung zu einer Ausbreitung der exzitonischen Wellenfunktionen, insbesondere die der Elektronen, über benachbarte Lagen hinweg. Diese Delokalisierung von Elektron- und Loch-Orbitalen wirkt sich deutlich auf die Energie des Interbandübergangs aus [Wil21, Li24].

Damit liefert Interbandspektroskopie bereits überzeugende Hinweise darauf, dass die magnetische Ordnung Interlagenhybridisierung in CrSBr beeinflusst [Wil21, Kle23,

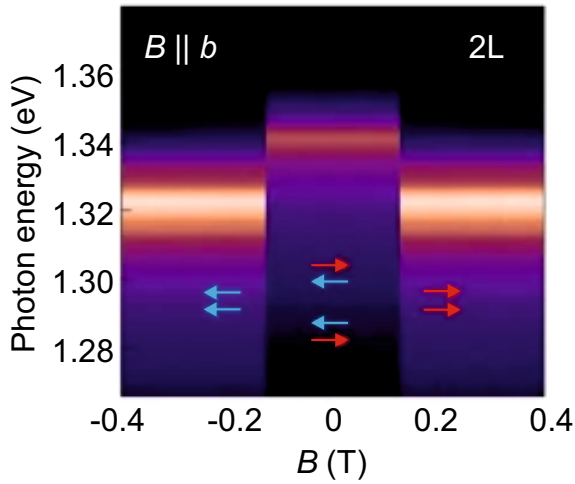


Abbildung 3.4 | Magnetfeldabhängige Photolumineszenz. Photolumineszenzspektren einer CrSBr-Bilage in Abhängigkeit eines externen Magnetfeldes, aufgenommen entlang der magnetisch leichten Achse (b -Richtung). Die Pfeile zeigen die möglichen Spinorientierungen in beiden Lagen. Adaptiert mit Genehmigung aus [Wil21]. Copyright © 2021, *The Author(s)*, under exclusive licence to Springer Nature Limited.

Dir23], was sich in einer energetischen Verschiebung der Interbandresonanzen optisch heller Exzitonen äußert. Mit dieser Spektroskopiemethode lässt sich jedoch nicht eindeutig feststellen, ob die beobachteten Veränderungen auf einen Einfluss der magnetischen Ordnung auf Coulomb-Korrelationen zwischen Elektron und Loch oder auf eine Renormierung der Einteilchen-Bandstruktur beim Phasenübergang zurückzuführen sind [Kir11, Wil21]. Beide Effekte können sich in vergleichbarer Weise im Photolumineszenzverhalten manifestieren. Gleichzeitig erschwert die geringe Oszillatorstärke für Interbandübergänge entlang der kristallographischen a -Richtung [Kle23] Schlussfolgerungen über die vollständige interne Struktur der Exzitonen in CrSBr.

In dieser Arbeit wird daher ein alternativer Zugang gewählt, der als exzitonische Rydberg-Spektroskopie bekannt ist [Kai03, Pas11, Poe15, Mer19, Mer20]. Mittels Impulsen im mittelinfraroten Spektralbereich können Intrabandübergänge zwischen den quantisierten Energieniveaus der Exzitonen untersucht werden. Diese Übergänge sind vollständig durch Coulomb-Korrelationen geprägt und unterliegen nicht den Auswahlregeln für Interbandübergänge zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband. Diese Methode wird im folgenden Kapitel vorgestellt.

Nahinfrarot-Anrege-Mittelinfrarot-Abtast-Spektroskopie

Viele außergewöhnliche Eigenschaften von Quantenmaterialien resultieren aus Coulomb-Korrelationen, die elektronische Quasiteilchen und ihre Wechselwirkungen definieren. Die Untersuchung solcher Vielteilcheneffekte gewährt daher wertvolle Einblicke in Phänomene wie unkonventionelle Supraleitung, Mott-isolierende Phasen und Ladungsdichtewellen [Cao18a, Cao18b, Por14b]. Insbesondere in vdW-Materialien führen starke Coulomb-Wechselwirkungen zu einer Vielzahl faszinierender, teils noch unentdeckter Eigenschaften [Nov16]. Deren Untersuchung erfordert empfindliche Spektroskopiemethoden, die nicht nur zum grundlegenden Verständnis der Festkörperphysik beitragen, sondern auch neue Perspektiven für Anwendungen in der Nanoelektronik, Optoelektronik und Quantentechnologie eröffnen.

Nahinfrarot-(NIR-)Anrege-Mittelinfrarot-(MIR-)Abtast-Spektroskopie erweist sich dabei als vielversprechende Methode. Sie erlaubt es, Elektron-Loch-Paare präzise auf ihren intrinsischen Zeitskalen zu untersuchen und dabei Einblicke in deren Bindungsenergie, räumlichen Einschluss und Lebensdauer zu gewinnen [Hub01, Poe15, Mer19]. In diesem Kapitel werden das grundlegende Titan:Saphir-Lasersystem sowie der experimentelle Messplatz zur NIR-Anrege-MIR-Abtast-Spektroskopie vorgestellt, die auf der Generation und Detektion von phasenstarrten MIR-Wellenformen basiert. Um die Empfindlichkeit dieser Methode zu demonstrieren, werden abschließend strukturelle Ansätze zur Kontrolle von Exzitonen in TMDC-Monolagen vorgestellt.

4.1. Optischer Aufbau

4.1.1. Titan:Saphir-Verstärkersystem

Die Untersuchung niederenergetischer Elementaranregungen in Festkörpern, die nur zu geringfügigen Änderungen der dielektrischen Funktion im MIR-Spektralbereich führen, stellt hohe Anforderungen an das Messsystem. Um solch minimale Änderungen detektieren zu können, sind eine hohe Sensitivität, Rauscharmut, breitbandige Durchstimbarkeit und Langzeitstabilität des Lasersystems unerlässlich. In dieser Arbeit wird ein speziell hierfür entwickeltes und einzigartiges Titan:Saphir-Lasersystem [Hub03] verwendet, das die genannten Kriterien erfüllt (siehe Abb. 4.1) und in vorherigen Doktorarbeiten bereits schrittweise weiterentwickelt wurde [Por14a]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden wesentliche Komponenten dieses Lasersystems erneuert, um den spezifischen experimentellen Anforderungen gerecht zu werden. Beispielsweise wurde ein akusto-optischer Modulator der Firma APE GmbH integriert, der eine beliebig einstellbare Repetitionsrate und hohe Beugungseffizienz erlaubt. Die zentralen Komponenten des Lasersystems sind ein Titan:Saphir-Oszillator, ein Vierfachpass-Verstärker sowie ein Prismenkompressor, deren Funktionsweisen im Folgenden beschrieben werden.

Ein Titan:Saphir-Oszillator zeichnet sich durch eine große Verstärkungsbandbreite aus, die einen Wellenlängenbereich von $0,65 \mu\text{m}$ bis $1 \mu\text{m}$ abdeckt und somit die Generation von Femtosekunden-Lichtimpulsen im NIR-Spektralbereich ermöglicht. Das aktive Medium des Titan:Saphir-Oszillators wird mit einem rauscharmen, frequenzverdoppelten Neodym:Yttrium-Vanadat (Nd:YVO_4)-Dauerstrichlaser mit einer optischen Leistung von 4 W bei einer Wellenlänge von 532 nm gepumpt. Dieser Laser zeichnet sich durch ein extrem niedriges RMS-Rauschen ($\text{RMS} < 0,02\%$) aus und ermöglicht es somit, hochpräzise Messungen durchzuführen. Durch passive Kerr-Linsen-Modenkopplung in einem nichtlinearen Titan:Saphir-Kristall wird die Erzeugung von ultrakurzen NIR-Impulsen erreicht. Dieser Effekt beruht auf einem $\chi^{(3)}$ -Prozess, der zu einer Intensitätsabhängigkeit des Brechungsindex $n(\omega, I) = n_0(\omega) + n_2 I$ führt, wodurch Intensitätsspitzen schärfer fokussiert und verstärkt werden [Boy08]. Ein Brewster-Prismenpaar kompensiert die Gruppengeschwindigkeitsdispersion und stellt eine feste Phasenbeziehung zwischen den longitudinalen Moden des Resonators ein.

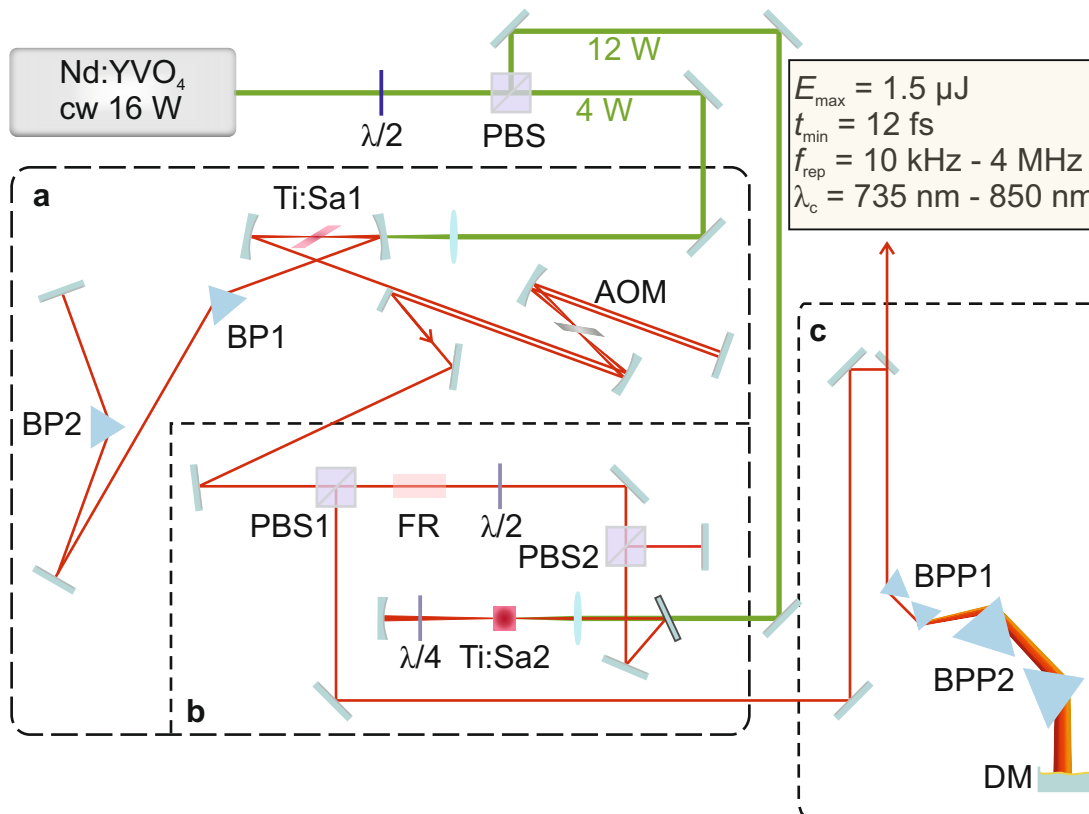


Abbildung 4.1 | Schemaskizze des Titan:Saphir-Verstärkersystems zur Erzeugung ultrakurzer Nahinfrarot-Impulse. Ein Nd:YVO₄-Dauerstrichlaser mit einer optischen Ausgangsleistung von 16 W bei einer Wellenlänge von 532 nm erzeugt eine Besetzungsinversion in dem aktiven Medium Titan:Saphir. **a**, Nach Transmission durch ein $\lambda/2$ -Wellenplättchen wird ein Teil der Ausgangsleistung von 4 W über einen polarisierenden Strahlteilerwürfel (PBS) in den Titan:Saphir-Oszillatorkristall (Ti:Sa1) geleitet. Ein Brewster-Prismenpaar (BP1, BP2) gewährt eine feste Phasenbeziehung zwischen den Moden im Oszillator und ein akusto-optischer Modulator (AOM) koppelt die NIR-Impulse aus dem Resonator aus. **b**, Die Energie der Oszillatorimpulse wird in einem kollinearen Vierfachpass-Verstärker erhöht. Der Verstärkerkristall (Ti:Sa2) wird mit einer optischen Leistung von 12 W des Nd:YVO₄-Lasers gepumpt. Eine Kombination aus polarisierenden Strahlteilerwürfeln (PBS1, PBS2), Faraday-Rotator (FR) und Wellenplättchen ($\lambda/2$, $\lambda/4$) ermöglicht ein vierfaches Durchlaufen der NIR-Impulse durch den Verstärkerkristall und anschließendes Auskoppeln. **c**, Der Prismenkompressor, bestehend aus zwei Brewster-Prismenpaaren (BPP1, BPP2) in Kombination mit einem deformierbaren Spiegel (DM), dient zur zeitlichen Kompression der NIR-Impulse aus dem Verstärker.

Darüber hinaus kann die spektrale Bandbreite der NIR-Impulse durch das Prismenpaar festgelegt werden. Schließlich verlassen die NIR-Impulse den Oszillator über einen akusto-optischen Modulator (AOM) mit einer Energie von 25 nJ bei einer einstellbaren Repetitionsrate von 400 kHz. Der neu eingebaute AOM erlaubt es zudem, die Repetitionsrate beliebig zu variieren und an das Experiment anzupassen. Anschließend werden die Impulse aus dem Oszillator in einen kollinearen Vierfachpass-Verstärker geleitet. Nach viermaligem Durchlaufen eines zweiten, hochdotierten Titan:Saphir-Kristalls, der mit einer optischen Leistung von 12 W aus demselben Nd:YVO₄-Festkörperlaser gepumpt wird, kann die Impulsenergie um das bis zu Fünzigfache verstärkt werden. Mit Hilfe einer Kombination aus zwei Brewster-Prismenpaaren und einem deformierbaren Spiegel werden die NIR-Impulse zeitlich rekomprimiert. Dabei wird die lineare Dispersion durch die Prismenpaare kompensiert, während der deformierbare Spiegel höhere Ordnungen der Dispersion ausgleicht. Das Ergebnis sind ultrakurze NIR-Impulse mit einer minimalen Impulsdauer von 12 fs und einer Impulsenergie von bis zu 1,5 μJ bei einer Repetitionsrate von 400 kHz, die das Verstärkersystem verlassen und zum Multi-Terahertz-(THz-)Messplatz geleitet werden.

4.1.2. Multi-THz-Messplatz

Im nachfolgenden Abschnitt wird der experimentelle Aufbau zur feldaufgelösten Multi-THz-Spektroskopie vorgestellt (siehe Abb. 4.2). Die vom Verstärkersystem erzeugten ultrakurzen NIR-Laserimpulse werden zunächst wie folgt auf drei optische Zweige aufgeteilt:

Pumpzweig (a): Die NIR-Impulse des Pumpzweigs durchlaufen eine variable Verzögerungsstrecke, um einen zeitlichen Versatz t_{pp} relativ zu den MIR-Abtastimpulsen einzustellen. Ein mechanischer Chopper (MC) moduliert die NIR-Impulse mit einer Frequenz von 472 Hz und ermöglicht die Lock-In-Detektion des pumpinduzierten Signals. Ein Neutraldichtefilterrad (ND) erlaubt es, den Pumpfluss präzise anzupassen. Die Polarisation der NIR-Impulse lässt sich mit Hilfe eines $\lambda/2$ -Wellenplättchens (HWP) gezielt einstellen, um in anisotropen Materialien eine effiziente optische Anregung entlang verschiedener Kristallrichtungen zu gewährleisten.

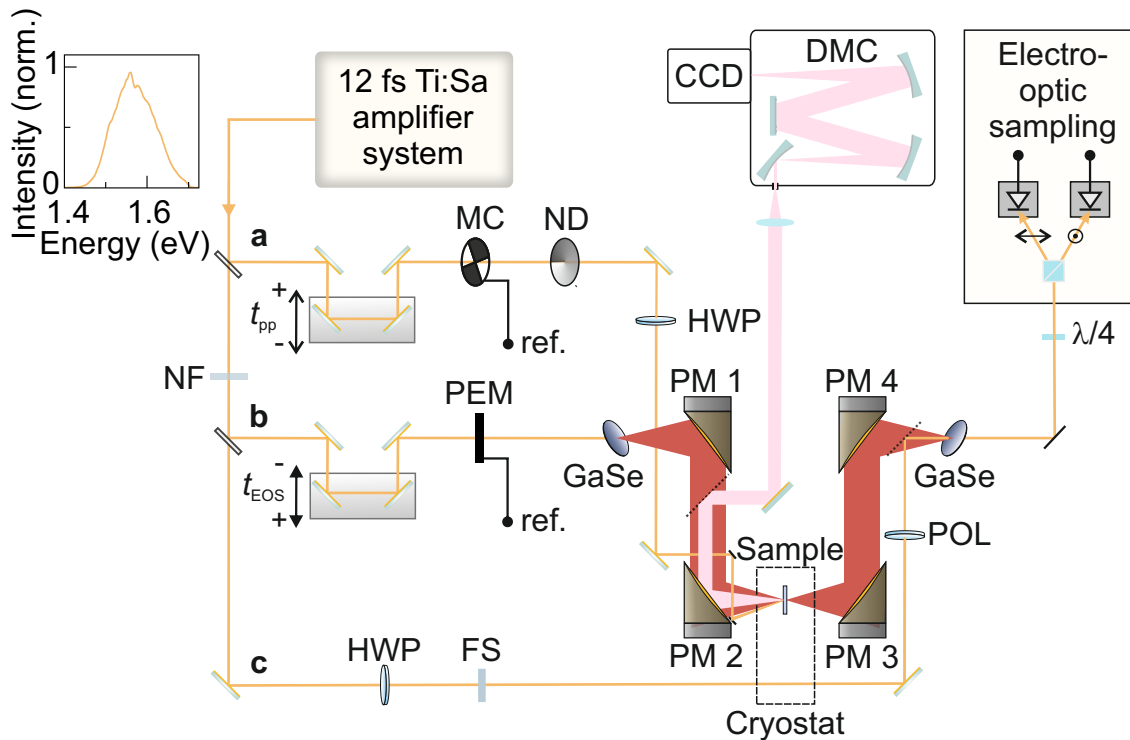


Abbildung 4.2 | Schematische Darstellung des optischen Aufbaus für NIR-Anrege-MIR-Abtast-Spektroskopie. Ultrakurze NIR-Impulse (Spektrum, oben links) des Ti:Sa-Verstärkersystems werden auf drei Zweige aufgeteilt. **a**, Pumpzweig: Eine variable Zeitverzögerung t_{pp} zwischen NIR-Anregeimpuls und MIR-Abtastimpuls erlaubt die Untersuchung des Nichtgleichgewichtszustands einer Probe im Kryostaten auf der Femtosekunden-Zeitskala. **b**, Generationszweig: MIR-Impulse werden mittels optischer Gleichrichtung in dem nichtlinearen Kristall Galliumselenid (GaSe) generiert. **c**, Abtastzweig: Die MIR-Wellenform wird mittels elektro-optischen Abtastens (englisch: *electro-optic sampling*) in einem zweiten nichtlinearen GaSe-Kristall als Funktion der elektro-optischen Abtastzeit t_{EOS} aufgezeichnet. Parallel kann die Photolumineszenz der Probe mit einem Doppelmonochromator (DMC) und einer CCD-Kamera aufgezeichnet werden. Die verwendeten Abkürzungen werden im Fließtext genauer erklärt.

Generationszweig (b): Der Großteil der Ausgangsleistung des Verstärkersystems wird zur Generation phasenstarrer MIR-Wellenformen mittels optischer Gleichrichtung in einem optisch nichtlinearen Galliumselenidkristall (GaSe) genutzt (vgl. Abschnitt 4.2.1). Die Lock-In-Detektion erfolgt durch eine sinusförmige Modulation

der Feldamplitude der MIR-Transienten mittels eines photoelastischen Modulators (PEM). Dieser dreht die Polarisation der NIR-Impulse mit einer Frequenz von 84 kHz und moduliert dadurch die Phasenanpassung im Generationskristall. Nach ihrer Erzeugung werden die MIR-Impulse durch einen ersten Parabolspiegel (PM1) kollimiert und anschließend mittels eines zweiten Parabolspiegels (PM2) auf die Probe im Kryostaten fokussiert (FWHM der Feldeinhüllenden: 80 μm). Daraufhin werden die MIR-Impulse durch ein zweites Paar Parabolspiegel (PM3, PM4) mit den ultrakurzen Abtastimpulsen in einem zweiten nichtlinearen GaSe-Kristall räumlich und zeitlich überlagert, um das elektrische Feld E_{MIR} elektro-optisch abzutasten. Die dafür notwendige, einstellbare Zeitverzögerung t_{EOS} der MIR-Wellenform relativ zum Abtastimpuls kann durch eine mechanisch verfahrbare Verzögerungsstrecke angepasst werden.

Abtastzweig (c): Die ultrakurzen NIR-Impulse des Abtastzweigs durchlaufen zunächst ein $\lambda/2$ -Wellenplättchen (HWP), ein Quarzglasplättchen (FS) zur Dispersionsangleichung sowie einen Polarisator (POL), bevor sie schließlich in den Detektionskristall zum elektro-optischen Abtasten der MIR-Wellenformen fokussiert werden. Die Polarisation der NIR-Abtastimpulse wird durch eine Kombination aus $\lambda/4$ -Wellenplättchen, Wollaston-Prisma und balancierten Photodioden ausgelesen. Eine Polarisationsdrehung der NIR-Abtastimpulse, die proportional zur momentanen elektrischen MIR-Feldstärke ist, bewirkt eine Änderung der Intensitäten der horizontalen und vertikalen Polarisationskomponenten, was als Differenzsignal der beiden balancierten Photodioden erfasst wird. Die Messung des elektro-optischen Signals ist dabei ausschließlich durch das fundamentale Schrotrauschen der NIR-Impulse limitiert. Dadurch lässt sich das elektrische Feld einer MIR-Wellenform mit einem Signal-Rausch-Verhältnis von bis zu 2000 detektieren. Selbst kleinste Änderungen der elektrischen Feldstärke, etwa infolge einer optischen Anregung der Probe, können so zuverlässig aufgezeichnet werden [Por14c]. Diese hochempfindliche Detektion wird im nachfolgenden Abschnitt genauer beschrieben.

Parallel dazu kann zur Charakterisierung einer zu untersuchenden Probe deren Photolumineszenz mittels eines Doppelmonochromators (DMC) und einer CCD-Kamera aufgezeichnet werden (rosa Strahlengang).

4.2. NIR-Anrege-MIR-Abtast-Spektroskopie mit Subzyklen-Zeitauflösung

Die ultrakurzen NIR-Impulse aus dem rauscharmen Lasersystem dienen als Ausgangspunkt für die zeitaufgelöste NIR-Anrege-MIR-Abtast-Spektroskopie. Sie ermöglichen es, phasenstabile Wellenformen im mittelinfraroten Spektralbereich zu erzeugen und diese feldaufgelöst mit einer Subzyklen-Zeitauflösung zu detektieren. Auf diese Weise können ultraschnelle niederenergetische Prozesse in Echtzeit untersucht werden, wie beispielsweise die Formation von Exzitonen [Poe15], Ladungsdichtewellen [Por14b] und Cooper-Paaren [Pas10]. Mit dieser Methode lassen sich somit grundlegende Einblicke in die Dynamik und Wechselwirkungen von Quasiteilchen auf ihren intrinsischen Femtosekunden-Zeitskalen gewinnen. Der folgende Abschnitt beschreibt die Generation und Detektion phasenstarrer MIR-Impulse, die einen direkten Zugang zur vollständigen komplexwertigen dielektrischen Antwortfunktion gewähren.

4.2.1. Generation und feldaufgelöste Detektion phasenstarrer MIR-Impulse

Die Erzeugung breitbandiger, phasenstarrer Impulse im mittelinfraroten Spektralbereich erfolgt durch Differenzfrequenzgeneration aus verschiedenen spektralen Komponenten eines ultrakurzen NIR-Impulses in einem nichtlinearen Medium [Bon95]. Dieser nichtlinear-optische $\chi^{(2)}$ -Prozess ist auch bekannt als optische Gleichrichtung. Dabei wird eine quasi-statische Polarisation erzeugt, wenn ein intensiver NIR-Impuls durch einen elektro-optisch aktiven Kristall propagiert [Hub00]. Eine effiziente MIR-Emission erfordert eine konstante Phase zwischen der getriebenen nichtlinearen Polarisation P_{NL} und dem elektrischen Feld der MIR-Wellenformen über die gesamte Propagationslänge durch das optisch nichtlineare Medium. Voraussetzung hierfür ist, dass die Gruppengeschwindigkeit des einfallenden NIR-Impulses mit der Phasengeschwindigkeit des erzeugten MIR-Impulses übereinstimmt. Die Fehlanpassung der beteiligten Wellenvektoren k muss hierbei verschwinden $\Delta k \simeq 0$, wobei Δk gegeben ist durch:

$$\Delta k = k(\omega_{\text{NIR}} + \omega_{\text{MIR}}) - k(\omega_{\text{NIR}}) - k(\omega_{\text{MIR}}). \quad (4.1)$$

Ist diese Bedingung erfüllt, so stellt sich eine konstante Phasenbeziehung zwischen der generierten MIR-Welle und der getriebenen nichtlinearen Polarisation ein. Dies gewährt eine konstruktive Überlagerung der erzeugten Polarisation über die gesamte Wechselwirkungslänge im nichtlinearen Medium und führt somit zu einer maximalen Konversion von NIR- zu MIR-Photonen. Die Phasenanpassung wird in diesem Fall durch eine geeignete Wahl optisch anisotroper Kristalle mit doppelbrechenden Eigenschaften erzielt. Der Brechungsindex dieser Medien ist abhängig von der Polarisation der elektromagnetischen Strahlung relativ zur optischen Achse des Kristalls. Ein geeignetes Material ist zum Beispiel der negativ einachsige doppelbrechende Halbleiter GaSe. Der schichtartige III-VI-Verbindungshalbleiter weist eine ausgeprägte Anisotropie, einen hohen effektiven Nichtlinearitätskoeffizienten und eine ausgedehnte Transmission im MIR-Bereich auf, weshalb dieser optimal zur Generation von MIR-Impulsen geeignet ist [Hub00, Sel08]. Die genannte Bedingung der Phasenanpassung kann somit durch eine geeignete Wahl der Polarisationsrichtung der einfallenden NIR-Impulse mit Polarisationskomponenten entlang der sogenannten ordentlichen (E_o) und außerordentlichen (E_{eo}) Achse und der erzeugten MIR-Photonen ebenfalls entlang der außerordentlichen Achse erfüllt werden. Dies wird als Phasenanpassung 2. Art bezeichnet (siehe Abb. 4.3) [Boy08]. Das in diesem Experiment verwendete Titan:Saphir-Verstärkersystem liefert NIR-Impulse mit einer Bandbreite von bis zu 110 nm zentriert bei einer Wellenlänge von 785 nm. Durch optische Gleichrichtung in einem GaSe-Kristall lassen sich MIR-Impulse mit Frequenzkomponenten im Bereich von 8 THz bis 40 THz erzeugen. Die Differenzfrequenzgeneration zwischen Frequenzkomponenten eines NIR-Impulses ermöglicht zudem MIR-Impulse mit einer festen Träger-Einhüllenden-Phase (englisch: *carrier-envelope phase*, kurz: CEP). Dies erlaubt die Detektion sowohl der Amplitude als auch der absoluten Phase des elektrischen Feldes der phasenstarreren MIR-Impulse E_{MIR} und damit den Zugang zur vollständigen komplexwertigen dielektrischen Antwortfunktion einer Probe.

Die Detektion basiert in erster Näherung auf dem linearen elektro-optischen Effekt, auch Pockels-Effekt genannt, weshalb das Verfahren als elektro-optisches Abtasten (englisch: *electro-optic sampling*, kurz: EOS) bezeichnet wird. Dabei induziert das intensive elektrische Feld eines Multi-THz-Transienten eine instantane Doppelbrechung im Detektionskristall, was zu einer Polarisationsdrehung der linear polarisierten

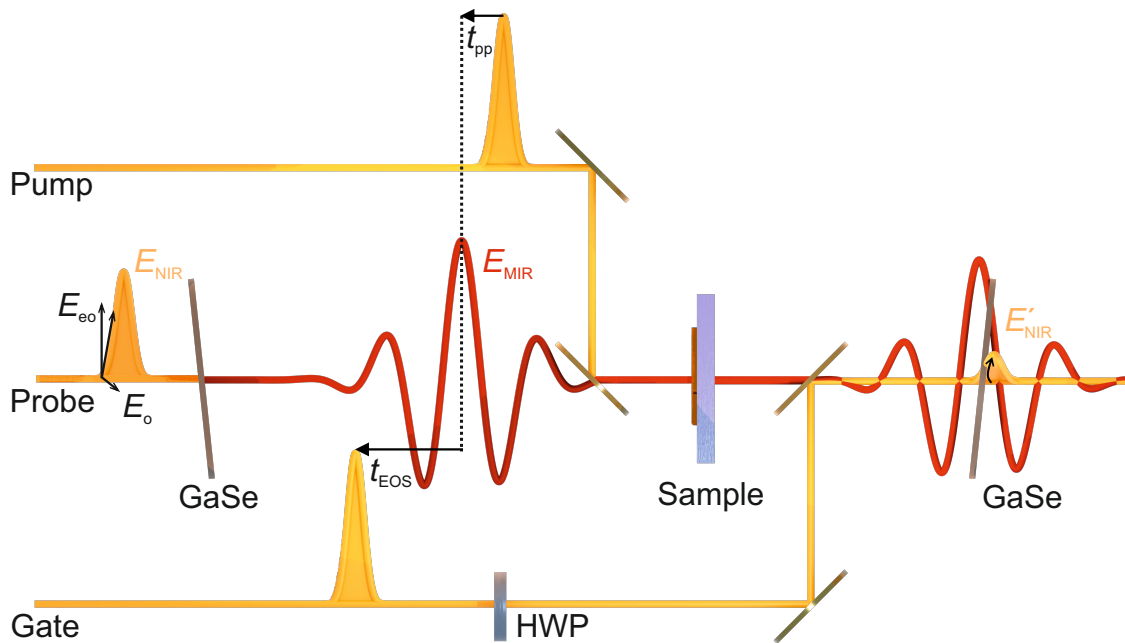


Abbildung 4.3 | Ultraschnelle NIR-Anrege-MIR-Abtast-Spektroskopie. Ein ultrakurzer NIR-Anregeimpuls (englisch: *pump*) erzeugt durch optische Anregung einen Nichtgleichgewichtszustand in der Probe (englisch: *sample*). In einem zweiten Arm werden die MIR-Abtastimpulse (englisch: *probe*) mittels optischer Gleichrichtung der NIR-Impulse in einem nichtlinearen GaSe-Kristall generiert. Eine geeignete Wahl der ordentlichen (E_o) und außerordentlichen (E_{eo}) Polarisationskomponenten der NIR-Impulse, E_{NIR} , zur optischen Achse erlaubt eine effiziente Generation phasenstarrer MIR-Wellenformen, E_{MIR} . Nach einer Verzögerungszeit t_{pp} wird das elektrische Feld des MIR-Transients durch die angeregte Probe transmittiert und elektrooptisch abgetastet. Durch räumliche und zeitliche Überlagerung der MIR-Impulse mit den Abtastimpulsen (englisch: *gate*) in einem zweiten GaSe-Kristall erfährt dessen elektrisches Feld E'_{NIR} eine Polarisationsdrehung (siehe Pfeil) als Funktion der elektro-optischen Verzögerungszeit t_{EOS} .

Abtastimpulse führt (siehe Abb. 4.3). Der Polarisationszustand ändert sich dabei direkt proportional zur anliegenden elektrischen Feldstärke des MIR-Impulses, welche im Vergleich zum Abtastimpuls zeitlich nahezu konstant sein muss. Eine präzise Messung erfordert daher, dass die NIR-Abtastimpulse kürzer als ein Halbzyklus der MIR-Wellenformen sind. Zur Analyse der MIR-induzierten Polarisationsdrehung der Abtastimpulse dient eine Kombination aus einem $\lambda/4$ -Plättchen, einem Wollaston-Prisma und zwei balancierten Photodioden (vgl. Abb. 4.2). Die Polarisationsdrehung

wird dabei als Differenzsignal zwischen den beiden Photodioden detektiert und ist proportional zum elektrischen Feld des MIR-Impulses: $\Delta I \propto E_{\text{MIR}}(t_{\text{EOS}})$. Auf diese Weise werden Leistungsschwankungen der NIR-Abtastimpulse vernachlässigbar, da diese den Photostrom an beiden Photodioden gleichermaßen beeinflussen. Die Empfindlichkeit der Messung wird somit lediglich durch das Schrotrauschen begrenzt. Dies kann jedoch durch einen spektralen Filter weiter verbessert werden, der lediglich für die Summenfrequenz zwischen den Abtast- und MIR-Photonen durchlässig ist [Por14c]. Schließlich kann durch schrittweise Variation der Verzögerungszeit t_{EOS} zwischen NIR-Abtastimpuls und MIR-Transient dessen Feldverlauf stroboskopisch rekonstruiert werden (siehe Abb. 4.3) [Lei99, Hub01, Küb04, Por14b]. Abbildung 4.4b zeigt den zeitlichen Feldverlauf einer detektierten MIR-Wellenform. Die phasen- und amplitudenaufgelöste Detektion ermöglicht den Zugang zur momentanen und vollständigen dielektrischen Antwortfunktion einer Probe nach optischer Anregung, was im Folgenden genauer erläutert wird.

4.2.2. Extraktion der dielektrischen Antwortfunktion

Die Transmission einer MIR-Wellenform durch ein beliebiges Material liefert wertvolle Informationen über dessen optische Eigenschaften. Wechselwirkt eine einfallende elektromagnetische Welle beispielsweise mit Ladungsträgern oder Phononen, so ändern sich sowohl deren Amplitude als auch Phase. Die Ausbreitung der MIR-Wellenform in einem Festkörper lässt sich durch die komplexwertige Dielektrizitätsfunktion $\epsilon(\omega)$ beschreiben. Im Experiment wird zusätzlich nach optischer Anregung des Festkörpers die dadurch induzierte Änderung des elektrischen Feldes des MIR-Abtastimpulses ΔE_{MIR} aufgezeichnet. Daraus können die induktiven und absorptiven Eigenschaften eines beliebigen Materials im Nichtgleichgewichtszustand extrahiert und somit die pumpinduzierte Änderung der Dielektrizitätsfunktion $\Delta\epsilon(\omega)$ bestimmt werden (vgl. Abb. 4.4). Dies bildet die Grundlage der NIR-Anrege-MIR-Abtast-Spektroskopie. Zunächst erzeugt ein Femtosekunden-Anregeimpuls einen Nichtgleichgewichtszustand in der zu untersuchenden Probe. Daraufhin tastet ein MIR-Impuls die resultierende Polarisationsantwort als Funktion der Pumpverzögerungszeit t_{pp} ab, was zu einer Änderung der Amplitude und Phase des transmittierten MIR-Impulses führt. In Halbleitermaterialien sind Impulse im MIR-Spektralbereich unter anderem empfindlich

auf Phononen, Ladungsdichtewellen und interne Übergänge von optisch generierten Exzitonen (siehe Abb. 4.4a) [Por14b, Poe15].

Mit Hilfe serieller Lock-In-Detektion werden gleichzeitig die durch die Probe im thermischen Gleichgewicht E_{MIR} sowie im angeregten Zustand $E_{\text{exc}} = E_{\text{MIR}} + \Delta E_{\text{MIR}}$ transmittierten MIR-Wellenformen erfasst. Hierfür nimmt der erste Lock-In-Verstärker abwechselnd das transmittierte elektrische Feld durch die angeregte (E_{exc}) und die nicht angeregte (E_{MIR}) Probe auf. Aus der Integration des Ausgangssignals an einem Tiefpass resultiert ein mittleres Referenzfeld $E_{\text{avg}} = \frac{1}{2}(E_{\text{MIR}} + E_{\text{exc}})$. Ein zweiter Lock-In-Verstärker erfasst die pumpinduzierte Änderung ΔE_{MIR} . Zu diesem Zweck erfolgt eine Demodulation des Ausgangssignals des ersten Lock-In-Verstärkers bei der Frequenz des mechanischen Modulators im Pumpzweig [Küb07]. Aus den beiden Messgrößen kann schließlich E_{MIR} und E_{exc} ermittelt werden (siehe Abb. 4.4b) [Hub01, Küb07, Por14c]. Wie im folgenden Abschnitt beschrieben wird, lässt sich hieraus die dielektrische Antwortfunktion der optisch angeregten Ladungsträger eindeutig bestimmen. Da die Änderungen am transmittierten elektrischen Feld durch die optische Anregung mitunter sehr gering ausfallen (10^{-4}), wird im Rest der Arbeit die Änderung ΔE_{MIR} statt E_{exc} diskutiert.

Abbildung 4.4b zeigt beispielhaft den durch eine hBN-umhüllte MoSe₂-Monolage transmittierten MIR-Impuls E_{MIR} und dessen pumpinduzierte Änderung ΔE_{MIR} als Funktion der elektro-optischen Verzögerungszeit t_{EOS} bei einer festen Pumpverzögerungszeit t_{pp} nach optischer Anregung eines Exzitonensembles. Da MIR-Impulse resonant zu internen Übergängen von Exzitonen sind (siehe Abb. 4.4a), sollte sich diese Resonanz in ΔE_{MIR} widerspiegeln. Die Fourier-Transformation des durch die Probe im angeregten ($\tilde{E}_{\text{exc}}(\omega)$) und im nicht angeregten Zustand ($\tilde{E}_{\text{MIR}}(\omega)$) transmittierten MIR-Transienten enthält spektrale Informationen über den komplexwertigen, frequenzabhängigen Transmissionskoeffizienten $T(\omega) = \tilde{E}_{\text{exc}}(\omega, t_{\text{pp}}) / \tilde{E}_{\text{MIR}}(\omega)$. Abbildung 4.4b zeigt das Amplitudenspektrum, welches durch Fourier-Transformation des MIR-Impulses ermittelt wurde.

Da elektro-optische Detektion die Amplitude und absolute Phase des elektrischen MIR-Feldes und dessen pumpinduzierte Änderung erfasst, kann die zeitliche Entwicklung der dielektrischen MIR-Antwortfunktion direkt bestimmt werden, ohne auf die Kramers-Kronig-Relationen zurückgreifen zu müssen. Dies geschieht über den Transfer-Matrix-Formalismus, der sowohl die Probendicke als auch den Bre-

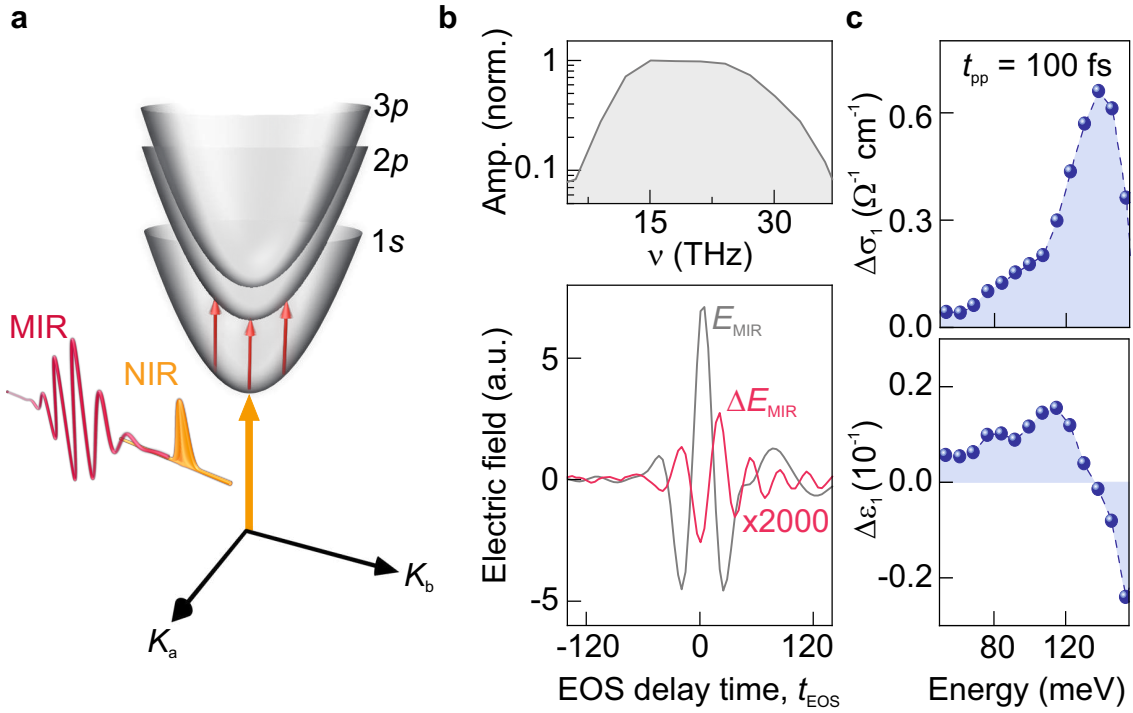


Abbildung 4.4 | Extraktion der dielektrischen Antwortfunktion im MIR-Spektralbereich mit Hilfe des Transfer-Matrix-Formalismus. **a**, Parabolische Dispersionsrelation von Exzitonen als Funktion des Schwerpunktsimpulses K für ausgewählte Hauptquantenzahlen (Paraboloide). Ein ultrakurzer NIR-Impuls (orange Einhüllende) regt Exzitonen in den $1s$ -Grundzustand bei $K = 0$ an (oranger Pfeil). MIR-Transienten (pinke Wellenform) tasten daraufhin intraexzitronische Übergänge ab (pinke Pfeile). **b**, Amplitudenspektrum des MIR-Referenztransienten zentriert um 17 THz (oben). Elektrisches Feld des MIR-Transienten E_{MIR} nach Transmission durch die Probe im Gleichgewichtszustand (grau) und dessen pumpinduzierte Änderung ΔE_{MIR} (pink, skaliert mit einem Faktor 2000), aufgenommen mittels elektro-optischer Detektion (unten). **c**, Extrahierte pumpinduzierte Änderung des Realteils der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ (oben) und der dielektrischen Funktion $\Delta\varepsilon_1$ (unten) als Funktion der Photonenenergie für eine Pumpverzögerungszeit $t_{\text{pp}} = 100$ fs, aufgenommen nach optischer Anregung von Exzitonen in einer MoSe₂-Monolage.

chungsindex der Probenstruktur im Gleichgewichtszustand $n_{\text{eq}} = \sqrt{\varepsilon_{\text{eq}}}$ berücksichtigt [Hub01, Kat02, Poe15, Mer19]. Auf diese Weise wird die vollständige, komplexwertige dielektrische Antwortfunktion der Probe zu verschiedenen Zeiten t_{pp} nach optischer

Anregung beim Übergang in den Gleichgewichtszustand zugänglich:

$$\Delta\varepsilon(\omega, t_{\text{pp}}) = \Delta\varepsilon_1(\omega, t_{\text{pp}}) + i\frac{1}{\varepsilon_0\omega}\Delta\sigma_1(\omega, t_{\text{pp}}), \quad (4.2)$$

woraus sich die Änderung des Realteils der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1(\omega, t_{\text{pp}})$ und des Realteils der dielektrischen Funktion $\Delta\varepsilon_1(\omega, t_{\text{pp}})$ bestimmen lassen, die jeweils ein Maß für das Absorptionsverhalten und die induktive Antwort im betrachteten Frequenzbereich darstellen [Hub01, Hub08, Poe15, Ste18, Mer19]. Abbildung 4.4c zeigt die extrahierte dielektrische Antwortfunktion der MoSe₂-Monolage nach optischer Anregung. Das Absorptionsmaximum in $\Delta\sigma_1$ zusammen mit dem dispersiven Verhalten in $\Delta\varepsilon_1$ bei einer Energie von ~ 140 meV weist auf eine Resonanz im MIR-Spektralbereich hin, die in diesem Fall dem internen $1s$ - $2p$ -Übergang von Exzitonen in der MoSe₂-Monolage zugeordnet werden kann (siehe Abb. 4.4a, vgl. Kapitel 3.1). Diese spektrale Signatur erlaubt es somit, sowohl die Bindungsenergie der Exzitonen zu bestimmen als auch deren Formations- und Zerfallsdynamik auf der Femtosekunden-Zeitskala zu verfolgen.

Die hier vorgestellte Spektroskopiemethode hat sich daher als besonders geeignet erwiesen, um Bindungsverhältnisse und Lebensdauern von Exzitonen in vdW-Materialien präzise zu vermessen [Poe15]. Das folgende Kapitel zeigt, dass diese Methode sogar empfindlich auf den Einfluss der dielektrischen Umgebung, der räumlichen Trennung von Elektron und Loch sowie auf Hybridisierungseffekte ist. Zugrunde liegen strukturelle Anpassungen der Probenstruktur, die es erlauben Coulomb-Korrelationen in TMDC-Monolagen gezielt maßzuschneidern. Diese Methoden werden ergänzend zur magnetischen Kontrolle in Kapitel 5 diskutiert.

4.3. Strukturelle Kontrolle von Coulomb-Korrelationen

Die starke Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch in zweidimensionalen Materialien hängt gemäß Gleichung 3.4 maßgeblich von der dielektrischen Abschirmung ab und lässt sich daher durch die Umgebung der Monolage beeinflussen [Raj17, Ste18]. Die vdW-Natur dieser zweidimensionalen Kristalle ermöglicht es, verschiedene Materialien mit unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten vertikal zu stapeln und dadurch den Bohr-Radius, die Bindungsenergie und die Lebensdauer der Exzitonen gezielt zu variieren und maßzuschneidern. Auf diese Weise lassen sich nicht nur die Eigenschaften der Exzitonen in atomar dünnen Lagen präzise kontrollieren (siehe Abb. 4.5), sondern auch die optischen und elektronischen Eigenschaften dieser neuartigen Heterostrukturen effektiv steuern [Raj17]. Wird beispielsweise eine Monolage eines Übergangsmetalldichalkogenids mit einem isolierenden vdW-Material, wie hBN [Wat04], bedeckt, so verringert sich die $1s$ - $2p$ -Übergangsenergie von Exzitonen (vgl. Abb. 3.2) um etwa 23 meV [Ste18]. Die vermessenen $1s$ - $2p$ -Resonanzen äußern sich in einem ausgeprägten Maximum im Realteil der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ im mittleren Infrarot, das nach optischer Anregung von Elektron-Loch-Paaren detektiert wurde. Die deutliche Rotverschiebung des $1s$ - $2p$ -Übergangs von Exzitonen in einer hBN-umhüllten im Vergleich zu einer unbedeckten WSe₂-Monolage weist darauf hin, dass die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch durch die hBN-Lagen effektiv abgeschirmt wird, was zu einer reduzierten Exzitonbindungsenergie führt (siehe Abb. 4.5, rosa und lila Kugeln). Diese Beobachtung verdeutlicht den erheblichen Einfluss der dielektrischen Umgebung auf die Coulomb-Korrelationen in zweidimensionalen Halbleitermaterialien.

Da einzelne Monolagen lediglich eine Dicke von etwa 7 Å aufweisen [Zha14], überlappen die Elektron- und Loch-Wellenfunktionen in der Monolagenebene besonders stark. Dies resultiert in einer kurzen Lebensdauer der stark gebundenen Exzitonen von nur wenigen Pikosekunden [Poe15, Wan16]. Um eine längere Lebensdauer der Exzitonen zu erreichen, können verschiedene TMDC-Monolagen zu Heterostrukturen gestapelt werden. Eine WSe₂/WS₂-Heterostruktur beispielsweise weist eine Typ-II-Bandausrichtung auf, bei der sich das Minimum des Leitungsbandes und das Maximum des Valenzbandes jeweils in unterschiedlichen Monolagen befinden

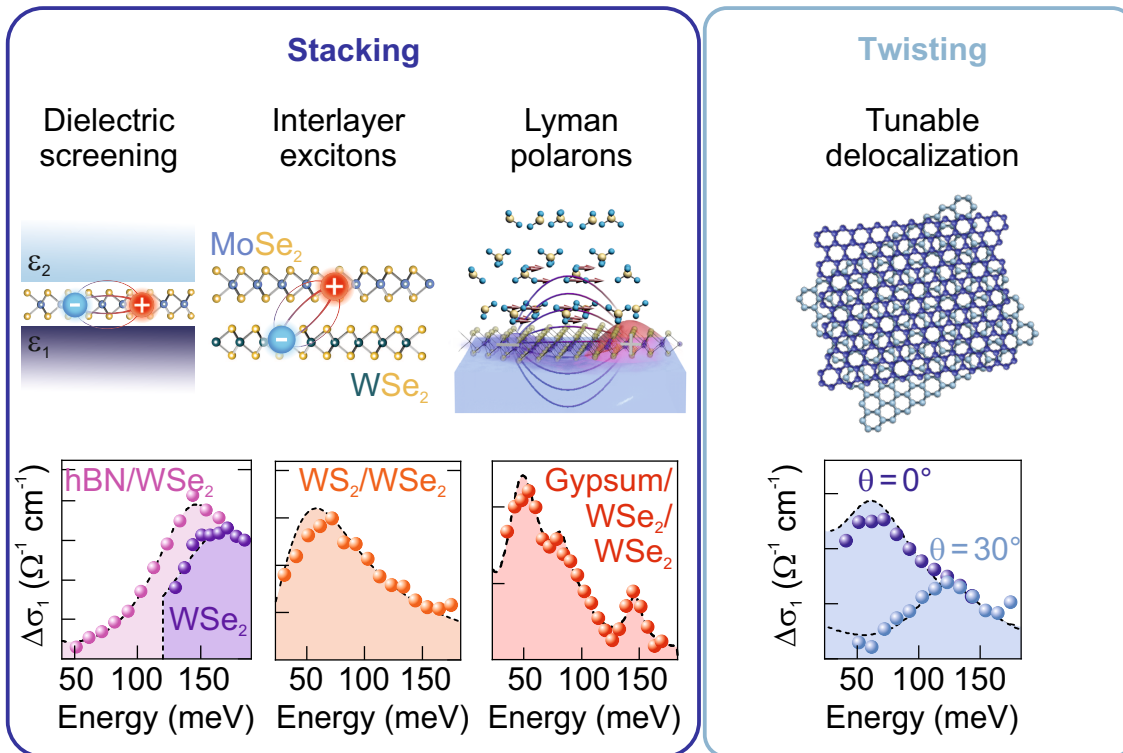


Abbildung 4.5 | Strukturelle Kontrolle von Coulomb-Korrelationen in vdW-Materialien. Das vertikale Stapeln (links) und Verdrehen (rechts) verschiedener vdW-Kristalle beeinflusst die interne Struktur der Exzitonen. Dies wirkt sich auf intraexzitonische Resonanzen aus, die im Realteil der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ im MIR-Spektralbereich nach optischer Anregung von Elektron-Loch-Paaren beobachtet werden können (vgl. Abschnitt 4.2.2). Die Daten wurden entnommen aus [Ste18, Mer19, Mer20, Mer21].

[Gon13, Jin18, Kun18]. Dadurch können sich Elektron und Loch räumlich trennen, was deren Abstand vergrößert und den räumliche Überlapp ihrer Wellenfunktionen deutlich reduziert. Diese Trennung wirkt sich signifikant auf die Bindungsverhältnisse und Lebensdauern der sogenannten Interlagen-Exzitonen aus [Riv15, Mil17, Mer19]. So konnte festgestellt werden, dass die $1s$ - $2p$ -Resonanz von Interlagen-Exzitonen im Vergleich zu Intralagen-Exzitonen um bis zu ~ 80 meV zu niedrigeren Energien verschoben ist (siehe Abb. 4.5, orange Kugeln), während gleichzeitig die Lebensdauer um eine Größenordnung ansteigt [Mer19].

Der Stapelwinkel zwischen den einzelnen Monolagen eröffnet dabei einen zusätzlichen Freiheitsgrad zur Kontrolle der Exzitonen [Liu14b, Van14, RT19]. Die Atome

benachbarter Lagen orientieren sich in Abhängigkeit des Stapelwinkels relativ zueinander, wodurch sich der Überlapp der Atomorbitale verändert. Dies wirkt sich unter anderem auf den Interlagenabstand sowie auf die elektronische Bandstruktur der Bilage aus [Van14]. Ebenso können die exzitonischen Wellenfunktionen je nach Stapelwinkel unterschiedlich stark hybridisieren, was die interne Struktur dieser sogenannten Hybrid-Exzitonen ebenso drastisch wie deren Zerfalldynamik beeinflussen kann [Ale19, Bre20, Mer20]. So ließ sich allein durch Änderung des Stapelwinkels von $\theta = 0^\circ$ zu $\theta = 30^\circ$ die Resonanz des intraexzitonischen $1s$ - $2p$ -Übergangs in einer WSe_2 -Homobilage von 67 meV zu 121 meV verschieben, was etwa einem Faktor 2 entspricht (siehe Abb. 4.5, blaue Kugeln). Gleichzeitig wurde die Lebensdauer der Hybrid-Exzitonen von 148 ps auf lediglich 8 ps drastisch reduziert [Mer20]. Dies zeigt deutlich, dass sich die interne Struktur und Dynamik von Exzitonen in gestapelten und zueinander verdrehten TMDC-Monolagen gezielt maßschneidern lassen.

Darüber hinaus kann das Stapeln von vdW-Materialien zu kontaktinduzierten Effekten führen. Beispielsweise konnte mithilfe der NIR-Anrege-MIR-Abtast-Spektroskopie gezeigt werden, dass Coulomb-Korrelationen über die vdW-Grenzfläche hinweg stark an polare Kristallgitterschwingungen einer angrenzenden Gips-Bedeckungsschicht koppeln können. Befinden sich die Phononmoden in Resonanz mit dem internen $1s$ - $2p$ -Übergang von Exzitonen in einer WSe_2 -Bilage, führt die starke Exziton-Phonon-Hybridisierung zu neuen Eigenzuständen, sogenannten Lyman-Polaronen. Diese treten als neue Resonanzen im Realteil der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ auf (siehe Abb. 4.5, rote Kugeln). Die Kopplungsstärke zwischen Exzitonen und Phononen lässt sich zudem sowohl über den Abstand ihrer Wellenfunktionen auf der atomaren Längenskala als auch über die Differenz zwischen der Phononenenergie und der intraexzitonischen Übergangsenergie gezielt modifizieren [Mer21].

Die vorgestellten Ansätze zeigen, dass sich Coulomb-Korrelationen in Monolagen durch strukturelle Anordnungen auf atomarer Ebene präzise steuern lassen, indem man vdW-Materialien übereinander stapelt [Gei13, Gon14, Riv16, Mer19, Aes20] und kontrolliert gegeneinander verdreht [Liu14b, Kun18, Mer20]. Die NIR-Anrege-MIR-Abtast-Spektroskopie ist dabei empfindlich auf Änderungen in der internen Struktur von Exzitonen. Auf diese Weise eröffnen sich Möglichkeiten, exotische Phänomene, wie unkonventionelle Supraleitung [Cao18b], topologische Phasen [Li21] und Moiré-Übergitter [Wu17, Ale19, Du23], zu realisieren und zu untersuchen.

Jedoch setzen diese strukturellen Ansätze eine präzise Steuerung sowie eine extrem hohe Sauberkeit der Proben im Herstellungsprozess voraus. Darüber hinaus ist der Exfoliationsprozess ineffizient und zeitaufwendig, was sowohl die Herstellung als auch die Skalierbarkeit von Monolagen zusätzlich erschwert. Zudem bleibt eine systematische *in-situ*-Abstimmung exzitonischer Korrelationen in zweidimensionalen Systemen eine zentrale Herausforderung.

Vor diesem Hintergrund hat das Aufkommen magnetischer vdW-Halbleitermaterialien [Hua17, Bur18], in denen exzitonische Korrelationen an den Spinfreiheitsgrad gekoppelt sind, völlig neue Möglichkeiten im Bereich der Quantenmaterialien eröffnet [Bas21]. In diesen Kristallen lassen sich Coulomb-Korrelationen über die magnetische Ordnung gezielt steuern und das um Größenordnungen effizienter als etwa die prominenten Zeeman-Verschiebungen in TMDC-Monolagen, die zudem hohe Magnetfeldstärken erfordern [Aiv15, Sri15, Nag17]. Im folgenden Kapitel wird die Wechselwirkung exzitonischer Korrelationen mit der magnetischen Ordnung in dem vdW-Kristall CrSBr untersucht. Dabei steht zunächst die Auflösung der internen Struktur der Exzitonen im Fokus.

Feinstruktur und magnetische Kontrolle quasi-eindimensionaler Exzitonen in CrSBr

In atomar dünnen vdW-Kristallen führen starke Coulomb-Wechselwirkungen, bedingt durch den Quanteneinschluss und die reduzierte dielektrische Abschirmung, zur Bildung von Exzitonen – Coulomb-gebundenen Elektron-Loch-Paaren mit Bindungsenergien im Bereich von mehreren hundert meV [Che14, Poe15, Ste18]. Die Eigenschaften dieser Quasiteilchen können beispielsweise durch vertikales Stapeln und gezieltes Einstellen des Stapelwinkels präzise maßgeschneidert werden (vgl. Kapitel 4.3) [Van14, Mer19, Mer20]. Eine effiziente *in-situ*-Steuerung von Exzitonen in zweidimensionalen Materialien bleibt jedoch eine zentrale Herausforderung.

Vor diesem Hintergrund eröffnen vdW-Magnete neue Möglichkeiten, Coulomb-Korrelationen zu kontrollieren, da die Ladungsträger in diesen Systemen zusätzlich an den Spinfreiheitsgrad gekoppelt sind. Besonders hervorzuheben ist dabei das Halbleitermaterial CrSBr, das sich durch herausragende magneto-optische Eigenschaften auszeichnet [Kle23, Dir23]. Die Wechselwirkung zwischen den stark gebundenen Exzitonen und der magnetischen Ordnung erlaubt es, Coulomb-Korrelationen gezielt über magnetische Phasenübergänge zu beeinflussen, ohne dabei die Probenstruktur verändern zu müssen [Wil21].

Um dieses komplexe Zusammenspiel besser zu verstehen, ist ein fundamentales Verständnis der optisch hellen und dunklen Exzitonen in CrSBr erforderlich. Hierfür muss ihre interne Struktur unabhängig vom Schwerpunktsimpuls K sowie von

temperaturbedingten Änderungen der elektronischen Bandlücke untersucht werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird erstmals der intraexzitonische $1s$ - $2p$ -Übergang von Exzitonen in CrSBr mithilfe ultraschneller NIR-Anrege-MIR-Abtast-Spektroskopie zugänglich gemacht. Nach optischer Anregung von $1s$ -Exzitonen mit ultrakurzen NIR-Impulsen können Impulse im MIR-Spektralbereich Rydberg-ähnliche interne Übergänge zwischen dem $1s$ -Zustand und den p -Orbitalen abfragen (vgl. Abb. 4.4). Auf diese Weise lassen sich Bindungsenergien, Lebensdauern, Oszillatorstärken und Streuraten bestimmen [Poe15, Ste17, Mer19, Mer20]. Diese Methode wird daher auch als MIR-Rydberg-Spektroskopie bezeichnet.

In diesem Kapitel wird zunächst untersucht, wie sich die quasi-eindimensionale Kristallstruktur von CrSBr und die damit einhergehende elektronische Anisotropie auf die interne Struktur der Exzitonen auswirken. Anschließend wird analysiert, wie der Übergang von einer AFM- zu einer paramagnetischen (PM) Phase die zugrunde liegenden Coulomb-Korrelationen und deren Zerfalldynamik beeinflusst. Im abschließenden Abschnitt liegt der Fokus auf dem Einfluss der starken Exziton-Photon-Kopplung in Volumenkristallen auf die Eigenschaften der Exzitonen.

Die folgende Diskussion orientiert sich streckenweise an der Publikation [Lie25]. Diese ist in der Fachzeitschrift *Nature Materials* zeitgleich mit einer Studie zusammen mit Kollegen aus Dresden, New York und Prag [Sha25] erschienen, welche komplementäre Einblicke mittels Interbandspektroskopie in die besonderen Eigenschaften der Oberflächen-Exzitonen gibt. Die Veröffentlichungen wurden in einem *News & Views* aufgegriffen [Dua25].

5.1. Herstellung und Charakterisierung einer CrSBr-Probe

Die in dieser Arbeit untersuchten hochwertigen CrSBr-Volumenkristalle wurden in der Gruppe von Prof. Zdeněk Sofer an der Universität für Chemie und Technologie in Prag hergestellt. Zunächst wurden dünne Flocken des vdW-Materials durch mechanisches Exfolieren auf ein viskoelastisches Polydimethylsiloxan-(PDMS-)Substrat transferiert [CG14, Jai18]. Diese wurden anschließend auf ein für MIR-Impulse transparentes Diamantsubstrat übertragen (siehe Abb. 5.1a). Abbildung 5.1b zeigt eine Lichtmikro-

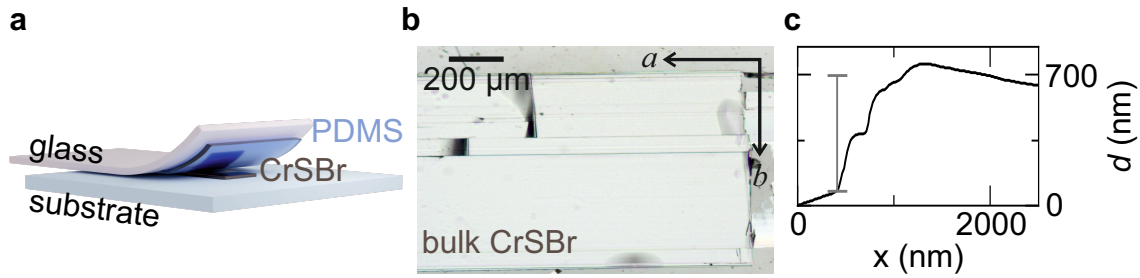


Abbildung 5.1 | Herstellung einer CrSBr-Flocke. **a**, Eine auf PDMS exfoliierte CrSBr-Flocke wird auf ein geeignetes Substrat transferiert. **b**, Lichtmikroskopische Aufnahme einer CrSBr-Flocke nach dem Transfer auf ein Diamantsubstrat. **c**, Die Dicke d der CrSBr-Flocke wurde mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops bestimmt und beträgt 620 nm (grauer Balken).

skopische Aufnahme des im Folgenden verwendeten CrSBr-Volumenkristalls (englisch: *bulk CrSBr*). Die längliche Form der gewonnenen Flocke deutet bereits auf eine starke strukturelle Anisotropie von CrSBr hin und erlaubt die Bestimmung der kristallographischen Ausrichtung [Tel20, Lee21]. Nach dem Stempelprozess wurde die Dicke der CrSBr-Flocke mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops zu $d = 620$ nm bestimmt (siehe Abb. 5.1c). Zur Charakterisierung der optischen Bandlücke wurde außerdem das Photolumineszenzverhalten eines CrSBr-Volumenkristalls untersucht. Hierbei konnte eine starke Lichtemission beobachtet werden, die linear entlang der kristallographischen b -Richtung polarisiert ist. Das Emissionsspektrum in Abbildung 5.2 zeigt ein deutliches Intensitätsmaximum bei einer Energie von $\sim 1,32$ eV, das der strahlenden Rekombination von $1s$ -Exzitonen zugeordnet werden kann [Kle24]. Entlang der kristallographischen a -Richtung konnte hingegen keine Photolumineszenz gefunden werden. Dies lässt sich auf eine geringe Oszillatorstärke des Interbandübergangs entlang dieser Kristallrichtung zurückführen und spiegelt die starke elektronische Anisotropie des Halbleitermaterials wider. Mittels Interbandspektroskopie können somit lediglich verlässliche Aussagen über das Verhalten von exzitonen Zuständen entlang der b -Richtung getroffen werden. Besonderes Interesse gilt daher der Untersuchung der Exzitonen entlang der a -Richtung, da sie neue Einblicke in die Coulomb-Korrelationen in CrSBr verspricht. Im folgenden Abschnitt wird erstmals die intraexzitonen Struktur experimentell für beide Kristallrichtungen analysiert.

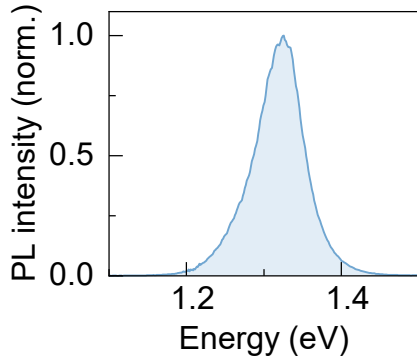


Abbildung 5.2 | Photolumineszenzspektrum eines CrSBr-Volumenkristalls. Photolumineszenz eines CrSBr-Volumenkristalls entlang der kristallographischen b -Richtung nach optischer Anregung mit einem NIR-Impuls, aufgenommen bei $T = 290$ K.

5.2. Interne Struktur und Rekombinationsdynamik quasi-eindimensionaler Exzitonen

Wie bereits in Kapitel 2 beschrieben, weist CrSBr aufgrund seiner einzigartigen Kristallstruktur, die aus eindimensionalen Cr-S-Cr-Atomketten besteht, eine starke Anisotropie in der Lagenebene auf. Entlang dieser Ketten liegen starke kovalente Bindungen vor, während in der dazu senkrechten Richtung wesentlich schwächere kovalente Bindungen zwischen benachbarten Atomen auftreten. Da zusätzlich entlang der c -Richtung eine schwache Interlagenhybridisierung vorliegt, wird auch von einer quasi-eindimensionalen Kristallstruktur gesprochen. Dies resultiert zum einen in einer anisotropen dielektrischen Funktion in der Ebene der CrSBr-Monolage. Zum anderen ergibt sich eine signifikante Anisotropie der elektronischen Bandstruktur mit unterschiedlichen effektiven Massen entlang der Γ -X- und Γ -Y-Richtung (vgl. Abschnitt 2.2.2) [LP22, Kle23]. Diese besonderen Eigenschaften sollten sich deutlich auf das Verhalten der Exzitonen in CrSBr auswirken.

Mit Hilfe der in Kapitel 4 vorgestellten MIR-Rydberg-Spektroskopie können die internen Übergänge von Exzitonen, die vollständig durch Coulomb-Korrelationen bestimmt sind, untersucht werden, um den Einfluss der Anisotropie in der Kristall- und Bandstruktur von CrSBr zu beleuchten. Impulse im MIR-Spektralbereich tasten intraexzitonische Übergangsenergien unabhängig von den Auswahlregeln für Interbandübergänge ab. Somit können Exzitonen erstmals auch entlang der kristallographischen a -Richtung beobachtet werden, die für Interbandspektroskopie unzugänglich sind.

5.2.1. Feinstruktur quasi-eindimensionaler Exzitonen

Zunächst werden Elektron-Loch-Paare durch optische Anregung mit einem NIR-Anregeimpuls mit einer Zentralwellenlänge von 785 nm und einer Impulsdauer von 20 fs in einem CrSBr-Volumenkristall generiert (siehe Abb. 5.1). Die Polarisation der NIR-Impulse ist entlang der kristallographischen b -Richtung eingestellt, um eine effiziente Anregung von Elektron-Loch-Paaren aufgrund des größeren Übergangsdipolmoments im Vergleich zur a -Richtung zu gewährleisten (siehe Abb. 5.3a) [Wil21, Kle23]. Nach optischer Anregung oberhalb der direkten Bandlücke bilden sich Exzitonen auf einer Sub-Pikosekundenzeitskala (vgl. Abschnitt 4.3). Phasenstarre MIR-Impulse tasten nach einer variablen Pumpverzögerungszeit t_{pp} Rydberg-ähnliche intraexzitonische Übergänge, beispielsweise zwischen dem $1s$ - und dem $2p$ -Orbital, während der Transmission durch die Probe ab (siehe Abb. 5.3a; vgl. Abb. 4.4). Die Polarisation des elektrischen Feldes der MIR-Impulse lässt sich dabei gezielt variieren, um Übergänge entlang der a - beziehungsweise b -Richtung selektiv abzufragen (vgl. Abb. 3.3). Auf diese Weise lässt sich ein umfassendes Bild der internen Struktur der Exzitonen erhalten. Die längliche Form der CrSBr-Flocke erleichtert die Bestimmung der kristallographischen Orientierung (siehe Abb. 5.3a, Abb. 5.1) [Tel20, Lee21].

Nach Transmission der MIR-Abtastimpulse durch die Probe wird deren elektrisches Feld E_{MIR} und die pumpinduzierte Änderung des elektrischen Feldes ΔE_{MIR} mittels elektro-optischer Detektion aufgezeichnet. Abbildung 5.3b zeigt das elektrische Feld des Referenztransienten E_{MIR} sowie dessen pumpinduzierte Änderung ΔE_{MIR} für eine Polarisation entlang der a - und b -Richtung in der Zeitdomäne. ΔE_{MIR} weist für beide Polarisationsrichtungen eine Phasenverschiebung von $\sim \pi$ gegenüber dem Referenztransienten auf (gepunktete Linie). Bei einer späteren elektro-optischen Verzögerungszeit $t_{\text{EOS}} = 105$ fs wird jedoch eine Zeitverschiebung zwischen den Extrema von $\Delta E_{\text{MIR}} \parallel a$ und $\Delta E_{\text{MIR}} \parallel b$ deutlich (schwarzer Pfeil).

Die gleichzeitige Detektion des elektrischen Feldes der MIR-Abtastimpulse E_{MIR} und dessen pumpinduzierter Änderung ΔE_{MIR} ermöglicht zudem die Extraktion der vollständigen dielektrischen Antwortfunktion optisch angeregter Elektron-Loch-Paare mit Hilfe des Transfer-Matrix-Formalismus aus Abschnitt 4.2.2. Die Antwortfunktion liefert Informationen über resonante, intraexzitonische Übergänge im MIR-Spektralbereich (vgl. Kapitel 4.3). Dabei wurde ein Brechungsindex im Gleichge-

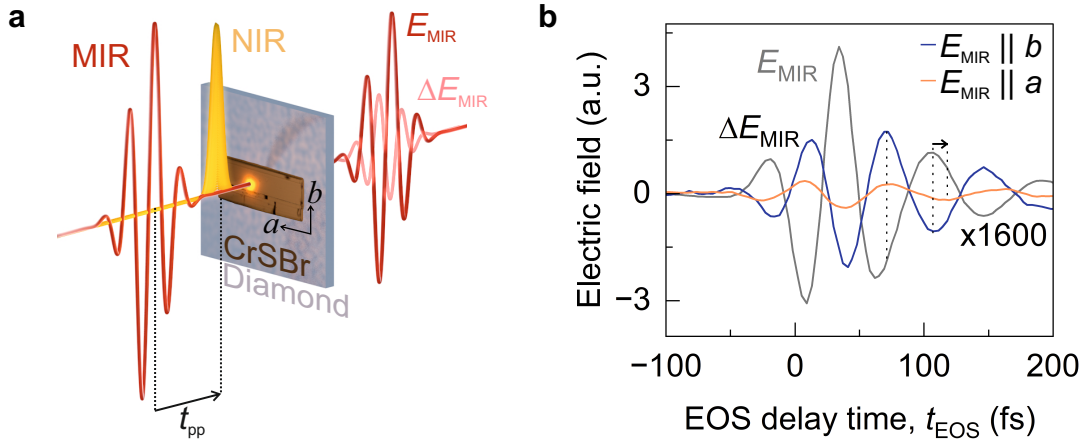


Abbildung 5.3 | Zugang zur internen Struktur von quasi-eindimensionalen Exzitonen. **a**, Schematische Darstellung der zeitaufgelösten NIR-Anrege-MIR-Abtast-Spektroskopie. Nach einer variablen Pumpverzögerungszeit t_{pp} wird das elektrische Feld des MIR-Transienten, E_{MIR} (rote Wellenform), nach Transmission durch die CrSBr-Flocke und das Diamantsubstrat sowie dessen Änderungen, ΔE_{MIR} (rosa Wellenform), hervorgerufen von photogenerierten Elektron-Loch-Paaren in CrSBr, elektro-optisch detektiert. **b**, Elektrisches Feld des Referenztransienten E_{MIR} und dessen pumpinduzierte Änderung ΔE_{MIR} (skaliert mit einem Faktor 1600) als Funktion der elektro-optischen Verzögerungszeit t_{EOS} bei einer Pumpverzögerungszeit von $t_{pp} = 0,5$ ps für eine MIR-Polarisation entlang der a - (orange Kurve) und b - (blaue Kurve) Richtung. Die Maxima des Halbzyklus von $\Delta E_{MIR} \parallel a$ und $\Delta E_{MIR} \parallel b$ bei $t_{EOS} = 105$ fs sind zeitlich zueinander verschoben (Pfeil).

wicht von $n_{CrSBr} = 2,68$ angenommen, der aus der Transmission eines MIR-Impulses durch CrSBr bestimmt wurde. Abbildung 5.4a zeigt die dielektrische Antwortfunktion bei einer Pumpverzögerungszeit von $t_{pp} = 500$ fs nach optischer Anregung. Entlang der b -Richtung ($E_{MIR} \parallel b$) weist die pumpinduzierte Änderung des MIR-Absorptionskoeffizienten $\Delta\alpha$, der direkt mit $\Delta\sigma_1$ verknüpft ist (vgl. Anhang A) und im Folgenden als MIR-Absorption bezeichnet wird, ein deutliches Maximum bei einer Photonenenergie von 62 meV auf. Gleichzeitig zeigt die pumpinduzierte Änderung des Realteils der dielektrischen Funktion $\Delta\varepsilon_1$ ein dispersives Verhalten bei nahezu derselben Energie (Abb. 5.4a, blaue Kugeln). Im Gegensatz dazu kann entlang der a -Richtung ($E_{MIR} \parallel a$) keine deutliche Resonanz beobachtet werden (Abb. 5.4a, orange Kugeln). Vielmehr zeigt $\Delta\alpha$ eine breitbandige Absorption, die zu niedrigen Energien hin ansteigt. Dies deutet auf eine Verschiebung des $1s-2p_a$ -Übergangs zu niedrigeren

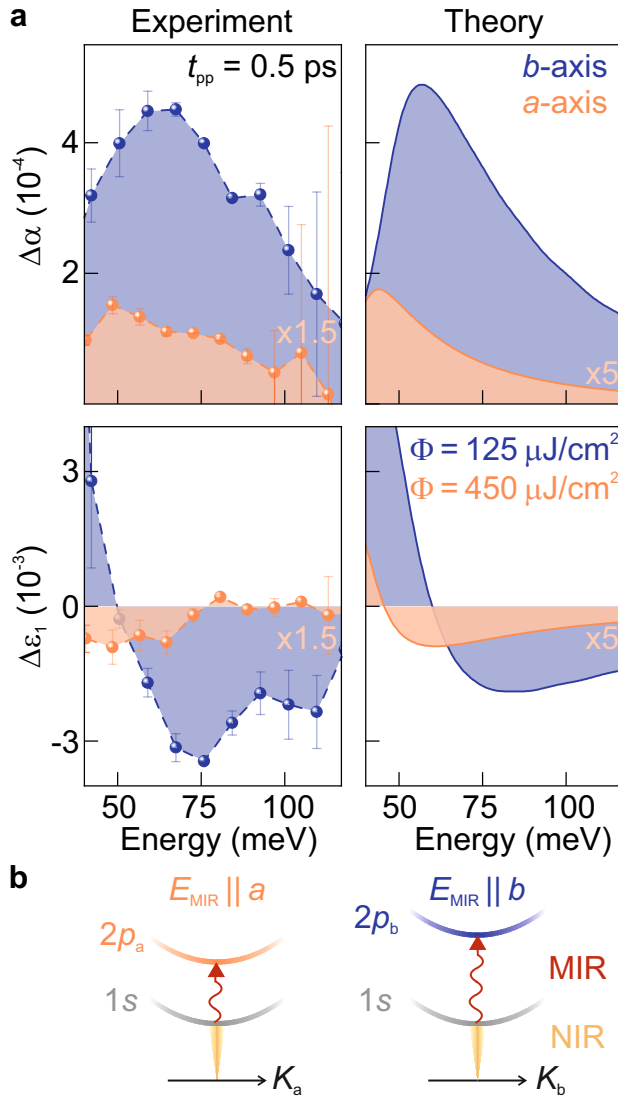


Abbildung 5.4 | Feinstruktur von Exzitonen in CrSBr. **a**, Experimentelle und theoretisch berechnete pumpinduzierte Änderung der MIR-Absorption $\Delta\alpha$ und des Realteils der dielektrischen Funktion $\Delta\varepsilon_1$ als Funktion der Photonenenergie entlang der a - (orange Kugeln, $\Phi_{\text{NIR}} = 450$ $\mu\text{J}/\text{cm}^2$) und b - (blaue Kugeln, $\Phi_{\text{NIR}} = 125$ $\mu\text{J}/\text{cm}^2$) Richtung (Pumpverzögerungszeit $t_{pp} = 0,5$ ps; $T = 5$ K). Die Fehlerbalken wurden durch die Standardabweichung von ΔE_{MIR} , bestimmt aus fünf Messungen, ermittelt. Zur Verdeutlichung wurden die experimentellen (berechneten) Daten entlang der a -Richtung um einen Faktor 1,5 (5) skaliert. **b**, Schematische Dispersionsrelation von anisotropen Exzitonen als Funktion des Schwerpunktsimpulses K . MIR-Impulse, die entlang der a - ($E_{\text{MIR}} \parallel a$) oder b - ($E_{\text{MIR}} \parallel b$) Richtung polarisiert sind, tasten interne Übergänge vom $1s$ - in den $2p_{a/b}$ -Zustand ab.

Energien im Vergleich zum $1s$ - $2p_b$ -Übergang hin (siehe Abb. 5.4b). Des Weiteren weist der hohe Pumpfluss, der erforderlich ist, um eine messbare MIR-Antwort entlang der a -Richtung zu erzielen, auf eine deutlich reduzierte intraexzitonische Oszillatorstärke im Vergleich zur b -Richtung hin.

Für ein besseres Verständnis der experimentellen Daten in der Zeit- und Frequenzdomäne wird im Folgenden ein mikroskopisches Modell zur qualitativen Beschreibung der pumpinduzierten Änderung der dielektrischen Funktion $\Delta\varepsilon(\omega)$ eingeführt. Anschließend wird eine Vielteilchen-Quantentheorie zur quantitativen Analyse der Messdaten herangezogen, deren Ergebnis bereits in Abbildung 5.4a gezeigt ist.

Drude-Lorentz-Modell zur Interpretation der dielektrischen Antwortfunktion

Drude- und Lorentz-Antwort in der Zeitdomäne

Die Wechselwirkung einer elektromagnetischen Welle mit freien Ladungsträgern oder gebundenen Elektron-Loch-Paaren kann semiklassisch mit Hilfe des Drude- oder des Lorentz-Modells beschrieben werden [Ash76, Gru02]. Im Folgenden wird anhand dieser Modelle erläutert, wie sich MIR-Wellenformen bei der Transmission durch eine Probe mit freien beziehungsweise gebundenen Ladungsträgern in der Frequenz- und der Zeitdomäne verändern (vgl. Abb. 4.4). Das Drude-Modell basiert auf der klassischen Bewegung von Elektronen ohne Rückstellkraft in einem äußeren elektrischen Feld. Die resultierende Änderung der dielektrischen Funktion nach optischer Anregung von Elektronen und Löchern lässt sich durch die folgende Gleichung ausdrücken [Ul11]:

$$\Delta\epsilon_D(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma}, \quad (5.1)$$

wobei ϵ_∞ die Hintergrund-Dielektrizitätskonstante, $\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{m\epsilon_0}}$ die Plasmafrequenz und $\Gamma = \frac{1}{\tau}$ die Streurrate beziehungsweise die inverse Streuzeit angibt.

Wie ein freies Elektronengas die Phase und Amplitude eines Referenztransienten nach der Transmission beeinflusst, wird in Abbildung 5.5a anhand einer numerischen Simulation veranschaulicht. Abbildung 5.5a zeigt zunächst die simulierte pumpinduzierte Änderung der MIR-Absorption $\Delta\alpha$ und des Realteils der dielektrischen Funktion $\Delta\epsilon_1$ nach optischer Anregung von ungebundenen Ladungsträgern in einem Material. $\Delta\alpha$ klingt monoton zu höheren Frequenzen ab und verhält sich wie eine Resonanz bei der Nullfrequenz mit einer Linienbreite Γ , während $\Delta\epsilon_1$ eine rein negative monoton ansteigende Kurve darstellt. Eine Drude-Antwort kann demnach in erster Näherung wie eine Änderung des Brechungsindex und somit der Phasengeschwindigkeit verstanden werden, die zu einer zeitlichen Verschiebung der transmittierten Wellenform führt. In der Zeitdomäne ergibt sich daraus ein Phasenversatz der transmittierten MIR-Wellenform ΔE_{MIR} um $\pi/2$ gegenüber E_{MIR} (siehe Abb. 5.5b). Ein solches Verhalten zeigt sich beispielsweise in III-IV-Halbleitern bei Raumtemperatur [Hub01]



Abbildung 5.5 | Simulation verschiedener dielektrischer Antwortfunktionen und deren Auswirkungen in der Zeitdomäne. Pumpinduzierte Änderung der MIR-Absorption $\Delta\alpha$ und des Realteils der dielektrischen Funktion $\Delta\epsilon_1$ nach optischer Anregung von (a) freien Ladungsträgern, gemäß dem Drude-Modell, und (c,e) gebundenen Elektron-Loch-Paaren, beschrieben durch das Lorentz-Modell mit unterschiedlichen Dämpfungsraten γ . b,d,f, Zugehörige pumpinduzierte Änderungen ΔE_{MIR} des elektrischen Feldes der MIR-Wellenform E_{MIR} .

oder in TMDC-Monolagen bei nichtresonanter Anregung und zu frühen Verzögerungszeiten [Poe15, Ste17].

Sind dagegen in einem Festkörper oszillierende Dipole, wie beispielsweise gebundene Elektron-Loch-Paare, mit einer Resonanzfrequenz ω_0 vorhanden, so lässt sich ihre Polarisationsantwort in linearer Näherung durch das Lorentz-Modell beschreiben [Ash76]. Hierbei wird die Polarisierbarkeit mit Hilfe eines harmonischen Oszillators mit Oszillatorstärke f hergeleitet. Für die Änderung der dielektrischen Funktion ergibt sich die Gleichung:

$$\Delta\varepsilon_X(\omega) = 1 + \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0} \frac{f}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}. \quad (5.2)$$

Dabei ist ε_0 die Vakuumpermittivität, N die Dichte der Oszillatoren und m deren Masse. Abbildung 5.5c,e zeigt den Verlauf der pumpinduzierten Änderung der MIR-Absorption $\Delta\alpha$ und des Realteils der dielektrischen Funktion $\Delta\varepsilon_1$ nach optischer Anregung stark gebundener Elektron-Loch-Paare für verschiedene Dämpfungskonstanten γ . In $\Delta\alpha$ zeigt sich ein deutliches Maximum und in $\Delta\varepsilon_1$ ein Nulldurchgang bei der Resonanzfrequenz ω_0 . In der Zeitdomäne ergibt dieses Verhalten eine π -Phasenverschiebung der pumpinduzierten Änderung des elektrischen Feldes des MIR-Transienten ΔE_{MIR} gegenüber dem Referenztransienten E_{MIR} (siehe Abb. 5.5d,f). Diese π -Phasenverschiebung entspricht einer reduzierten Amplitude des elektrischen Feldes nach Transmission, die auf Absorptionsprozesse zurückzuführen ist. Zudem bestimmt die Linienbreite der Resonanz über die Fourier-Transformation die Lebensdauer der oszillierenden Nachläufer in der Zeitdomäne. Diese schwingen mit der Resonanzfrequenz und sind durch die Dephasierungszeit limitiert. Nur bei entsprechend niedrigen Streuraten γ sind demnach ausgeprägte oszillierende Nachläufer zu beobachten (Abb. 5.5d, Pfeil). Ist die Resonanz in $\Delta\alpha$ hingegen ähnlich breit wie das MIR-Spektrum, so gleicht ΔE_{MIR} dem Referenztransienten E_{MIR} (Abb. 5.5f). Ein solches Verhalten kann unter anderem in TMDC-Monolagen nach resonanter Anregung von Exzitonen bei Raumtemperatur beobachtet werden [Poe15, Ste17]. Auch in CrSBr zeigt sich nach nicht resonanter Anregung von Elektron-Loch-Paaren eine Phasenverschiebung von ΔE_{MIR} von $\sim \pi$ gegenüber dem MIR-Referenztransienten (siehe Abb. 5.3b), was sich nun auf Grundlage dieser Diskussion folgendermaßen erklären lässt: Nach optischer Anregung von ungebundenen Elektron-Loch-Paaren bilden

sich Exzitonen auf einer Sub-Pikosekundenzeitskala. Deren interne Übergänge werden daraufhin mittels MIR-Impulsen abgetastet. Die beobachtete π -Phasenverschiebung deutet auf ein absorptives Verhalten hin und bedeutet, dass bereits 500 fs nach optischer Anregung stark gebundene Exzitonen vorliegen, die interne Resonanzen im MIR-Spektralbereich aufweisen. Des Weiteren lässt sich die zeitliche Verschiebung des Maximums der pumpinduzierten Änderung des elektrischen Feldes bei $t_{\text{EOS}} = 105$ fs zwischen $\Delta E_{\text{MIR}} \parallel a$ und $\Delta E_{\text{MIR}} \parallel b$ durch eine unterschiedliche Frequenz der oszillierenden Nachläufer erklären. Das bedeutet, dass die MIR-Wellenformen entlang der a -Richtung eine niederfrequenter Resonanz im Vergleich zur b -Richtung abtasten und bestätigt, dass der intraexzitonische $2p$ -Zustand energetisch aufgespalten ist.

Im Experiment treten jedoch sowohl freie als auch gebundene Ladungsträger auf. Insbesondere unmittelbar nach optischer Anregung setzt sich die dielektrische Antwortfunktion aus Beiträgen eines Plasmas aus ungebundenen, freien Elektronen und Löchern sowie Resonanzen durch interne $1s$ - np -Übergänge gebundener Exzitonen zusammen. Um die experimentellen Daten vollständig zu erfassen, wird daher das Drude-Lorentz-Modell eingesetzt. Dieses kann an die Messdaten in der Frequenzdomäne angepasst werden, um erste quantitative Aussagen über intraexzitonische Übergänge hinsichtlich Resonanzenergie, Linienbreite und Oszillatorstärke zu treffen, wie im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

Drude-Lorentz-Modell zur Beschreibung der dielektrischen Antwortfunktion

Zur phänomenologischen Beschreibung des Real- und Imaginärteils einer dielektrischen Funktion über einen großen Frequenzbereich hat sich das Drude-Lorentz-Modell etabliert. Es kombiniert das Drude- und das Lorentz-Oszillator-Modell zur Berücksichtigung der oben genannten Beiträge und wird durch folgende Gleichung beschrieben [Kai09]:

$$\Delta\varepsilon(\omega) = \Delta\varepsilon_X(\omega) + \Delta\varepsilon_D(\omega) \quad (5.3)$$

$$= \frac{n_X e^2}{d\mu\varepsilon_0} \frac{f_{1s-2p}}{\left(\frac{E_{\text{res}}^2}{\hbar^2} - \omega^2\right) - i\omega\gamma} - \frac{n_{e-h} e^2}{d\mu\varepsilon_0} \frac{1}{\omega^2 - i\omega\Gamma}, \quad (5.4)$$

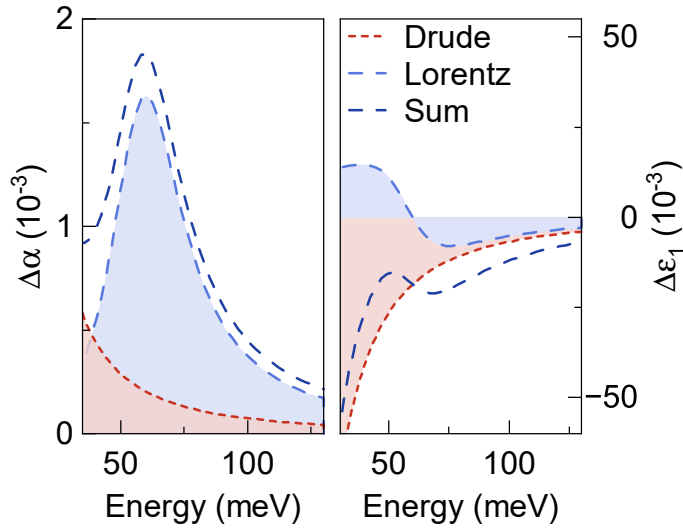


Abbildung 5.6 | Drude-Lorentz-Modell. Simulierte pumpinduzierte Änderung der MIR-Absorption $\Delta\alpha$ und des Realteils der dielektrischen Funktion $\Delta\varepsilon_1$ als Funktion der Photonenenergie, resultierend aus einer Lorentz-Resonanz (hellblau schattiert) sowie einer hohen Plasmadichte (rot schattiert). Die kombinierte Antwort zeigt keinen Nulldurchgang in $\Delta\varepsilon_1$ (dunkelblaue Linie).

wobei μ die reduzierte effektive Masse des Elektron-Loch-Paares, e die Elementarladung und d die Schichtdicke ist. Die Oszillatorstärke f_{1s-2p} des $1s-2p$ -Übergangs ist gegeben durch

$$f_{1s-2p} = \frac{2\mu}{\hbar^2} |E_{1s} - E_{2p}| |\langle \Psi_{2p} | \hat{x} | \Psi_{1s} \rangle|^2, \quad (5.5)$$

wobei Ψ_{1s} und Ψ_{2p} die exzitonischen Wellenfunktionen und \hat{x} den Ortsoperator beschreiben. Durch eine gleichzeitige Anpassung von $\Delta\alpha$ und $\Delta\varepsilon_1$ im Experiment können die Exzitonendichte n_X , die intraexzitonische Resonanzenergie E_{res} und die Plasmadichte n_{e-h} extrahiert werden. Mit Hilfe des Modells kann somit die zeitliche Entwicklung der Exziton- und Plasmadichte für verschiedene Verzögerungszeiten t_{pp} nach optischer Anregung eines Materials mit NIR-Impulsen quantitativ nachverfolgt werden [Mer19].

Zur Veranschaulichung zeigt Abbildung 5.6 exemplarisch den Einfluss eines ungebundenen Elektron-Loch-Plasmas auf die $1s-2p$ -Resonanz von Exzitonen in der dielektrischen Antwortfunktion. Ist der Beitrag vernachlässigbar, so kann ein ausgeprägtes Maximum in der MIR-Absorption $\Delta\alpha$ beobachtet werden. Gleichzeitig zeigt sich ein Nulldurchgang im Realteil der dielektrischen Funktion $\Delta\varepsilon_1$ bei der Resonanzenergie (siehe Abb. 5.6, hellblau gestrichelte Linie). Eine hohe Plasmadichte hingegen resultiert in einer Drude-ähnlichen Antwort (siehe Abb. 5.6, rot gestrichelte Linie) und führt zu einer signifikanten Änderung in $\Delta\varepsilon_1$. Die kombinierte Antwort zeigt dann keinen Nulldurchgang mehr in $\Delta\varepsilon_1$, sondern weist stattdessen ein cha-

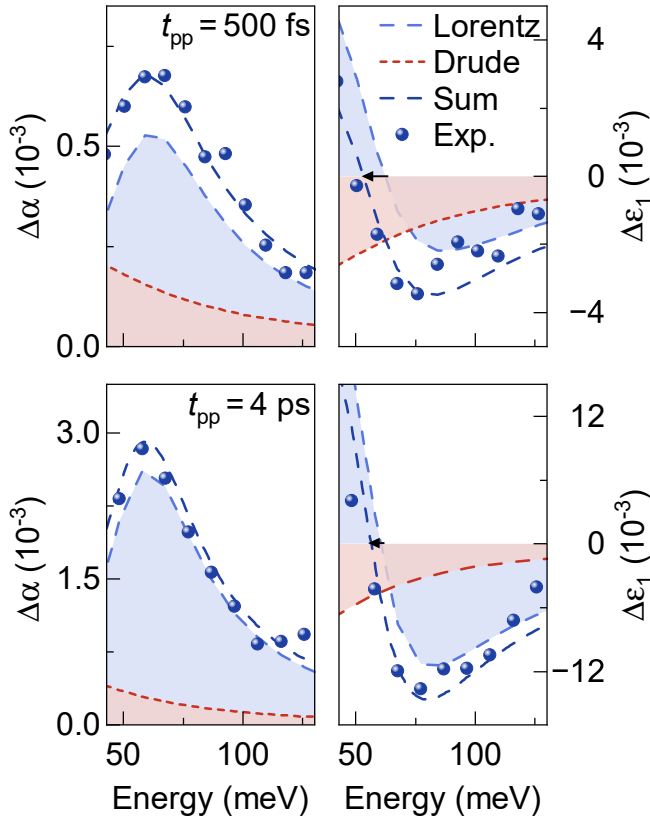


Abbildung 5.7 | Drude-Lorentz-Modell zur Interpretation der MIR-Antwort von CrSBr. Experimentelle (blaue Kugeln) und simulierte (dunkelblaue Linien) pumpinduzierte Änderung der MIR-Absorption $\Delta\alpha$ und des Realteils der dielektrischen Funktion $\Delta\varepsilon_1$ als Funktion der Photonenenergie für eine Pumpverzögerungszeit von $t_{pp} = 500$ fs (oben) und $t_{pp} = 4$ ps (unten). Zu frühen Zeiten führt ein erhöhter Anteil an freien Ladungsträgern (rote Linien) zu einer stärkeren Rotverschiebung des Nulldurchgangs in $\Delta\varepsilon_1$ (blaue Linien, schwarze Pfeile).

rakteristisches dispersives Verhalten bei der $1s$ - $2p$ -Resonanzenergie auf, während $\Delta\alpha$ nahezu unverändert bleibt (siehe Abb. 5.6, dunkelblau gestrichelte Linie und Abb. 5.4, blaue Kurven).

Anpassung der experimentellen Daten mit dem Drude-Lorentz-Modell

Mit dem Drude-Lorentz-Modell lassen sich nun die experimentellen Daten in Abbildung 5.4a verstehen. Abbildung 5.7 zeigt erneut diese Daten (obere Reihe) zusammen mit einem Datensatz aufgenommen bei einer späten Verzögerungszeit t_{pp} (untere Reihe) nach optischer Anregung von Elektron-Loch-Paaren in dem Halbleitermaterial CrSBr. Die pumpinduzierte Änderung der MIR-Absorption $\Delta\alpha$ und des Realteils der dielektrischen Funktion $\Delta\varepsilon_1$ werden simultan mit dem Drude-Lorentz-Modell angepasst. Bei frühen Verzögerungszeiten ($t_{pp} = 0,5$ ps, vgl. Abb. 5.4a) beeinflusst eine starke Drude-Antwort die dielektrische Antwortfunktion maßgeblich. Infolgedessen verschiebt sich der Nulldurchgang in $\Delta\varepsilon_1$ zu niedrigeren Energien (vgl. Abb. 5.6).

Spektrale Verschiebungen zwischen dem Maximum in $\Delta\alpha$ und dem Nulldurchgang in $\Delta\varepsilon_1$ lassen sich somit auf Beiträge ungebundener Elektron-Loch-Paare zurückführen. Demgegenüber sind bei $t_{pp} = 4$ ps bereits mehr freie Ladungsträger relaxiert und zu Exzitonen gebunden. Die Drude-Antwort ist entsprechend weniger stark ausgeprägt, sodass das Maximum in $\Delta\alpha$ und der Nulldurchgang in $\Delta\varepsilon_1$ nahezu bei derselben Energie auftreten. Zu späten Verzögerungszeiten nähert sich die dielektrische Antwortfunktion folglich wieder einer rein Lorentz-förmigen Antwort.

Vielteilchen-Quantentheorie

Um die experimentellen Daten in Abbildung 5.4a quantitativ zu analysieren, wird zusätzlich eine Vielteilchen-Quantentheorie herangezogen, die in der Gruppe um Prof. Mackillo Kira an der University of Michigan entwickelt wurde. Mit diesem Modell werden sowohl die intraexzitonischen Energieniveaus als auch die Dipolmomente intraexzitonischer Übergänge berechnet. Diese sind erforderlich, um die MIR-Antwortfunktion quantitativ zu beschreiben. Die Berechnung der Eigenzustände und Wellenfunktionen der Exzitonen erfolgt mit Hilfe der anisotropen Wannier-Gleichung, die die asymmetrische Bandstruktur und dielektrische Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkung in CrSBr berücksichtigt (vgl. Kapitel 2.2.2). Die relevanten Materialparameter, wie die effektiven Massen der Elektronen und Löcher, folgen aus *ab initio* DFT+*GW*-Bandstrukturrechnungen [Kle23].

Abbildung 5.8a zeigt die so berechneten Eigenzustände E_n von Exzitonen in CrSBr bis $n = 8$. Die entsprechenden Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $|\Psi|^2$ der $1s$ -, $2p_a$ - und $2p_b$ -Orbitale sind in Abbildung 5.8b gezeigt. Bemerkenswerterweise ist der $1s$ -Zustand extrem anisotrop und räumlich stark lokalisiert, was an einem Bohrradius von lediglich 0,7 nm und 2,5 nm entlang der a - beziehungsweise b -Richtung erkennbar ist (Abb. 5.8b, grauer Rahmen). Die starke Anisotropie führt außerdem zu unterschiedlichen $2p_a$ - und $2p_b$ -Orbitalen. Während der $2p_a$ -Zustand mit einem Bohrradius von 2,8 nm entlang der a -Achse stark gekrümmt ist (Abb. 5.8b, oranger Rahmen), ist der $2p_b$ -Zustand mit einem Bohrradius von 17,2 nm entlang der b -Richtung deutlich ausgedehnter (Abb. 5.8b, blauer Rahmen). Dieser große Abstand zwischen Elektron und Loch reduziert die Bindungsenergie des $2p_b$ -Zustands um 13 meV gegenüber dem $2p_a$ -Zustand, der wiederum 37 meV über dem $1s$ -Zustand liegt.

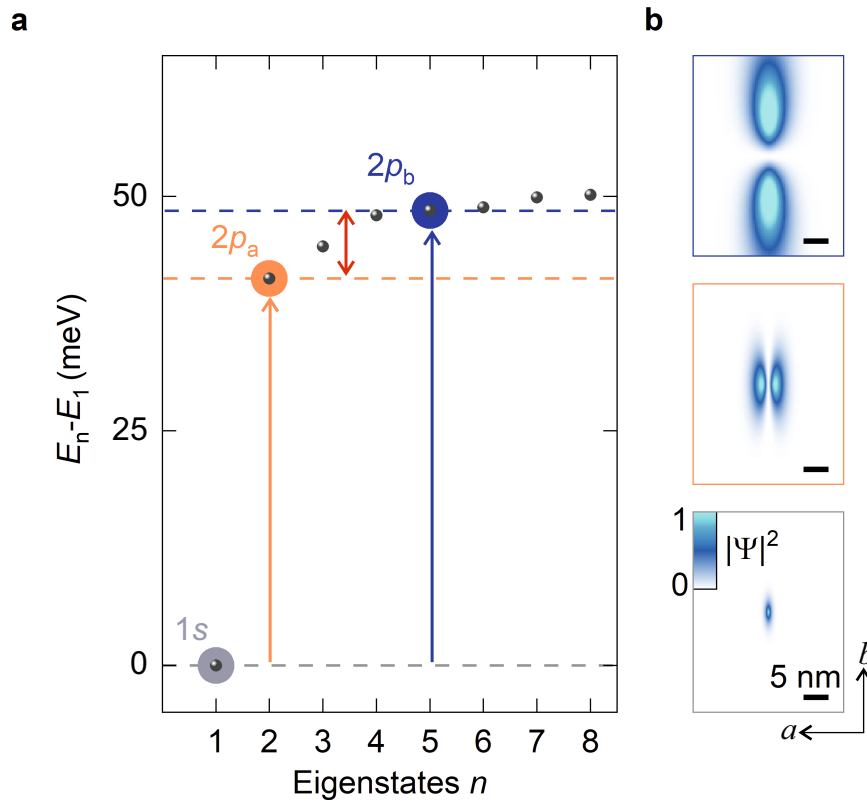


Abbildung 5.8 | Rydberg-Serie von quasi-eindimensionalen Exzitonen. **a**, Berechnete Eigenzustände der Exzitonen mit den Eigenenergien E_n relativ zur Energie des Grundzustands E_1 . Die Entartung der $2p$ -Zustände ist aufgehoben, was zu einer energetischen Aufspaltung führt (roter Doppelpfeil). Die Energien der intraexzitonischen Übergänge sind unterschiedlich entlang der kristallographischen a - und b -Richtung (oranger und blauer Pfeil). **b**, Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $|\Psi|^2$ des $1s$ - (grauer Rahmen), $2p_a$ - (oranger Rahmen) und $2p_b$ - (blauer Rahmen) Orbitals eines quasi-eindimensionalen Exzitons berechnet unter Berücksichtigung der anisotropen effektiven Massen und dielektrischen Abschirmung (vgl. Kapitel 2.2.2).

Mit diesen Ergebnissen lässt sich schließlich die dielektrische Antwortfunktion in Abbildung 5.4a aus dem Überlapp der Wellenfunktionen berechnen. Die theoretischen Berechnungen zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die experimentellen Daten und ordnen die beobachtete Resonanz entlang der b -Richtung dem intraexzitonischen $1s$ - $2p_b$ -Übergang zu (siehe Abb. 5.4b). Die asymmetrische Linienform lässt sich durch Übergänge vom $1s$ -Zustand zu höherliegenden p -Zuständen erklären. Auch der

im Experiment beobachtete Unterschied der Oszillatorstärken entlang der a - und b -Richtung wird durch die Berechnungen bestätigt (vgl. Abb. 5.4). Die Ausdehnung des $1s$ - und $2p_b$ -Orbitals entlang der b -Richtung resultiert in einem großen Überlapp der Wellenfunktionen und somit in einer hohen Oszillatorstärke dieses Übergangs. Im Gegensatz dazu ist der Überlapp der Wellenfunktionen des $1s$ - und des $2p_a$ -Zustands aufgrund der orthogonalen Ausrichtung deutlich reduziert, was zu einer um einen Faktor fünf geringeren Übergangsrate führt. Dies spiegelt die starke Anisotropie in der Ebene und die quasi-eindimensionale Natur der Exzitonen in CrSBr wider. Insgesamt zeigen diese Beobachtungen, dass die starke Anisotropie von CrSBr die Entartung der $2p$ -Eigenzustände der Exzitonen aufhebt, was in einer Feinstrukturaufspaltung und unterschiedlichen Übergangsdipolmomenten für den $1s$ - $2p_a$ - und den $1s$ - $2p_b$ -Übergang resultiert (vgl. Abb. 3.3). Nach aktuellem Kenntnisstand stellen diese Ergebnisse die erste experimentelle Beobachtung einer Feinstrukturaufspaltung von Exzitonen dar.

5.2.2. Polarisationsaufgelöste Exzitondynamik

In einem nächsten Schritt sollen erste Einblicke in die ultraschnelle Dynamik der quasi-eindimensionalen Exzitonen in CrSBr gewonnen werden. Dies dient dazu, die im vorherigen Abschnitt diskutierte Feinstrukturaufspaltung weiter zu untermauern. Hierzu wird das Maximum der pumpinduzierten Änderung $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ zu einer festen elektro-optischen Verzögerungszeit t_{EOS} als Funktion der Pumpverzögerungszeit t_{pp} aufgezeichnet. Dabei ist $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ proportional zur spektral integrierten Antwortfunktion und somit zur Exzitonendichte [Poe15]. Die Polarisation der NIR-Anregeimpulse ist wie zuvor entlang der b -Richtung eingestellt. Die MIR-Impulse sind entlang der a - beziehungsweise b -Richtung polarisiert. Aufgrund der geringen Oszillatorstärke des $1s$ - $2p_a$ -Übergangs ist eine hohe Anregungsdichte erforderlich. Abbildung 5.9 zeigt $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ für beide Polarisationsrichtungen. Für $E_{\text{MIR}} \parallel b$ lässt sich ein abrupter Anstieg von $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ nach optischer Anregung erkennen. Dem schließt sich ein Zerfall der Exzitonen innerhalb mehrerer zehn Pikosekunden an. Abweichungen von einem rein monoexponentiellen Zerfall mit einer Zerfallskonstante von $\tau = 14$ ps werden in Kapitel 5.5 diskutiert. Für eine Polarisation der MIR-Abtastimpulse entlang der a -Richtung ($E_{\text{MIR}} \parallel a$) kann ein ähnliches Verhalten beobachtet werden. Ein monoexponentieller

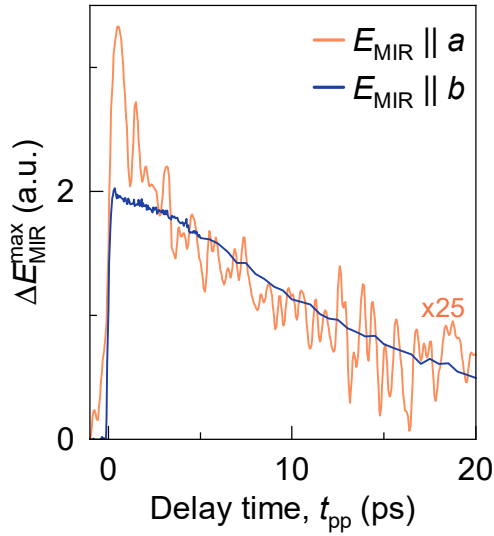


Abbildung 5.9 | Ultraschnelle Exzitondynamik. Maximum der pumpinduzierten Änderung des elektrischen Feldes $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ des MIR-Abtastimpulses als Funktion der Pumpverzögerungszeit t_{pp} aufgezeichnet bei einer festen elektro-optischen Verzögerungszeit t_{EOS} für eine Polarisation des elektrischen MIR-Feldes entlang der a -Richtung ($E_{\text{MIR}} \parallel a$, orange Kurve, Pumpfluss $\Phi_{\text{NIR}} = 450 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, skaliert mit einem Faktor 25) und entlang der b -Richtung ($E_{\text{MIR}} \parallel b$, blaue Kurve, $\Phi_{\text{NIR}} = 450 \mu\text{J}/\text{cm}^2$).

Fit an die Daten ergibt eine Zerfallskonstante von $\tau = 16$ ps. Die vergleichbare Zerfalldynamik für beide Polarisationsrichtungen der MIR-Abtastimpulse ist konsistent mit der im vorherigen Kapitel beschriebenen Feinstrukturaufspaltung. In beiden Messungen legt die Lebensdauer des $1s$ -Zustands des Exzitons den Zerfall von $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ fest, der jeweils der Anfangszustand der untersuchten Übergänge ist. Das bestätigt abermals, dass das spektrale Gewicht für $E_{\text{MIR}} \parallel a$ vom $1s$ - $2p_a$ -Übergang stammt, obwohl dieser an der niederfrequenten Grenze des abgetasteten Spektralbereichs liegt.

Im Rahmen dieses Kapitels konnte erstmals die Feinstruktur von quasi-eindimensionalen Exzitonen in CrSBr mit Hilfe intraexzitonischer MIR-Rydberg-Spektroskopie direkt aufgelöst werden. Ein quantitativer Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit einer Vielteilchen-Quantentheorie zeigt, wie die asymmetrische Bandstruktur und die Anisotropie der Coulomb-Wechselwirkung zu einer signifikanten Aufspaltung des $2p$ -Energieniveaus von Exzitonen sowie zu einer stark richtungsabhängigen Oszillatorstärke führen. Darüber hinaus ist hervorzuheben, dass die in CrSBr beobachtete $1s$ - $2p$ -Übergangsenergie um einen Faktor 2 bis 3 größer ist als in herkömmlichen vdW-gebundenen Materialien, wie beispielsweise in Übergangsmetalldichalkogenid-Volumenkristallen [Che14, Rai22]. Diese Beobachtung bestätigt eine starke Lokalisierung der Exzitonen innerhalb einzelner Lagen des Kristalls, die auf eine schwache Interlagenkopplung bei tiefen Temperaturen schließen lässt.

Vor diesem Hintergrund stellt sich die Frage, inwieweit sich die Interlagenhybridisierung zwischen einzelnen CrSBr-Lagen auf die Eigenschaften der Exzitonen auswirkt. Diese Hybridisierung kann über die magnetische Ordnung und damit über ein äußeres Magnetfeld oder eine Erhöhung der Gittertemperatur gezielt abgestimmt werden [Wil21]. Der Übergang von der antiferromagnetischen zur paramagnetischen Phase ändert die Spinorientierung und hebt die dadurch induzierte Lokalisierung der Ladungsträger auf, was einen signifikanten Einfluss auf die interne Struktur und Lebensdauer der Exzitonen erwarten lässt. Im nachfolgenden Abschnitt wird dieser Zusammenhang durch direkte Messungen der Coulomb-Korrelationen systematisch untersucht.

5.3. Kopplung der Exzitonen an die magnetische Ordnung

Im vorherigen Abschnitt wurde dargelegt, dass eine präzise Bestimmung der Feinstruktur von Exzitonen wertvolle Einblicke in die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Löchern bietet und somit eine einzigartige Möglichkeit zur Untersuchung von Coulomb-Korrelationen darstellt. Im Folgenden wird nun durch Abtasten der Feinstruktur der Exzitonen der Einfluss der magnetischen Ordnung auf die interne Struktur und somit direkt auf die Coulomb-Korrelationen in CrSBr analysiert.

Wie bereits in Kapitel 2.2.2 beschrieben, ist CrSBr ein Antiferromagnet des Typs A. Unterhalb der Néel-Temperatur $T_N = 132$ K sind die Spins innerhalb einer Lage ferromagnetisch ausgerichtet, jedoch antiferromagnetisch in Bezug auf benachbarte Lagen (siehe Abb. 5.10a) [Gös90]. Mit zunehmender Temperatur geht das Material in die paramagnetische Phase über, wodurch die Spinausrichtung aufgehoben wird (siehe Abb. 5.10b). Erste Anzeichen für eine Kopplung der Exzitonen an die magnetische Ordnung konnten bereits mittels Interbandspektroskopie nachgewiesen werden. So führt eine Erhöhung der Temperatur über T_N dazu, dass die Photolumineszenz-emission sprunghaft rotverschiebt und die Linienbreite deutlich zunimmt (siehe Abb. 5.10c). Beide Effekte wurden auf eine von der magnetischen Ordnung abhängige Interlagenhybridisierung zurückgeführt [Wil21]. Interbandspektroskopie ist jedoch lediglich empfindlich auf die optische Bandlücke, sodass eine Differenzierung zwischen Coulomb-Korrelationen und Renormierungseffekten der elektronischen Bandlücke, welche sich in Folge des Phasenübergangs einstellen, nur schwer möglich ist. Der hier verwendete Ansatz kann dieses Problem jedoch umgehen.

Mittels ultraschneller MIR-Rydberg-Spektroskopie, wie in Kapitel 4 beschrieben, können Coulomb-Korrelationen über den AFM-PM-Phasenübergang hinweg unabhängig von den Auswahlregeln für Intrabandübergänge isoliert zugänglich gemacht und gezielt untersucht werden. Unter Verwendung dieser Messmethode werden in den folgenden Abschnitten die direkten Auswirkungen des magnetischen Phasenübergangs auf die interne Struktur der Exzitonen und deren Lebensdauer in einem CrSBr-Volumenkristall untersucht.

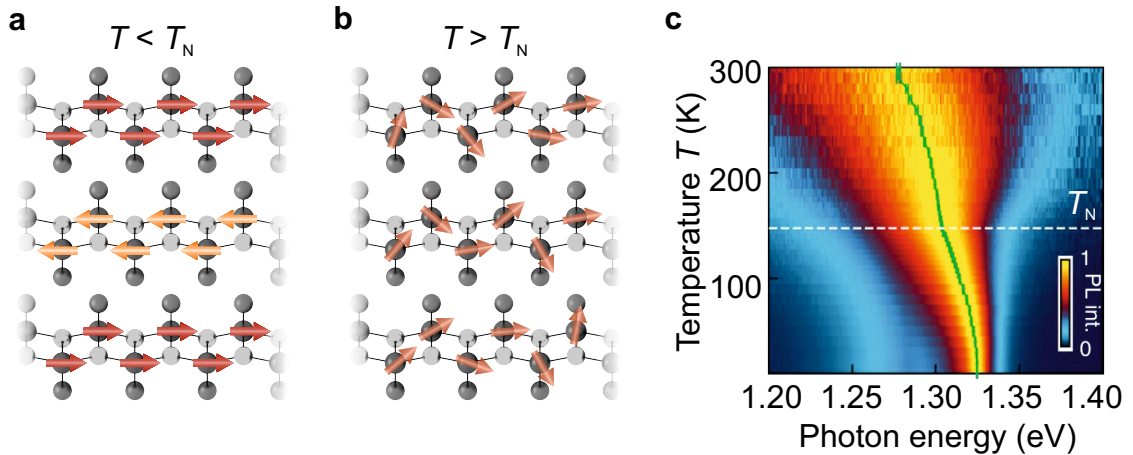


Abbildung 5.10 | Einfluss der magnetischen Ordnung in CrSBr auf die optische Bandlücke. **a**, Unterhalb der Néel-Temperatur ($T < T_N$) richten sich die Spins der Chromatome innerhalb einzelner CrSBr-Lagen ferromagnetisch aus (rote Pfeile). In Bezug auf benachbarte Lagen ist die Spinausrichtung antiferromagnetisch eingestellt (orange Pfeile). **b**, In der paramagnetischen Phase für Temperaturen $T > T_N$ geht die Spinausrichtung (Pfeile) verloren. **c**, Photolumineszenzenergie und -intensität als Funktion der Temperatur T . Unterhalb von T_N (gestrichelte Linie) ändert sich die Linienbreite und die energetische Position der Photolumineszenz einer CrSBr-Bilage sprunghaft. Adaptiert mit Genehmigung aus [Wil21]. Copyright © 2021, *The Author(s)*, under exclusive licence to Springer Nature Limited.

Einfluss des magnetischen Phasenübergangs auf die interne Struktur von Exzitonen

Das Abtasten des intraexzitonischen $1s$ - $2p$ -Übergangs als Funktion der Gittertemperatur kann Aufschlüsse über die Kopplung der Exzitonen an die magnetische Ordnung geben. Abbildung 5.11a zeigt die dielektrische Antwortfunktion im MIR-Spektralbereich für verschiedene Temperaturen, aufgenommen bei einer Pumpverzögerungszeit von $t_{pp} = 4$ ps und einem Pumpfluss von $\Phi_{\text{NIR}} = 300 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. Die gewählte Pumpverzögerungszeit ist ausreichend groß, sodass sich Exzitonen aus den photogenerierten, ungebundenen Elektron-Loch-Paaren bilden können und sich eine Quasi-Gleichgewichtsverteilung der Impuls- und Energieverteilung der Exzitonen einstellt (siehe auch Kapitel 5.5). Bei einer Temperatur von $T = 40$ K zeigen sich in der dielektrischen Antwortfunktion dieselben Signaturen wie in Abbildung 5.4a. Die

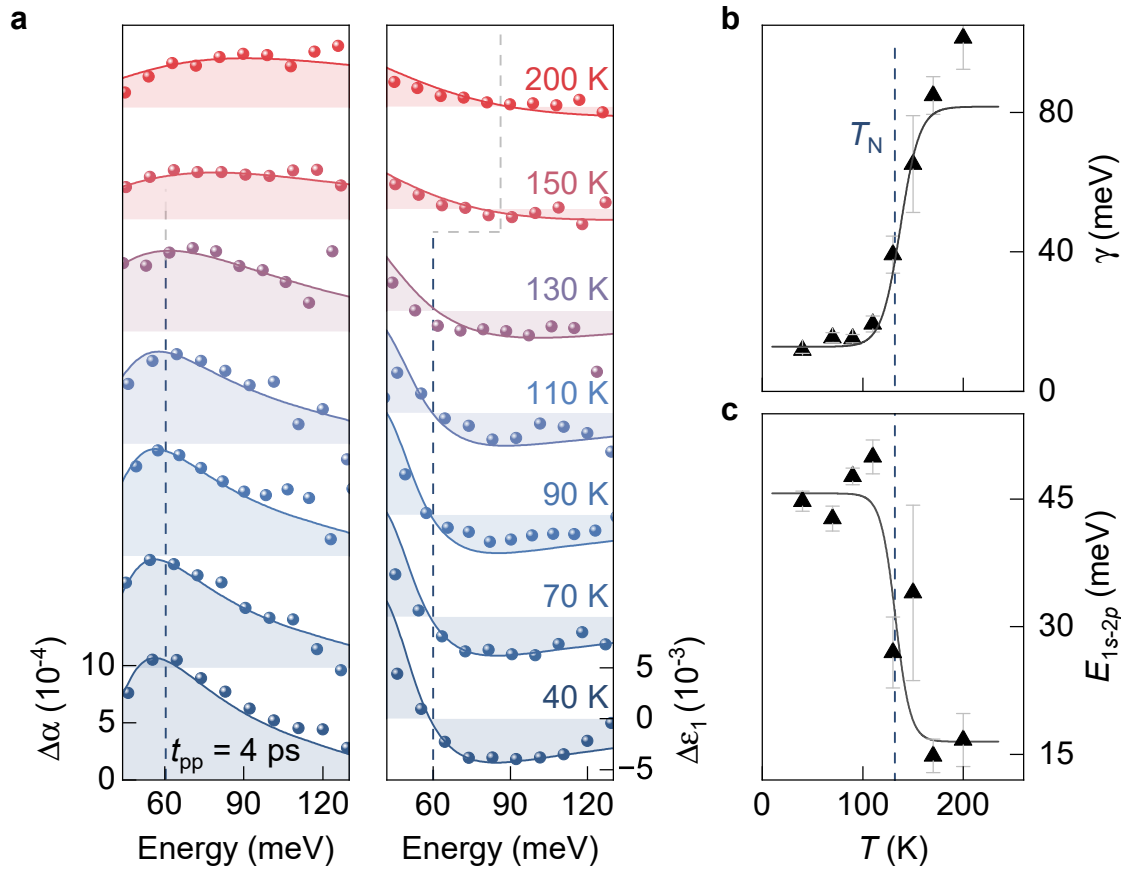


Abbildung 5.11 | Kontrolle der Exzitonen durch die Änderung der magnetischen Ordnung. **a**, Pumpinduzierte Änderung der MIR-Absorption $\Delta\alpha$ und des Realteils der dielektrischen Funktion $\Delta\varepsilon_1$ als Funktion der Photonenenergie für verschiedene Temperaturen bei einer Pumpverzögerungszeit von $t_{pp} = 4$ ps (Pumpfluss $\Phi_{\text{NIR}} = 300 \mu\text{J}/\text{cm}^2$). Die Kugeln zeigen die experimentellen Daten, die mit einer mikroskopischen Theorie angepasst wurden (Linien). Die vertikal gestrichelten Linien folgen dem Maximum in $\Delta\alpha$ und dem entsprechenden Nulldurchgang in $\Delta\varepsilon_1$ und weisen einen sprunghaften Verlauf nahe der Néel-Temperatur T_N auf. **b,c**, Theoretisch berechnete Dephasierungskonstante γ (**b**) und $1s-2p$ -Übergangsenergie E_{1s-2p} (**c**) als Funktion der Temperatur (Linien). Die Symbole zeigen die extrahierten Werte aus dem Fit an die experimentellen Daten in **a**. Die Fehlerbalken wurden aus der Kovarianzmatrix der nichtlinearen Anpassung an die experimentellen Daten ermittelt. Die gestrichelten Linien markieren T_N .

intraexzitonische $1s$ - $2p$ -Resonanz äußert sich in einem Maximum in $\Delta\alpha$ und einem zugehörigen Nulldurchgang in $\Delta\varepsilon_1$ bei einer Energie von 62 meV. Mit steigender Temperatur bis zu $T_N = 132$ K bleibt die Resonanzenergie nahezu konstant, während die Linienbreite leicht zunimmt. Oberhalb der Néel-Temperatur T_N steigt die Linienbreite hingegen abrupt an und gleichzeitig verschiebt sich die beobachtete Resonanz zu höheren Energien.

Ein quantitativer Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit einer mikroskopischen Theorie, die die Ausdehnung der exzitonischen Wellenfunktionen als auch phänomenologisch Streuprozesse berücksichtigt, kann die abrupten Änderungen der spektralen Antwort auf eine sprunghafte Änderung der $1s$ - $2p$ -Übergangsenergie E_{1s-2p} sowie der Dephasierungskonstante γ bei $T \approx T_N$ zurückführen. Beim Übergang von der AFM- zur PM-Phase heben thermische Fluktuationen den durch die Spinordnung bedingten räumlichen Einschluss der Exzitonen auf. Dadurch kommt es zu einer Delokalisierung der exzitonischen Wellenfunktionen über mehrere Lagen hinweg, wodurch sich die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch und somit die Bindungsenergie der Exzitonen verringert. Gleichzeitig werden Streuprozesse wahrscheinlicher, was in einer erhöhten Dephasierung γ resultiert. Um die experimentellen Daten vollständig zu reproduzieren, muss γ um mehr als einen Faktor sechs von 13 meV auf 82 meV zunehmen, während E_{1s-2p} einen Übergang von stark gebundenen ($E_{1s-2p} = 50$ meV) zu schwach gebundenen ($E_{1s-2p} = 15$ meV) Exzitonen zeigt (siehe Abb. 5.11b,c). Die beobachtete Verschiebung der Resonanz zu höheren Energien für $T > T_N$ lässt sich demnach auf die deutliche Zunahme von γ zurückführen und in Analogie zu einem überdämpften harmonischen Oszillator verstehen, dessen Resonanz ebenfalls eine Blauverschiebung erfährt. Eine detaillierte Beschreibung der mikroskopischen Theorie befindet sich im Anhang A.1.

Die starke Temperaturabhängigkeit der spektralen Antwortfunktion lässt sich auch bereits in der Zeitdomäne erkennen (siehe Abb. 5.12a,b). Hier hinterlässt der intraexzitonische Übergang einen charakteristischen Fingerabdruck. Für alle Temperaturen weist die pumpinduzierte Änderung des elektrischen Feldes des MIR-Transienten ΔE_{MIR} eine Phasenverschiebung von π gegenüber dem Referenzfeld E_{MIR} auf, was auf ein absorptives Verhalten nach optischer Anregung hindeutet. Des Weiteren manifestiert sich das Auftreten der $1s$ - $2p$ -Resonanz für $T < T_N$ (siehe Abb. 5.11) in Form oszillierender Nachläufer in ΔE_{MIR} , die bis zu $t_{\text{EOS}} = 200$ fs beobachtbar sind.

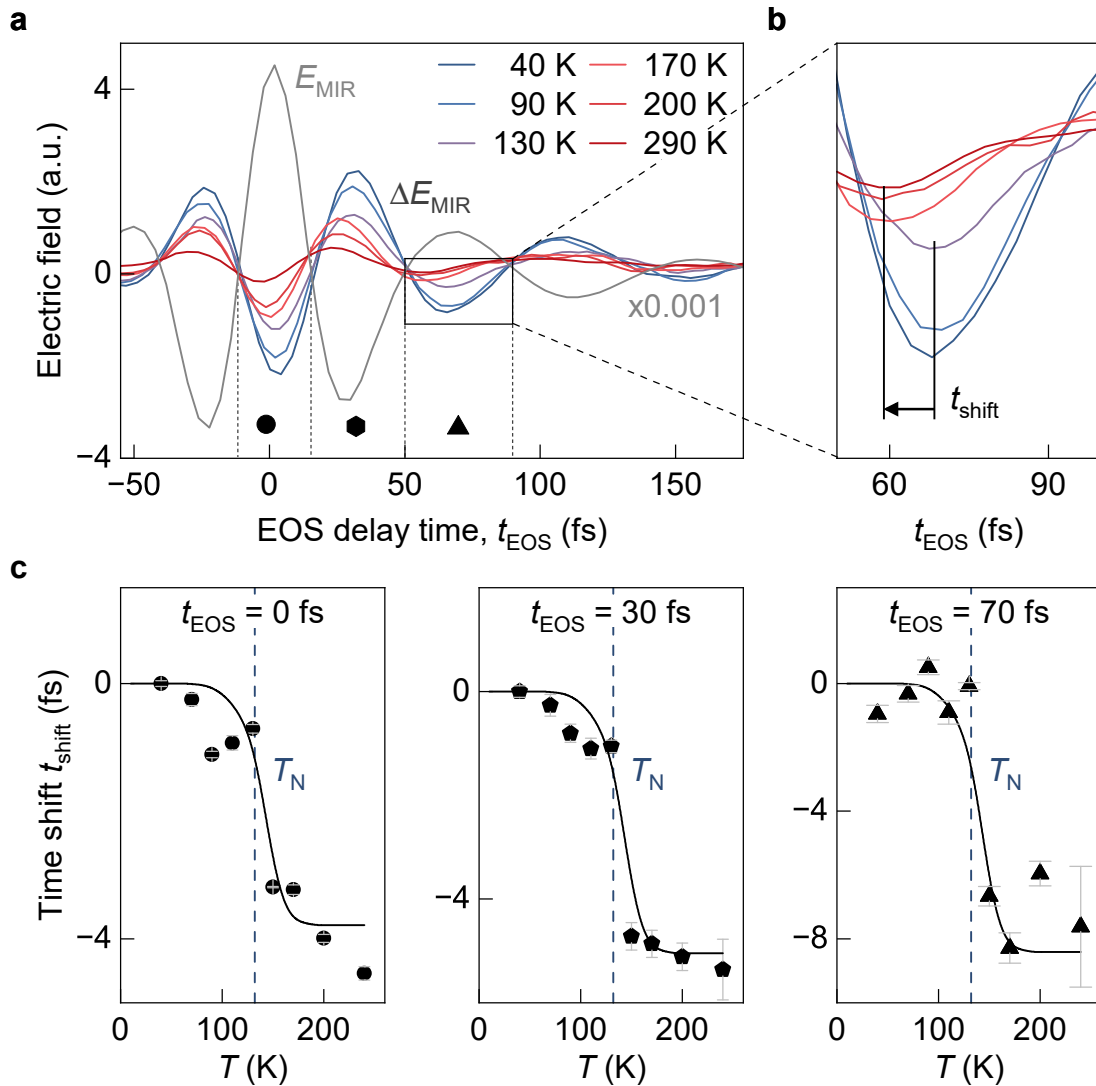


Abbildung 5.12 | Phasenübergang in der Zeitdomäne. **a**, Elektrisches Feld des MIR-Abtastimpulses E_{MIR} und der pumpinduzierten Änderung ΔE_{MIR} als Funktion der elektro-optischen Verzögerungszeit t_{EOS} für verschiedene Temperaturen bei einer Pumpverzögerungszeit von $t_{\text{pp}} = 4$ ps (Pumpfluss $\Phi_{\text{NIR}} = 300 \mu\text{J}/\text{cm}^2$). **b**, Vergrößerung des durch das Rechteck markierten Halbzyklus des MIR-Transienten. Das Minimum von ΔE_{MIR} verschiebt sich mit zunehmender Temperatur um eine Zeit t_{shift} (Pfeil), gezeigt in **c**. **c**, Experimentelle (Symbole) und theoretische (Linie) Zeitverschiebung t_{shift} des Maximums eines Halbzyklus von ΔE_{MIR} als Funktion der Temperatur T (bezogen auf t_{shift} bei $T = 40$ K). Die Symbole entsprechen den zugehörigen Halbzyklen in **a**. Die Zeitverschiebung t_{shift} ändert sich abrupt unterhalb der Néel-Temperatur T_N (blau gestrichelte Linie). Die Fehlerbalken stellen das 95%-Konfidenzintervall des Anpassungsverfahrens an die Wellenformen dar.

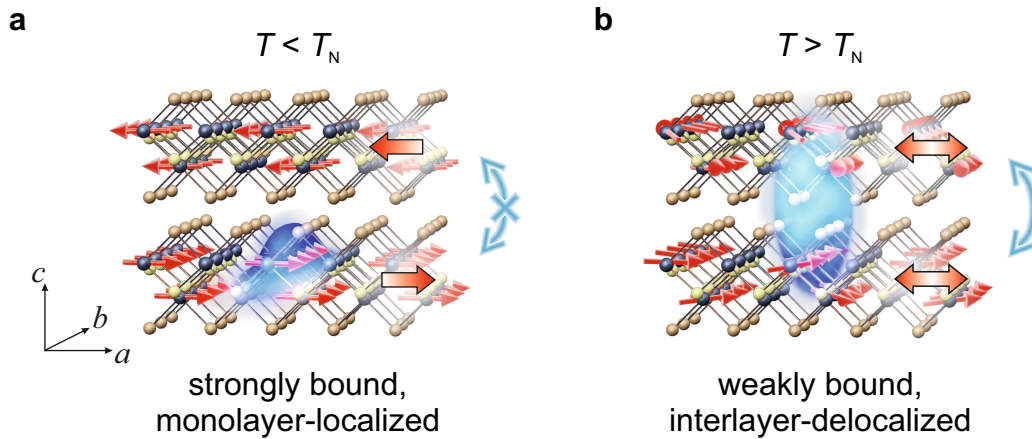


Abbildung 5.13 | Kopplung der Exzitonen an die magnetische Ordnung. Schematische Darstellung der Kopplung von Exzitonen (blaue Flächen) an die magnetische Ordnung (rote Pfeile) in CrSBr. **a**, In der antiferromagnetischen Phase ($T < T_N$, große rote Pfeile) sind Exzitonen innerhalb einzelner Lagen entlang der b -Richtung lokalisiert, da die Spinausrichtung das Tunneln zwischen den Lagen unterdrückt (durchgestrichener blauer Doppelpfeil). **b**, In der paramagnetischen Phase ($T > T_N$, rote Doppelpfeile) erlaubt die aufgehobene Spinausrichtung eine Delokalisierung der Exzitonen über benachbarte Lagen (blauer Doppelpfeil).

Diese Signatur ist für $T > T_N$ aufgrund der schwachen und deutlich verbreiterten Resonanz stark unterdrückt. Als Konsequenz der verbreiterten Resonanz verschieben sich die Extrema von ΔE_{MIR} gegenüber E_{MIR} (vgl. Kapitel 5.2.1), was zu einer Zeitverschiebung t_{shift} im Vergleich zu den Messungen bei tiefen Temperaturen führt (siehe Abb. 5.12b). Mit Hilfe einer numerischen Kurvenanpassung an die Extrema der Wellenformen lassen sich die Werte für t_{shift} bestimmen. Diese sind in Abbildung 5.12c dargestellt. Die extrahierte Zeitverschiebung t_{shift} weist für alle Halbzyklen einen abrupten Sprung von mehreren Femtosekunden in der Nähe von T_N auf.

Mikroskopisch können die oben genannten abrupten Änderungen in der spektralen Antwortfunktion und in der Zeitdomäne folgendermaßen erklärt werden:

Bei tiefen Temperaturen $T < T_N$ schränkt die antiferromagnetische Spinorientierung zwischen benachbarten Lagen Elektron-Loch-Paare innerhalb einer Monolage des CrSBr-Kristalls ein (siehe Abb. 5.13a). Dies führt zu einer starken Coulomb-Wechselwirkung und begünstigt das Auftreten von stark gebundenen, quasi-eindimensionalen Exzitonen. Demnach lässt sich eine eindeutige Resonanz bei

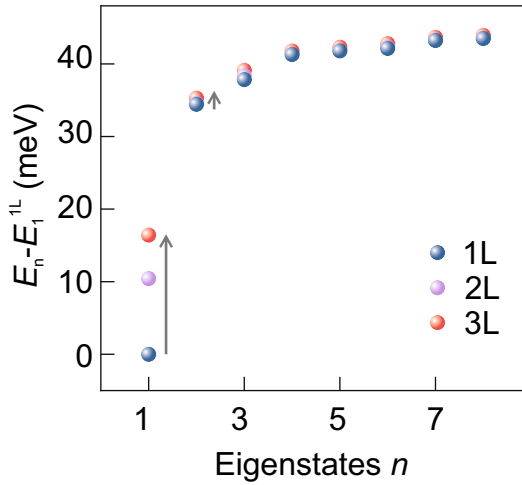


Abbildung 5.14 | Renormierung der intraexzitonischen Struktur. Berechnete Rydberg-Serie der Exzitonen für eine Lokalisierung der Elektron- und Loch-Wellenfunktionen innerhalb einer (1L), zwei (2L) und drei (3L) Lagen eines CrSBr-Volumenkristalls. Die Eigenenergien sind relativ zu der Energie des Grundzustands der Exzitonen in einer Lage angegeben. Der erste Eigenzustand ändert sich deutlich stärker mit der Lagenanzahl im Vergleich zu höherliegenden Zuständen (graue Pfeile).

62 meV beobachten, die dem $1s-2p_b$ -Übergang von quasi-eindimensionalen Exzitonen zugeordnet werden kann. In der paramagnetischen Phase bei $T > T_N$ führen thermische Fluktuationen hingegen zu einer Aufhebung der strikten Spinausrichtung und begünstigen zugleich eine Delokalisierung der exzitonischen Wellenfunktionen entlang der vertikalen Richtung (siehe Abb. 5.13b) [Wil21]. Diese Änderung der Lokalisierungslänge modifiziert das nicht-abgeschirmte Coulomb-Potential (vgl. Kapitel 2.2.2) über einen entsprechenden Formfaktor (vgl. Anhang A.1) und schwächt dadurch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch. Eine zunehmende Lokalisierungslänge der Exzitonen führt entsprechend zu einer monotonen Abnahme der Bindungsenergie des $1s$ -Zustands (vgl. Abb. A.1), während höherliegende Zustände nahezu unbeeinflusst bleiben (siehe Abb. 5.14). Dieser Trend resultiert in einer Verschiebung der $1s-2p$ -Übergangsenergie E_{1s-2p} , welche die Position des Maximums in der MIR-Absorption $\Delta\alpha$ bestimmt (siehe Abb. 5.11a,c). Zudem führt die Delokalisierung der exzitonischen Wellenfunktionen zu einer erhöhten Wahrscheinlichkeit für Streuprozesse. Die dadurch verstärkte Streurrate γ bewirkt eine deutliche Verbreiterung der $1s-2p$ -Resonanz von delokalisierten Exzitonen.

Unter Berücksichtigung der temperaturabhängigen Änderungen sowohl der Übergangsenergie E_{1s-2p} als auch der Streurrate γ lässt sich die zeitliche Verschiebung der pumpinduzierten Änderung des elektrischen MIR-Feldes ΔE_{MIR} aus den numerischen Simulationen für verschiedene Temperaturen extrahieren (siehe Abb. 5.15a). Die

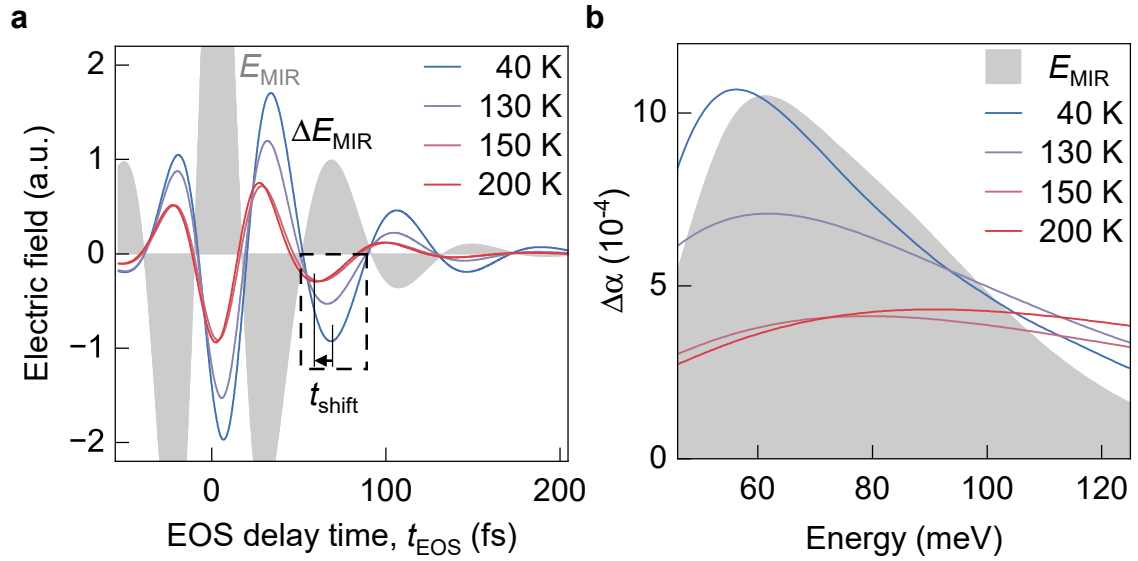


Abbildung 5.15 | Simulation der Mittelinfrarot-Antwort eines CrSBr-Volumenkristalls. **a**, Berechnete pumpinduzierte Änderung des elektrischen Feldes eines MIR-Transienten ΔE_{MIR} verursacht durch Intralagen- ($T = 40 \text{ K}$, 130 K) beziehungsweise Interlagen- ($T = 150 \text{ K}$, 200 K) Exzitonen. Das schwarze Rechteck markiert die Position für die t_{shift} -Analyse in Abbildung 5.12. **b**, Pumpinduzierte Änderung der MIR-Absorption $\Delta\alpha$ ermittelt aus den ΔE_{MIR} -Transienten in **a**. Die grauschattierten Flächen zeigen den simulierten Referenztransienten E_{MIR} (**a**) und das zugehörige Spektrum (**b**).

Ergebnisse zeigen, dass eine Übereinstimmung mit den experimentellen Daten durch eine gleichzeitige Anpassung von E_{1s-2p} und γ erzielt werden kann. Während die Resonanzenergie E_{1s-2p} mit steigender Temperatur deutlich abnimmt, muss die Dephasierung γ entsprechend ansteigen, um sowohl eine flache Resonanz in $\Delta\alpha$ als auch den Zeitversatz t_{shift} von ΔE_{MIR} zu reproduzieren. Die erhöhte Streurrate γ bewirkt zudem eine Renormierung der spektralen Antwort, wodurch sich das Maximum in $\Delta\alpha$ zu dem Wert $E'_{1s-2p_b} = \sqrt{(E_{1s-2p_b})^2 + \gamma^2}$ verschiebt (siehe Abb. 5.15b). Wie im Kontext von Abbildung 5.11 gezeigt, lässt sich dieses Verhalten analog zu einem überdämpften harmonischen Oszillator verstehen, dessen Resonanzfrequenz durch die Dämpfung bestimmt wird. Hierbei ist zu beachten, dass weder eine alleinige Variation der Übergangsenergie E_{1s-2p} noch der Streurrate γ ausreicht, um die experimentellen Daten vollständig zu beschreiben (vgl. Abb. A.1 und Abb. A.2). Durch dieses

Vorgehen lässt sich letztlich eine gute Übereinstimmung zwischen den Simulationen (Abb. 5.15) und den experimentellen Daten (Abb. 5.11 sowie Abb. 5.12) erzielen.

Zusammenfassend erlaubt MIR-Rydberg-Spektroskopie wertvolle Einblicke in die Kopplung der Exzitonen an die magnetische Ordnung in CrSBr. Der Phasenübergang von der AFM- zur PM-Phase bei $T_N = 132$ K führt zu einer abrupten Änderung der intraexzitonischen Resonanz sowie der Exziton-Phonon-Streurate. Diese Effekte lassen sich auf eine Delokalisierung der exzitonischen Wellenfunktionen zurückführen und werden von einer quantitativen Vielteilchen-Quantentheorie gestützt.

Um zu überprüfen, ob die beobachteten drastischen Veränderungen der Feinstruktur der Exzitonen ausschließlich auf die Spinausrichtung und nicht auf thermische Effekte zurückzuführen sind, wird im Folgenden durch Anlegen eines statischen Magnetfeldes gezielt eine FM-Zwischenphase in der Nähe des Néel-Übergangs induziert.

In-situ Kontrolle von Coulomb-Korrelationen

Wie zuvor beschrieben, sind Exzitonen in CrSBr stark an die zugrunde liegende magnetische Ordnung gekoppelt. Infolgedessen hängt der $1s$ - $2p$ -Übergang maßgeblich von der Gittertemperatur ab und kann entsprechend durch diese beeinflusst werden. Neben einer thermischen Steuerung existieren weitere Möglichkeiten, die Spinausrichtung und damit die $1s$ - $2p$ -Resonanzenergie zu kontrollieren, beispielsweise durch das Anlegen eines externen Magnetfeldes (siehe Abb. 5.16a). Frühere Arbeiten von Long *et al.* zeigen, dass ein Magnetfeld von $B = 200$ mT, das entlang der magnetisch leichten Achse von CrSBr ausgerichtet ist, den magnetischen Phasenübergang bereits bei einer Temperatur von $T = 80$ K auslösen kann (siehe Abb. 5.16b) [Lon23]. Demnach sollte es möglich sein, die magnetische Ordnung in CrSBr und somit die Eigenschaften der Exzitonen gezielt über ein externes Magnetfeld zu kontrollieren. Um dies zu überprüfen, wird zunächst mithilfe der in Kapitel 4 vorgestellten ultraschnellen MIR-Rydberg-Spektroskopie der Einfluss eines externen Magnetfeldes auf die Coulomb-Korrelationen in CrSBr untersucht. Dabei wird die Feinstruktur der Exzitonen mittels MIR-Impulsen nach optischer Anregung abgetastet, analog zum Vorgehen im vorherigen Abschnitt.

Zu Beginn muss jedoch der Probenhalter angepasst werden. Ein neues Design mit zusätzlichen Aussparungen ermöglicht die Positionierung von Neodym-Permanentmagneten direkt neben dem Diamantsubstrat, auf dem sich die Probe befindet (siehe Abb. 5.16c). Die verwendeten Permanentmagnete erzeugen ein statisches Magnetfeld von $B_{\text{stat}} = 200$ mT an der Probenposition, dessen Stärke mit Hilfe einer Hall-Sonde bestimmt wurde. Zusätzlich wird sichergestellt, dass das Magnetfeld entlang der leichten Magnetisierungsrichtung (b -Richtung) [Tel20] des CrSBr-Volumenkristalls (vgl. Abb. 5.1b) ausgerichtet ist. Anschließend werden die im vorherigen Abschnitt dargestellten temperaturabhängigen Messungen der dielektrischen Antwortfunktion unter identischen Bedingungen wiederholt. Abbildung 5.17a zeigt die pumpinduzierte Änderung der MIR-Absorption $\Delta\alpha$ und des Realteils der dielektrischen Funktion $\Delta\epsilon_1$ nach optischer Anregung mit einem 20-fs NIR-Laserimpuls zentriert um 1,58 eV. Wie zuvor wird eine Pumpverzögerungszeit von $t_{\text{pp}} = 4$ ps gewählt, um zu gewährleisten, dass sich eine Quasi-Gleichgewichtsverteilung der Impuls- und Energieverteilung der Exzitonen einstellt. Die dielektrische Antwortfunktion weist

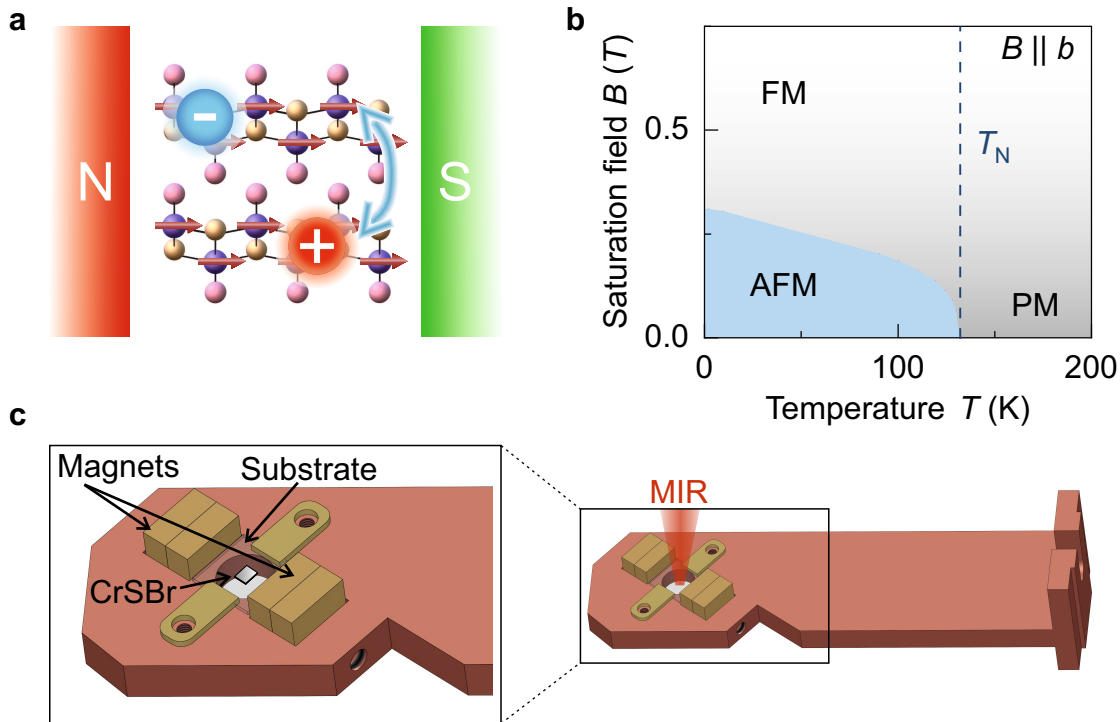


Abbildung 5.16 | Einfluss eines Magnetfeldes auf den Phasenübergang. **a**, Schematische Darstellung des Einflusses eines externen Magnetfeldes auf die Spinausrichtung und die Delokalisierung der Exzitonen. **b**, Phasendiagramm eines CrSBr-Volumenkristalls in Abhängigkeit eines externen Magnetfeldes, angelegt entlang der b -Richtung. Adaptiert mit Genehmigung aus [Lon23]. Copyright © 2023, *The Author(s)*, under exclusive licence to AIP Publishing. **c**, Ein angepasster Probenhalter ermöglicht die Positionierung von vier Permanentmagneten neben der Probe, die auf einem geeigneten Substrat und über der optischen Öffnung für die MIR-Transmission platziert wird.

ein ähnliches Verhalten auf, wie es in Abbildung 5.11a ohne externes Magnetfeld beobachtet wurde. Bei tiefen Temperaturen wird die pumpinduzierte Änderung der dielektrischen Antwortfunktion von einer Resonanz bei einer Energie von 62 meV dominiert. Mit steigender Temperatur verschiebt sich diese Resonanz zu höheren Energien, begleitet von einer zunehmenden Linienbreite. Im Gegensatz zum Fall ohne externes Magnetfeld verschieben sich das Maximum in $\Delta\alpha$ sowie der Nulldurchgang in $\Delta\epsilon_1$ jedoch bereits abrupt bei einer Temperatur von $T' = 80$ K und somit etwa 50 K unterhalb von T_N . Diese signifikanten Änderungen lassen sich erneut mit Hilfe

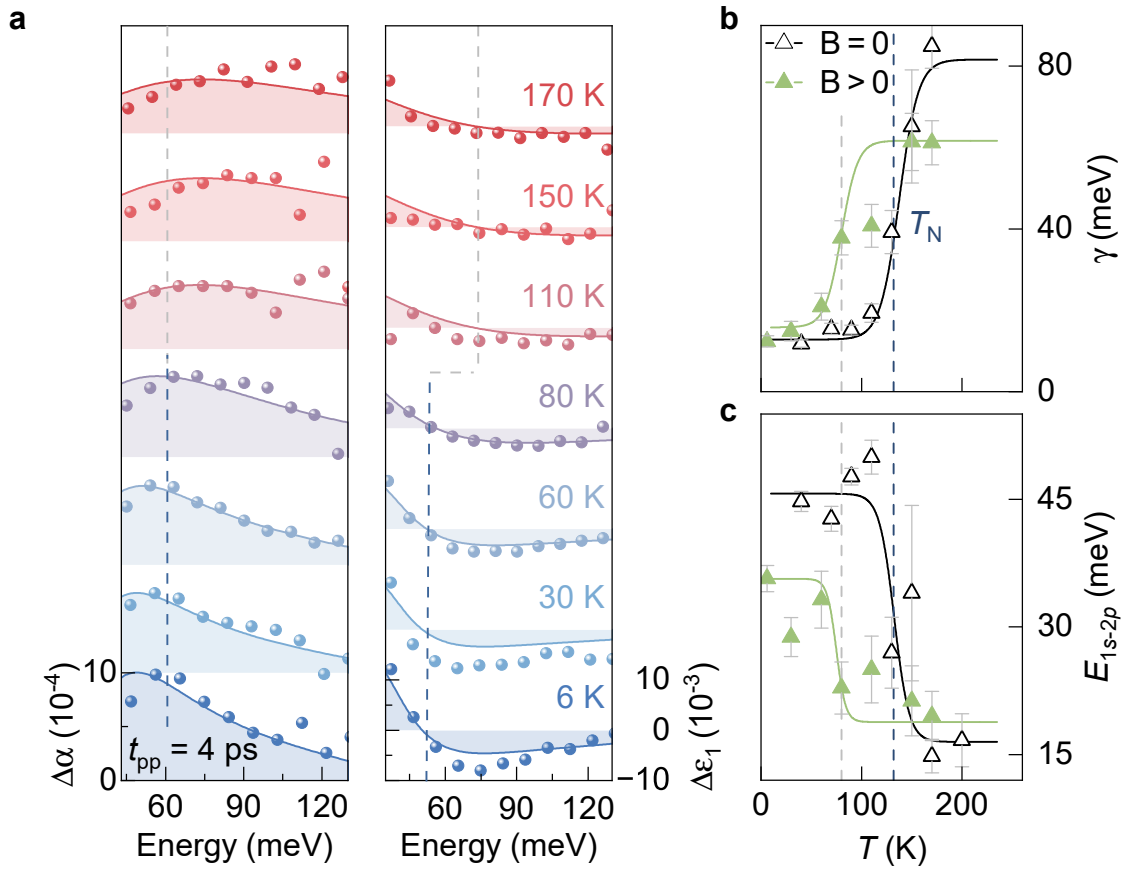


Abbildung 5.17 | Magnetfeld-Kontrolle der internen Struktur von Exzitonen. **a**, Pumpinduzierte Änderung der MIR-Absorption $\Delta\alpha$ und des Realteils der dielektrischen Funktion $\Delta\varepsilon_1$ als Funktion der Photonenenergie bei einer Pumpverzögerungszeit $t_{pp} = 4$ ps für verschiedene Temperaturen T (Pumpfluss $\Phi_{\text{NIR}} = 300 \mu\text{J}/\text{cm}^2$). Während der Messung wurde ein externes Magnetfeld $B_{\text{stat}} = 200$ mT entlang der b -Richtung angelegt. Zur besseren Darstellung sind die experimentellen (Kugeln) und theoretisch berechneten (Linien) Daten in vertikaler Richtung verschoben. Die gestrichelten Linien folgen dem Maximum (Nulldurchgang) von $\Delta\alpha$ ($\Delta\varepsilon_1$). **b,c**, Theoretisch berechnete Dephasierungskonstante γ und $1s-2p$ -Übergangsenergie E_{1s-2p} als Funktion der Temperatur mit einem äußeren Magnetfeld (grüne Linie). Zum Vergleich sind die Ergebnisse für $B = 0$ dargestellt (schwarze Linien). Die Symbole zeigen die extrahierten Werte aus dem Fit an die experimentellen Daten in **a** und in Abb. 5.11. Die Fehlerbalken wurden aus der Kovarianzmatrix der nichtlinearen Anpassung an die experimentellen Daten ermittelt. Die gestrichelten Linien markieren die Néel-Temperatur T_N (blau) und die reduzierte Übergangstemperatur T' in Anwesenheit eines externen Magnetfeldes (grau).

einer mikroskopischen Theorie beschreiben, wobei insbesondere eine sprunghafte Zunahme der Streurate γ und eine drastische Abnahme der $1s$ - $2p$ -Übergangsenergie E_{1s-2p} von Exzitonen festgestellt wurde (siehe Abb. 5.17b,c). Darüber hinaus zeigt die Anpassung des theoretischen Modells an die experimentellen Daten, dass der Wert von γ ab einer Temperatur von $T = T'$ von 15,8 meV auf 61,7 meV ansteigt, während sich der Wert von E_{1s-2p} von 35,7 meV auf 18,8 meV reduziert. Die Abweichungen der Übergangsenergien E_{1s-2p} bei tiefen Temperaturen im Vergleich zum Fall ohne externes Magnetfeld könnten darauf hindeuten, dass das Magnetfeld bereits unterhalb von T' die Coulomb-Wechselwirkung der Elektron-Loch-Paare beeinflusst und deren Bindungsenergie verringert, da Spin-Umklapp-Übergänge einzelner Lagen bereits stattfinden können [Wil21].

Insgesamt zeigen diese Messergebnisse, dass ein vergleichsweise schwaches externes Magnetfeld von $B_{\text{stat}} = 200$ mT ausreicht, um eine Änderung der magnetischen Struktur herbeizuführen und eine ferromagnetische Zwischenphase weit unterhalb der Néel-Temperatur zu erzwingen (siehe Abb. 5.16). In der Folge tritt eine Delokalisierung der exzitonenischen Wellenfunktion auf, wodurch sich die Übergangsenergie E_{1s-2p} bereits bei $T' < T_N$ deutlich verschiebt.

Wie bereits zuvor gezeigt, sollten sich die signifikanten Änderungen in der dielektrischen Antwortfunktion auch in den experimentellen Daten in der Zeitdomäne widerspiegeln. Abbildung 5.18a zeigt die pumpinduzierte Änderung des elektrischen Feldes des MIR-Abtastimpulses ΔE_{MIR} für verschiedene Temperaturen bei einer festen Pumpverzögerungszeit $t_{\text{pp}} = 4$ ps. Mit steigender Temperatur ist eine deutliche Phasenverschiebung von ΔE_{MIR} zu beobachten (siehe Abb. 5.18b). Dieses Verhalten ähnelt stark den Ergebnissen ohne externes Magnetfeld (vgl. Abb. 5.12). Eine numerische Kurvenanpassung der Wellenformen erlaubt es, die zeitliche Verschiebung t_{shift} zu bestimmen. Im Gegensatz zum Fall ohne externes Magnetfeld tritt der abrupte Sprung in t_{shift} für alle Halbzyklen von ΔE_{MIR} bereits bei einer Temperatur von $T' = 80$ K auf – etwa 50 K unterhalb von T_N (siehe Abb. 5.18c, Pfeil). Dieser Sprung ist für den markierten Halbzyklus am stärksten ausgeprägt und beträgt etwa $t_{\text{shift}} = -8$ fs. Zudem zeigt sich, dass t_{shift} für diesen Halbzyklus am besten mit der theoretischen Vorhersage übereinstimmt (Abb. 5.18c, Symbole und Linien), was darauf hindeutet, dass Exzitonen insbesondere in den oszillierenden Nachläufern einen verlässlichen Fingerabdruck hinterlassen (vgl. Kapitel 5.2.1). Das beobachtete

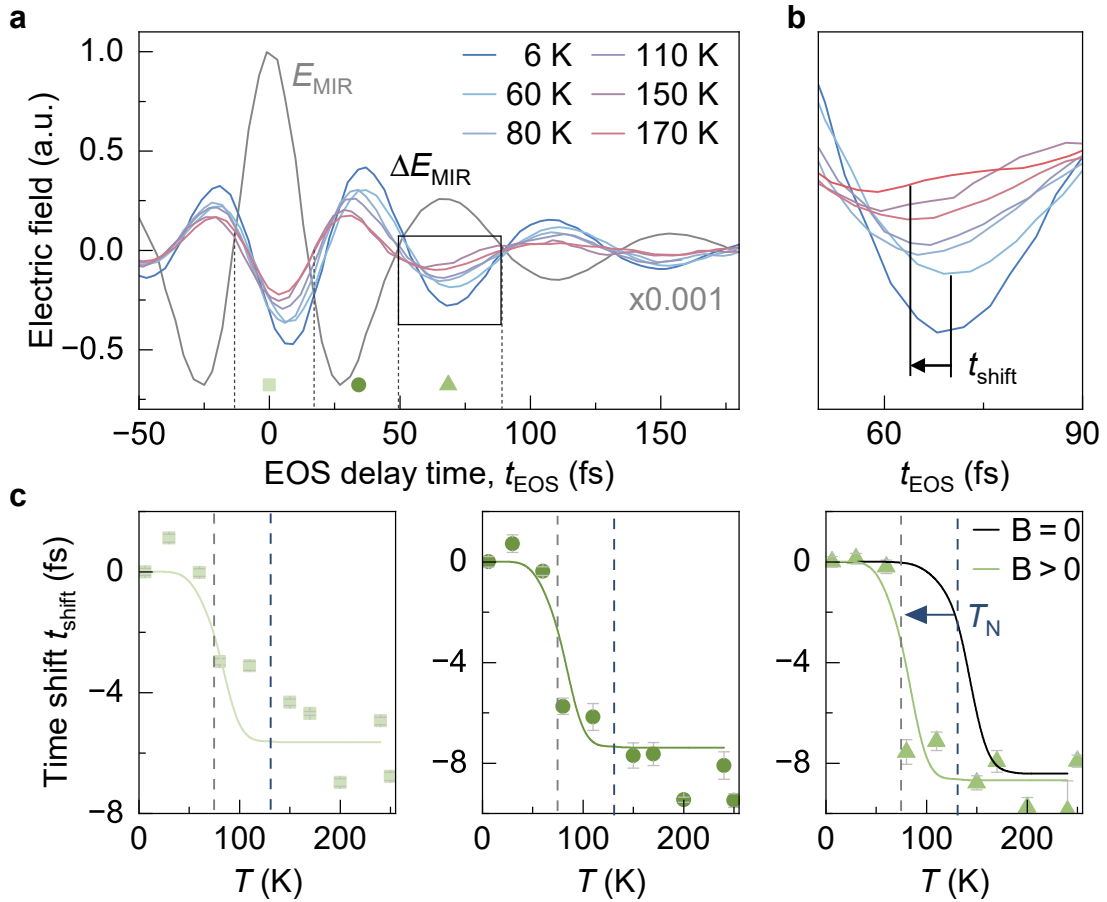


Abbildung 5.18 | Magnetfeld-Kontrolle der MIR-Antwort eines CrSBr-Volumenkristalls. **a**, Elektrisches Feld des MIR-Transienten E_{MIR} und dessen pump-induzierten Änderung ΔE_{MIR} als Funktion der elektro-optischen Verzögerungszeit t_{EOS} für verschiedene Temperaturen T (farbkodiert) bei einer Pumpverzögerungszeit $t_{\text{pp}} = 4$ ps. Die grünen Symbole markieren einzelne Halbzyklen von ΔE_{MIR} , deren zeitliche Verschiebung t_{shift} in **c** extrahiert wurde. **b**, Vergrößerung des in **a** mit einem Rechteck markierten Halbzyklus des MIR-Transienten. Das Minimum von ΔE_{MIR} verschiebt sich mit zunehmender Temperatur um eine Zeit t_{shift} (Pfeil), gezeigt in **c**. **c**, Zeitverschiebung t_{shift} der in **a** gekennzeichneten Halbzyklen von ΔE_{MIR} als Funktion von T (bezogen auf t_{shift} bei $T = 6$ K). Die blau gestrichelte Linie markiert die Position von T_N . Ein angelegtes Magnetfeld von $B = 200$ mT entlang der b -Richtung führt dazu, dass der abrupte Sprung in t_{shift} sowohl im Experiment (Symbole) als auch in der Theorie (Linie) bereits bei $T' = 80$ K auftritt (Pfeil, grau gestrichelte Linie). Zum direkten Vergleich ist t_{shift} für einen Halbzyklus für $B = 0$ gezeigt (schwarze Linie). Die Fehlerbalken stellen das 95%-Konfidenzintervall des Anpassungsverfahrens an die Extrema der Wellenformen dar.

sprunghafte Verhalten von t_{shift} steht im Einklang mit den zuvor diskutierten Änderungen in der spektralen Antwortfunktion bei $T' = 80$ K.

Zusammenfassend legen diese Ergebnisse nahe, dass das beobachtete abrupte Verhalten in der Frequenz- und Zeitdomäne sowohl im Fall mit als auch ohne externes Magnetfeld primär auf den magnetischen Phasenübergang zurückzuführen ist, wohingegen thermische Effekte lediglich eine untergeordnete Rolle spielen.

Ferner demonstrieren diese Ergebnisse, dass ein externes Magnetfeld die Interlagenhybridisierung beeinflussen und zum Zusammenbruch des durch die magnetische Ordnung induzierten Quanteneinschlusses der Exzitonen in einer einzelnen CrSBr-Monolage führen kann. Infolgedessen können Elektron-Loch-Paare bereits unterhalb von T_N in delokalisierten Zuständen vorliegen. Darüber hinaus lässt sich die Temperatur des Übergangs von der antiferromagnetischen in die ferromagnetische Phase gezielt durch die Stärke des angelegten Magnetfeldes regulieren [Lon23]. Dies eröffnet neue Möglichkeiten zur Kontrolle der Feinstruktur von Exzitonen und ihrer Wellenfunktionen, ohne dass eine aufwändige strukturelle Anpassung der Proben erforderlich ist. Ein durchstimmbares äußeres Magnetfeld würde es zudem ermöglichen, den Beitrag thermischer Effekte auf die Delokalisierung der Exzitonen noch gezielter zu untersuchen.

Frühere Arbeiten haben bereits gezeigt, dass Interlagentunneln und Interlagenhybridisierung einen erheblichen Einfluss auf die Lebensdauer der Exzitonen ausüben können [Mer19, Mer20]. Allerdings bleibt bislang die Frage offen, wie sich eine Änderung der Spinordnung und die damit einhergehende Delokalisierung der exzitonischen Wellenfunktionen auf die ultraschnelle Zerfallsdynamik der Exzitonen auswirken. Zur Beantwortung dieser Frage wird im folgenden Abschnitt die temperaturabhängige Entwicklung der Exzitonendynamik in CrSBr systematisch untersucht. Diese sollte den effektiven Quanteneinschluss der Exzitonen widerspiegeln und genauere Einblicke in die Kopplung zwischen dem Spin- und Exzitonen-System zulassen.

5.4. Ultraschnelle Dynamik verschiedener Exzitonspezies

Die magnetische Ordnung beeinflusst maßgeblich die Interlagenkopplung in CrSBr und bestimmt dadurch den effektiven räumlichen Einschluss der exzitonischen Wellenfunktionen. Der zugrunde liegende Mechanismus der Delokalisierung von quasi-eindimensionalen Exzitonen beim Übergang von der AFM- in die PM-Phase ist bislang jedoch weitgehend unverstanden, sodass zentrale Fragen weiterhin offenbleiben. Es ist zum Beispiel unklar, ob eine Änderung der Spinausrichtung unmittelbar zu einer Delokalisierung aller Exzitonen führt. Oder können Exzitonen auch in der paramagnetischen Phase noch lokalisiert vorliegen? Um diesen Fragen nachzugehen, wird im Folgenden die ultraschnelle Formations- und Zerfallsdynamik von Elektron-Loch-Paaren über den Phasenübergang hinweg untersucht. Auf diese Weise lassen sich neue Einblicke in die mikroskopischen Prozesse gewinnen.

Hierfür wird das Maximum der pumpinduzierten Änderung des elektrischen Feldes des MIR-Abtastimpulses $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ bei einer festen elektro-optischen Verzögerungszeit t_{EOS} als Funktion der Pumpverzögerungszeit t_{pp} aufgezeichnet. Der Betrag von $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ ist dabei proportional zur spektral integrierten Antwortfunktion [Por14b]. Die zeitliche Entwicklung von $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ spiegelt somit direkt die Dynamik der Exzitonendichte wider [Poe15]. Abbildung 5.19 illustriert $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ für Temperaturen unterhalb und oberhalb der Néel-Temperatur T_{N} . Nach optischer Anregung mit einem ultrakurzen NIR-Impuls zeigt die Exzitonendichte einen abrupten Anstieg, gefolgt von einem Zerfall auf der Pikosekunden-Zeitskala. Bereits auf den ersten Blick wird deutlich, dass die Zerfallszeit der Exzitonen eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit aufweist: Während in der AFM-Phase ($T < T_{\text{N}}$) ein schneller Zerfall der Exzitonen innerhalb von etwa 40 ps beobachtet wird, steigt die Zerfallszeit in der PM-Phase für $T > T_{\text{N}}$ drastisch an. Eine zeitliche Verzögerung in der Exzitonformation bei tiefen Temperaturen lässt sich auf polaritonische Effekte zurückführen, die im weiteren Verlauf dieser Arbeit näher erläutert werden (siehe Bildeinsatz in Abb. 5.19 und Abschnitt 5.5). Der Fokus der folgenden Diskussion liegt daher zunächst auf der Zerfallsdynamik.

Zur quantitativen Analyse der Zerfallszeit der Exzitonen wird eine biexponentiell abklingende Funktion an die experimentellen Daten von $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ angepasst. Die ent-

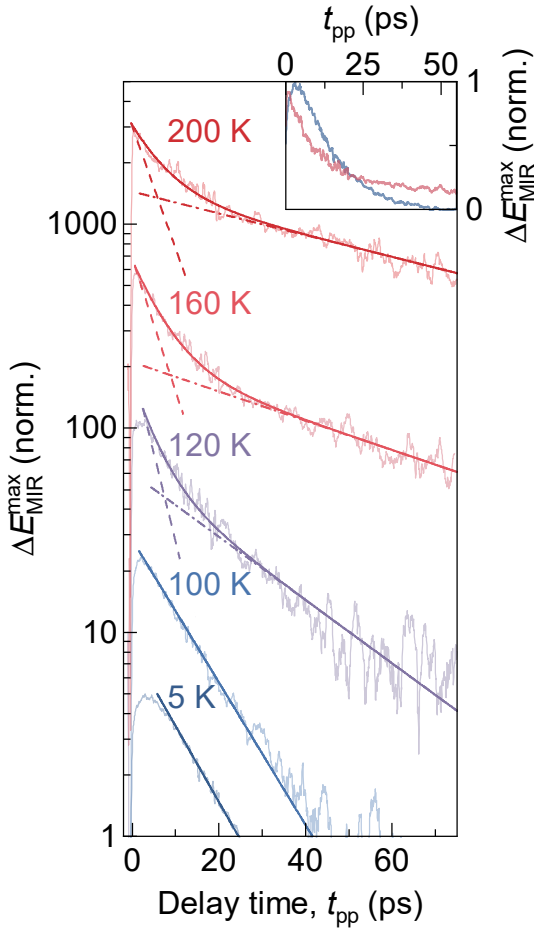


Abbildung 5.19 | Ultraschnelle Zerfallsdynamik von Exzitonen in CrSBr. Maximum der pumpinduzierten Änderung des elektrischen Feldes des MIR-Abtastimpulses $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ als Funktion der Pumpverzögerungszeit t_{pp} bei einer festen elektro-optischen Verzögerungszeit t_{EOS} (helle Linien, $\Phi_{\text{NIR}} = 225 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) für verschiedene Temperaturen T (farbkodiert). Zur Veranschaulichung wird ein zehn- (30-) facher gleitender Durchschnitt der Daten für $t_{\text{pp}} < 20$ ps (> 20 ps) gezeigt, die auf einer logarithmischen Skala vertikal versetzt sind. Die dunklen Linien repräsentieren einen mono- und biexponentiellen Fit an die Daten. Die gestrichelten Linien stellen die individuellen schnellen und langsamen Zerfallskomponenten des Fits dar und verdeutlichen die Abweichung von einem monoexponentiellen Zerfall bei hohen Temperaturen. Bildeinsatz: Experimentelle Daten auf einer linearen Skala für $T = 5$ K und $T = 160$ K.

sprechenden Fitfunktionen sind in Abbildung 5.19 als dunkle Kurven dargestellt und basieren auf folgender Gleichung:

$$\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}(t_{\text{pp}}) = A_1 e^{-\frac{t_{\text{pp}}}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t_{\text{pp}}}{\tau_2}} = \Delta E_{\text{intra}}(t_{\text{pp}}) + \Delta E_{\text{inter}}(t_{\text{pp}}). \quad (5.6)$$

Dabei repräsentieren A_1 und A_2 die Amplituden der jeweiligen Zerfallskomponente mit den entsprechenden Zerfallskonstanten τ_1 und τ_2 . Die aus der Kurvenanpassung extrahierten Zerfallskonstanten sind in Abbildung 5.21b dargestellt. Bei tiefen Temperaturen in der AFM-Phase lassen sich die experimentellen Daten durch eine monoexponentielle Funktion, das heißt $A_2 = 0$, mit einer Zerfallskonstante von $\tau_1 = 13$ ps beschreiben. Mit zunehmender Temperatur nehmen jedoch sowohl A_1 und A_2 endliche Werte an, wobei $\tau_2 > 60$ ps gilt. Diese deutlichen Abweichungen in

der Zerfallszeit deuten auf das Vorhandensein unterschiedlich lokalisierter Exzitonen hin. Mit den Ergebnissen aus den vorherigen Kapiteln, lässt sich die Dynamik bei tiefen Temperaturen der Rekombination von kurzlebigen, quasi-eindimensionalen Intralagen-Exzitonen zuordnen. Demzufolge kann $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}(t_{\text{pp}})$ bei tiefen Temperaturen ausgedrückt werden durch $A_1 e^{-\frac{t_{\text{pp}}}{\tau_1}} = \Delta E_{\text{intra}}(t_{\text{pp}})$. Der starke räumliche Überlapp der Wellenfunktion von Elektron und Loch führt zu einer hohen Rekombinationswahrscheinlichkeit, was sich in einer kurzen Lebensdauer τ_1 äußert [Mil17, Mer19]. In der Nähe des magnetischen Phasenübergangs hingegen steigt die Wahrscheinlichkeit, dass Exzitonen über mehrere Lagen hinweg delokalisiert sind. Der räumliche Überlapp der Elektron- und Loch-Wellenfunktionen ist für Interlagen-Exzitonen deutlich reduziert, was sich in einer erhöhten Lebensdauer $\tau_2 > \tau_1$ widerspiegelt. Die langsame Zerfallskomponente von $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}(t_{\text{pp}})$ wird somit durch die Rekombination von Interlagen-Exzitonen bestimmt und kann durch $A_2 e^{-\frac{t_{\text{pp}}}{\tau_2}} = \Delta E_{\text{inter}}(t_{\text{pp}})$ beschrieben werden. In einem nächsten Schritt wird dies nun quantitativ analysiert, indem der zeitliche Zerfall der jeweiligen Exzitonendichten genauer betrachtet wird.

Extraktion der Exzitonendichten

Die pumpinduzierte Änderung des elektrischen Feldes setzt sich, wie bereits beschrieben, aus Beiträgen von Intralagen- und Interlagen-Exzitonen zusammen. Durch Anpassung einer biexponentiell abklingenden Funktion an die experimentellen Daten in Abbildung 5.19 lassen sich sowohl die Zerfallszeiten τ_1 und τ_2 als auch die relativen Amplituden der schnellen und langsamen Zerfallskomponente A_1 und A_2 ermitteln. Aus diesen Fitparametern lässt sich der jeweilige Anteil von Intralagen- und Interlagen-Exzitonen wie folgt bestimmen:

$$\Delta E_{\text{MIR}}(t_{\text{pp}}, t_{\text{EOS}}) = \underbrace{n_{\text{intra}}(t_{\text{pp}}) \Delta E_{\text{intra}}(t_{\text{EOS}})}_{\Delta E_{\text{intra}}(t_{\text{pp}})} + \underbrace{n_{\text{inter}}(t_{\text{pp}}) \Delta E_{\text{inter}}(t_{\text{EOS}})}_{\Delta E_{\text{inter}}(t_{\text{pp}})}. \quad (5.7)$$

Hierbei beschreibt der erste Term den Beitrag von Intralagen-Exzitonen zur pumpinduzierten Änderung des elektrischen Feldes und kann der schnellen Zerfallskomponente $\Delta E_{\text{intra}}(t_{\text{pp}})$ zugeordnet werden, während der zweite Term den Beitrag von Interlagen-Exzitonen berücksichtigt und folglich der langsamen Zerfallskompo-

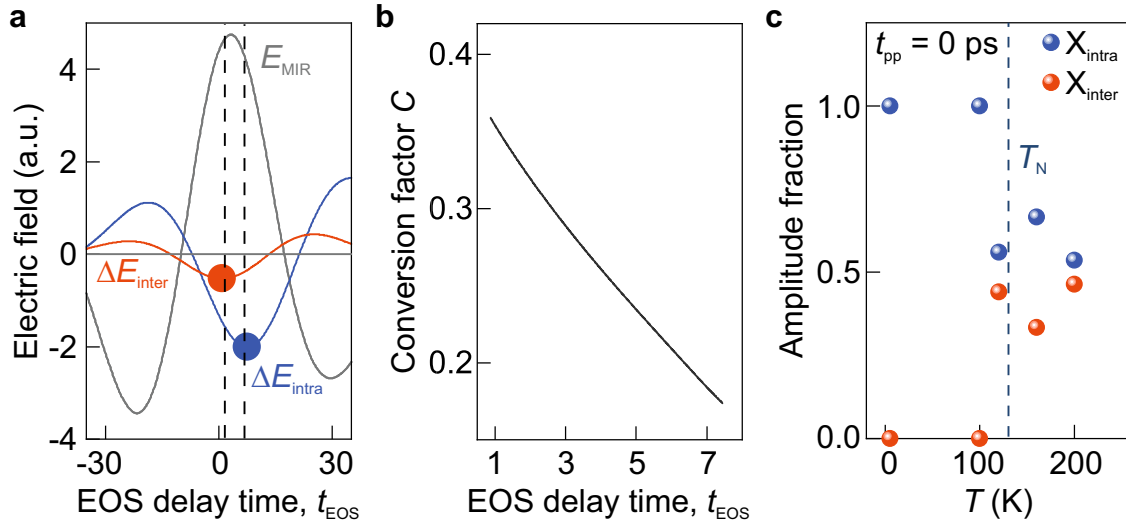


Abbildung 5.20 | Berechnung der relativen Exzitondichten. **a**, Elektrisches Feld des MIR-Referenztransienten E_{MIR} (graue Linie) und dessen pumpinduzierte Änderung ΔE als Funktion der elektro-optischen Abtastzeit t_{EOS} nach Anregung von Intralagen- (blaue Linie) und Interlagen-Exzitonen (rote Linie). Die jeweilige Exzitodynamik wird durch Messung der maximalen pumpinduzierten Änderung des elektrischen Feldes $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ bei einem festen Wert für t_{EOS} aufgezeichnet (vertikal gestrichelte Linien, Kreise). **b**, Umrechnungsfaktor C zwischen den Amplituden- und Dichteverhältnissen als Funktion von t_{EOS} . **c**, Aus den experimentellen Daten in Abb. 5.19 extrahierter Amplitudenanteil der Intralagen- (blaue Kugeln) und Interlagen-Exzitonen (rote Kugeln) an $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ für $t_{\text{pp}} = 0$ ps als Funktion der Temperatur T . Die vertikal gestrichelte Linie markiert die Néel-Temperatur T_N .

nente $\Delta E_{\text{inter}}(t_{\text{pp}})$ entspricht (vgl. Gleichung 5.6). Weiterhin bezeichnen n_{intra} und n_{inter} die Dichten der lokalisierten Intralagen- beziehungsweise der delokalisierten Interlagen-Exzitonen. Für identische Dichten liefern die verschiedenen Exzitonspezies aufgrund ihrer unterschiedlichen spektralen Antwort einen unterschiedlichen Beitrag zu $\Delta E(t_{\text{pp}}, t_{\text{EOS}})$. Dies wird über $\Delta E_{\text{intra}}(t_{\text{EOS}})$ beziehungsweise $\Delta E_{\text{inter}}(t_{\text{EOS}})$ berücksichtigt. Im Folgenden wird erläutert, wie sich diese Gewichtungsfaktoren im Rahmen des theoretischen Modells berechnen lassen. Auf dieser Grundlage ist es schließlich möglich, die Exzitondichten aus den experimentellen Daten zu extrahieren.

Im Experiment wird $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}(t_{\text{pp}})$ für eine feste elektro-optische Verzögerungszeit t_{EOS} aufgenommen (vgl. Abb. 5.20a, Kreise). Zur Berechnung der relativen Dichten der Exzitonen muss zunächst die pumpinduzierte Änderung des elektrischen Feldes ΔE_{MIR}

als Funktion der elektro-optischen Abtastzeit t_{EOS} nach Anregung eines Intralagen- $\Delta E_{\text{intra}}(t_{\text{EOS}})$ beziehungsweise Interlagen-Exzitons $\Delta E_{\text{inter}}(t_{\text{EOS}})$ bestimmt werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.20a gezeigt. Hierbei wird deutlich, dass Intralagen- und Interlagen-Exzitonen zu unterschiedlichen Änderungen des elektrischen Feldes $\Delta E_{\text{MIR}}(t_{\text{EOS}})$ beitragen. Dies liegt unter anderem daran, dass die Oszillatorstärken der internen Übergänge von lokalisierten und delokalisierten Exzitonen unterschiedlich groß sind. So ist das Maximum von $\Delta E_{\text{inter}}(t_{\text{EOS}})$ gegenüber $\Delta E_{\text{intra}}(t_{\text{EOS}})$ um etwa 6,5 fs verschoben und weist eine deutlich geringere Amplitude auf. Dies zeigt, dass MIR-Impulse weniger empfindlich auf Interlagen- als auf Intralagen-Exzitonen sind, da erstere zu einer geringeren Änderung des elektrischen Feldes führen. Die gesamte Änderung $\Delta E_{\text{MIR}}(t_{\text{pp}}, t_{\text{EOS}})$ hängt demnach von den relativen Exzitondichten ab. Mit Hilfe dieser Simulation lässt sich nun für jede Verzögerungszeit t_{EOS} ein Umrechnungsfaktor $C(t_{\text{EOS}}) = \frac{\Delta E_{\text{inter}}(t_{\text{EOS}})}{\Delta E_{\text{intra}}(t_{\text{EOS}})}$ bestimmen (siehe Abb. 5.20b). Dieser verknüpft das Verhältnis der Exzitondichten mit dem Amplitudenverhältnis (siehe Abb. 5.20c) aus der biexponentiellen Fitfunktion in Abbildung 5.19 durch den folgenden Zusammenhang:

$$\frac{n_{\text{intra}}(t_{\text{pp}})}{n_{\text{inter}}(t_{\text{pp}})} = C(t_{\text{EOS}}) \frac{\Delta E_{\text{intra}}(t_{\text{pp}})}{\Delta E_{\text{inter}}(t_{\text{pp}})}. \quad (5.8)$$

Da jedoch eine vollständige Messung von $\Delta E_{\text{MIR}}(t_{\text{pp}}, t_{\text{EOS}})$ für alle Pumpverzögerungszeiten experimentell sehr zeitaufwendig wäre, wird der Zerfall der Exzitondichten aus dem zeitlichen Verlauf des Maximums der pumpinduzierten Änderung des elektrischen Feldes $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}(t_{\text{pp}})$ bei einer festen Verzögerungszeit t_{EOS} als Funktion von t_{pp} bestimmt. Mithilfe von $C(t_{\text{EOS}})$ und Gleichung 5.8 lässt sich schließlich der jeweilige Beitrag von Intralagen- und Interlagen-Exzitonen zur gesamten pumpinduzierten Änderung des elektrischen Feldes $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}(t_{\text{pp}})$ ermitteln, wie in Abbildung 5.21a dargestellt. Daraus können die relativen Exzitondichten $\bar{n}_{\text{intra}}(t_{\text{pp}})$ und $\bar{n}_{\text{inter}}(t_{\text{pp}})$ berechnet werden, welche in Abbildung 5.21c,d gezeigt sind:

$$\bar{n}_{\text{intra}}(t_{\text{pp}}) = \frac{n_{\text{intra}}(t_{\text{pp}})}{n_{\text{intra}}(t_{\text{pp}} = 0 \text{ ps}) + n_{\text{inter}}(t_{\text{pp}} = 0 \text{ ps})} \quad (5.9)$$

und

$$\bar{n}_{\text{inter}}(t_{\text{pp}}) = \frac{n_{\text{inter}}(t_{\text{pp}})}{n_{\text{intra}}(t_{\text{pp}} = 0 \text{ ps}) + n_{\text{inter}}(t_{\text{pp}} = 0 \text{ ps})}. \quad (5.10)$$

Während für $T < T_N$ ausschließlich Intralagen-Exzitonen beobachtet werden, treten oberhalb von T_N sowohl Intralagen- als auch Interlagen-Exzitonen auf. Auffällig ist zudem, dass der Anteil der Intralagen-Exzitonen ($\bar{n}_{\text{intra}}(t_{\text{pp}})$) deutlich schneller zerfällt, sodass für Verzögerungszeiten $t_{\text{pp}} > 30$ ps lediglich Interlagen-Exzitonen verbleiben. Dieses Verhalten enthüllt einen zentralen Aspekt der Exzitonpopulation: Der Phasenübergang in die PM-Phase ändert nicht schlagartig die Dimensionalität aller Exzitonen, sondern erlaubt vielmehr eine Koexistenz beider Spezies zu frühen Verzögerungszeiten. Direkt nach optischer Anregung können sowohl Intralagen- als auch Interlagen-Zustände besetzt werden, die sich durch unterschiedliche Lebensdauern auszeichnen. Dieses Szenario wird in dem in Abbildung 5.21c dargestellten Energieniveauschema veranschaulicht. Da Interlagen-Exzitonen schwächer gebunden sind, liegt die Energie des $1s$ -Zustands näher an der Leitungsbandkante. Die Besetzung dieser Zustände erfordert daher beispielsweise eine thermische Aktivierung. In der AFM-Phase unterhalb von T_N unterdrückt die Spinordnung zusätzlich die Population von Interlagen-Zuständen, sodass ausschließlich der Zerfall von Intralagen-Exzitonen beobachtet wird. Mit dem Erreichen des Phasenübergangs ändert sich dies abrupt: In der paramagnetischen Phase ermöglicht die nun vorhandene Interlagenkopplung die Bewegung von Elektronen und Löchern zwischen benachbarten Lagen. Dadurch können Elektron-Loch-Paare sowohl Interlagen- als auch Intralagen-Zustände besetzen. Im Experiment manifestiert sich dies in einer zweiten, deutlich langsameren Zerfallskomponente. Zudem fördern thermische Anregungen zunehmend die Population von Interlagen-Exzitonenzuständen, bis ein thermodynamisches Gleichgewicht erreicht wird, weshalb \bar{n}_{inter} auch oberhalb von T_N noch weiter ansteigt. Basierend auf den Erkenntnissen aus Kapitel 5.3 ist zu erwarten, dass sowohl die Lebensdauer als auch die relative Dichte der Exzitonen durch ein extern angelegtes Magnetfeld gezielt beeinflusst werden können. Diese Hypothese wird im folgenden Abschnitt experimentell überprüft.

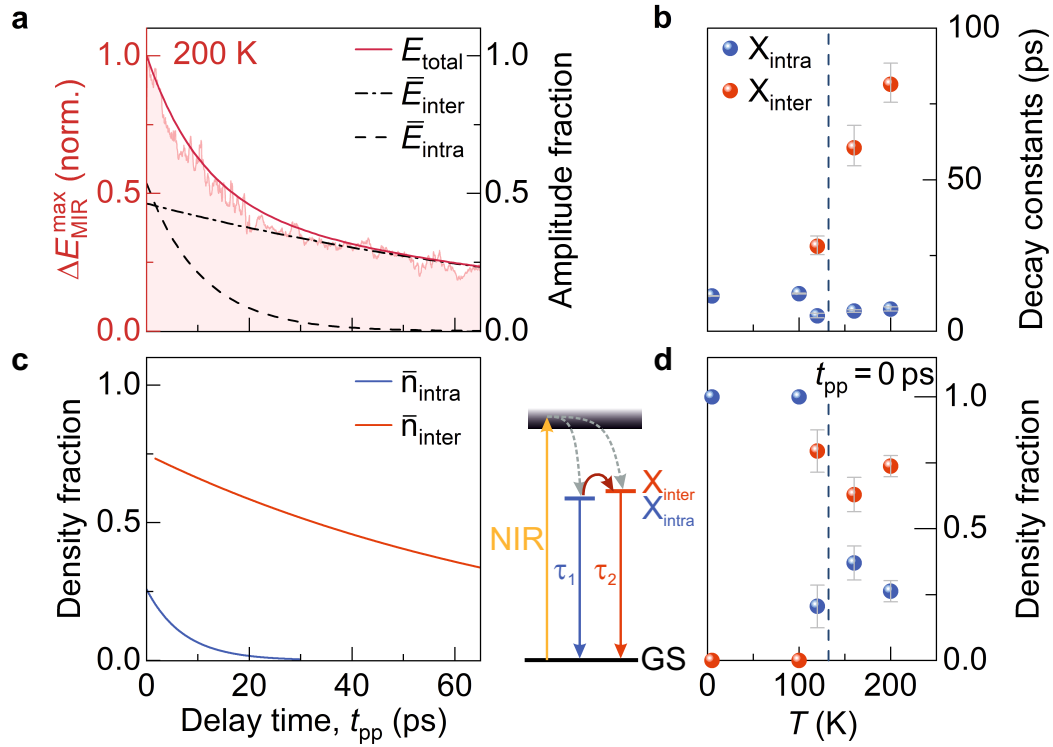


Abbildung 5.21 | Zerfall der Exzitondichten. **a**, Pumpinduzierte Änderung des elektrischen Feldes des MIR-Abtastimpulses $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ zu einer festen elektrooptischen Abtastzeit t_{EOS} als Funktion der Pumpverzögerungszeit t_{pp} für eine Temperatur von $T = 200$ K (hellrote Linie). Die Daten wurden mit einem biexponentiellen Fit E_{total} angepasst (dunkelrote Linie). E_{total} setzt sich aus einem schnell zerfallenden Amplitudenanteil von Intralagen-Exzitonen \bar{E}_{intra} (gestrichelte Linie) und einem langsam zerfallenden Amplitudenanteil von Interlagen-Exzitonen \bar{E}_{inter} (Strichpunktlinie) zusammen. **b**, Zerfallszeiten der schnellen Zerfallskomponente τ_1 der Intralagen-Exzitonen X_{intra} (blaue Symbole) und der langsamen Zerfallskomponente τ_2 der Interlagen-Exzitonen X_{inter} (rote Symbole) aus dem Fit an die Daten in Abb. 5.19. **c**, Zeitlicher Verlauf des Dichteanteils von X_{intra} (blau) und X_{inter} (rot) als Funktion von t_{pp} extrahiert aus den Daten in **a**. **d**, Extrahierter Dichteanteil von X_{intra} (blau) und X_{inter} (rot) für eine feste Pumpverzögerungszeit $t_{\text{pp}} = 0$ ps als Funktion der Temperatur T . Die Fehlerbalken repräsentieren das Konfidenzintervall von 95%. Bildeinsatz: Schematische Darstellung der Energieniveaus von Intralagen- (X_{intra}) und Interlagen- (X_{inter}) Exzitonen relativ zum Kontinuum (schattierte Fläche) und zum Grundzustand (GS). Nach optischer Anregung durch einen NIR-Impuls (gelber Pfeil) können sich X_{intra} und X_{inter} bilden (graue Pfeile), die jeweils mit τ_1 und τ_2 zerfallen. Eine erhöhte Gittertemperatur begünstigt die Besetzung von X_{inter} (dunkelroter Pfeil).

Einfluss eines externen Magnetfeldes auf die Zerfalldynamik der Exzitonen

Wie bereits in Abschnitt 5.3 gezeigt, kann ein statisches Magnetfeld von $B_{\text{stat}} = 200$ mT bereits unterhalb von T_N eine ferromagnetische Phase induzieren. Entsprechend sollte sich dies auch in der ultraschnellen Dynamik der Exzitonen widerspiegeln, deren Lebensdauer maßgeblich von der magnetischen Ordnung beeinflusst wird. Um dies zu überprüfen, werden die im vorherigen Abschnitt durchgeführten Experimente mit einem äußeren Magnetfeld wiederholt. Abbildung 5.22a stellt die zeitliche Entwicklung der Exzitonenpopulation in Anwesenheit eines externen Magnetfeldes von $B_{\text{stat}} = 200$ mT entlang der b -Richtung dar. Bei tiefen Temperaturen zeigt die pumpinduzierte Änderung des elektrischen Feldes des MIR-Transienten $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ ein ähnliches Verhalten wie in Abbildung 5.19. Nach einem schnellen Anstieg von $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ folgt ein Zerfall innerhalb mehrerer zehn Pikosekunden. Die Zerfallskonstanten werden durch Anpassung einer biexponentiell abklingenden Funktion an die Daten bestimmt und sind in Abbildung 5.22b dargestellt. Erneut lässt sich für tiefe Temperaturen ein monoexponentieller Zerfall mit einer Zeitkonstante von $\tau_1 = 11$ ps ermitteln, der gut mit dem Zerfall für $B = 0$ übereinstimmt. Im Gegensatz zum Fall ohne angelegtes Magnetfeld (vgl. Abb. 5.19 und Abb. 5.21) tritt jedoch bereits bei $T' \approx 80$ K eine zweite, langsame Zerfallskomponente mit $\tau_2 = 115$ ps auf. Der Analyse des vorherigen Abschnitts zufolge deutet dies darauf hin, dass schon bei T' ein signifikanter Anteil an Interlagen-Exzitonen vorliegt. Mit zunehmender Temperatur steigt dieser Anteil weiter an, was erneut auf eine zusätzliche thermische Aktivierung der Interlagen-Zustände zurückgeführt werden kann.

Diese Beobachtungen bestätigen, dass eine Änderung der magnetischen Ordnung die Exzitondynamik direkt beeinflusst. Zudem kann ein externes Magnetfeld das Auftreten sowohl von Intralagen- als auch von Interlagen-Exzitonen mit unterschiedlichen Lebensdauern bereits bei Temperaturen unterhalb von T_N hervorrufen.

Insgesamt stützt dieses Verhalten die Aussage, dass die magnetische Ordnung den Quanteneinschluss der Exzitonen und somit deren Lebensdauer maßgeblich bestimmt. Ein entlang der b -Richtung angelegtes Magnetfeld induziert unterhalb der Néel-Temperatur T_N eine intermediäre ferromagnetische Phase (vgl. Abschnitt 5.3), in der

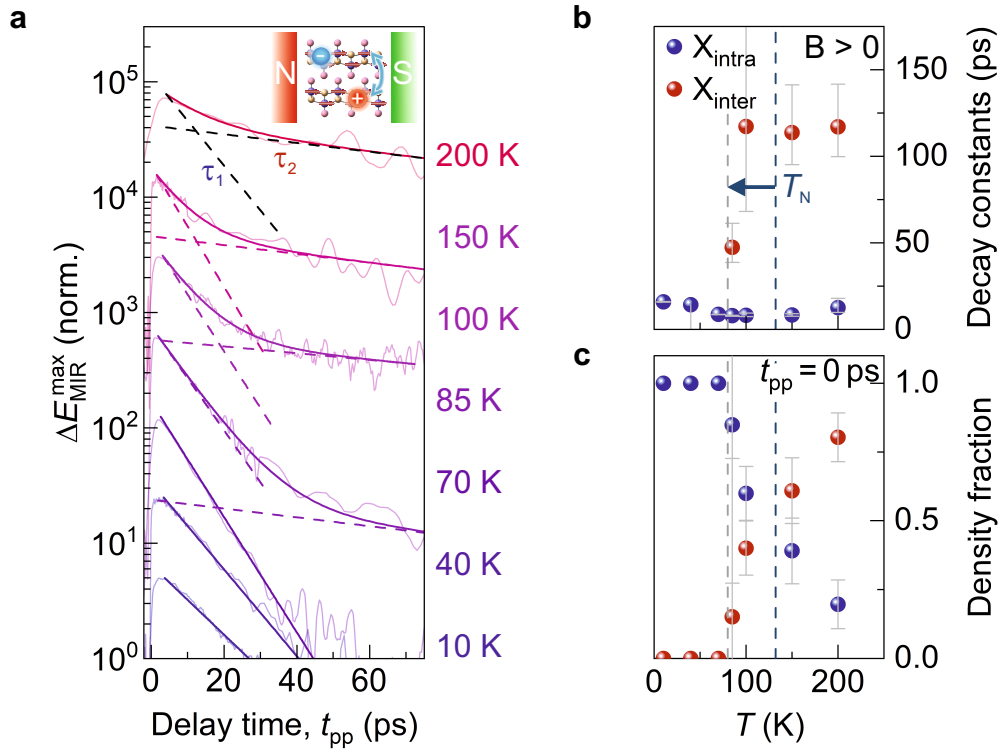


Abbildung 5.22 | Einfluss eines Magnetfeldes auf die Exzitondynamik. **a**, Maximum der pumpinduzierten Änderung des elektrischen Feldes des MIR-Abtastimpulses $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ bei einer festen elektro-optischen Verzögerungszeit t_{EOS} als Funktion der Pumpverzögerungszeit t_{pp} (helle Linien, $\Phi_{\text{NIR}} = 300 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) für verschiedene Temperaturen T (farbkodiert) und mit einem externen Magnetfeld ($B_{\text{stat}} = 200 \text{ mT}$). Zur Veranschaulichung wird ein zweifacher gleitender Durchschnitt der Daten gezeigt, die auf einer logarithmischen Skala vertikal versetzt sind. Die dunklen Linien zeigen einen mono- und biexponentiellen Fit an die Daten. Die gestrichelten Linien stellen die individuellen schnellen und langsamen Zerfallskomponenten des Fits dar und verdeutlichen die Abweichung von einem monoexponentiellen Zerfall für $T > 70 \text{ K}$. Bildeinsatz: Ein externes Magnetfeld induziert eine ferromagnetische Ordnung unterhalb von T_{N} , die zu einer Delokalisierung der Exzitonen führt. **b**, Zerfallszeiten der Intralagen- (X_{intra}) τ_1 (blaue Symbole) und Interlagen- (X_{inter}) Exzitonen τ_2 (rote Symbole) extrahiert aus dem Fit an die Daten in **a**. Ein externes Magnetfeld bewirkt das Auftreten der langsamen Zerfallskomponente bereits bei $T' < T_{\text{N}}$ (blauer Pfeil). **c**, Dichteanteil von X_{intra} (blaue Kugeln) und X_{inter} (rote Kugeln) für $t_{\text{pp}} = 0 \text{ ps}$ als Funktion der Temperatur T . Die X_{inter} -Dichte steigt bereits bei T' (grau gestrichelte Linie) an. Die angegebenen Fehlerbalken repräsentieren das Konfidenzintervall von 95% der Kurvenanpassung.

die Spineinschränkung aufgehoben und eine Delokalisierung der Exzitonen begünstigt wird. Diese Ergebnisse belegen eindrucksvoll, dass die Lebensdauer sowie die Bindungsenergie der Exzitonen und damit die optischen Eigenschaften magnetischer Halbleiter durch Ein- und Ausschalten eines externen Magnetfeldes *in-situ* kontrolliert werden können.

Wie bereits in den vorherigen Abschnitten angedeutet, waren im Vergleich zu dem Fall, in dem das theoretische Modell ausschließlich Exzitonen in CrSBr berücksichtigt, geringfügige Korrekturen sowohl bei den intraexzitonischen Resonanzenergien als auch bei der ultraschnellen Formationsdynamik der Exzitonen erforderlich. Diese Abweichungen lassen sich auf die starke Licht-Materie-Wechselwirkung in CrSBr-Volumenkristallen zurückführen, ein Aspekt, der bislang nicht im Detail betrachtet wurde. Um jedoch ein konsistentes Gesamtbild der Exzitonen in diesem Material zu gewinnen, wird im folgenden Abschnitt der Einfluss einer starken Licht-Materie-Kopplung näher analysiert und umfassend diskutiert.

5.5. Starke Licht-Materie-Wechselwirkung in einem CrSBr-Volumenkristall

Der vdW-Magnet CrSBr zeichnet sich durch stark gebundene Exzitonen mit großen Oszillatorstärken selbst in Volumenkristallen aus. Zusammen mit dem hohen Brechungsindex des Materials begünstigt dies Selbsthybridisierung von Exzitonen und Photonen. So konnte die Formation von Exziton-Polaritonen in CrSBr-Volumenkristallen bereits experimentell nachgewiesen werden [Dir23]. Der große Brechungsindexunterschied an den Grenzflächen eines Volumenkristalls ($\epsilon_{\text{bulk}} \gg \epsilon_{\text{air}}$) führt dazu, dass sich ein CrSBr-Kristall ausreichender Dicke ($d > 50$ nm) wie ein optischer Resonator verhält (siehe Abb. 5.23a). Sind die Resonatormoden in Resonanz mit den Interbandübergängen der Exzitonen, so können hybridisierte Licht-Materie-Zustände, sogenannte Exziton-Polaritonen, entstehen [Hop58]. Diese starke Kopplung führt zu zwei neuen Energiezuständen: dem oberen Polariton-Zweig (englisch: *upper polariton*, kurz: UP) und dem unteren Polariton-Zweig (englisch: *lower polariton*, kurz: LP). Im Energie-Impuls-Raum äußert sich eine starke Kopplung demnach durch ein charakteristisches „Anti-Kreuzungsverhalten“ der beiden Polariton-Zweige, wobei deren minimale Energiedifferenz als Rabi-Aufspaltung ($2\hbar\Omega_R$) bezeichnet wird. Der Betrag dieser energetischen Aufspaltung ist ein direktes Maß für die Stärke der Exziton-Photon-Kopplung. Während typische Rabi-Aufspaltungen beispielsweise in GaAs/AlGaAs-Mikroresonatoren im Bereich weniger zehn meV liegen [Mén14], wurden für CrSBr-Volumenkristalle außergewöhnlich große Werte von bis zu $2\hbar\Omega_R = 0,44$ eV [Dir23, Li24] beobachtet. Dieser Wert liegt bereits im ultrastarken Kopplungsregime, da $\Omega_R/\omega_{\text{res}} > 0,1$ gilt, wobei $\hbar\omega_{\text{res}}$ die Energie der $1s$ -Exzitonresonanz ist.

Der in unserem Experiment verwendete CrSBr-Kristall weist eine Dicke von etwa 620 nm auf (vgl. Abb. 5.1). Bei dieser Kristalldicke treten bereits mehrere Polaritonmoden in der Nähe der Energie des $1s$ -Exzitons auf. Die Dispersion dieser Moden wird dabei maßgeblich durch ihren Photonanteil bestimmt. Polaritonmoden, die energetisch unterhalb des $1s$ -Exzitons liegen, werden als untere Polariton-Zustände (LP) bezeichnet, während höherenergetische Polaritonmoden als obere Polariton-Zustände (UP) definiert werden. Die Polariton-Zweige zeigen typischerweise keine

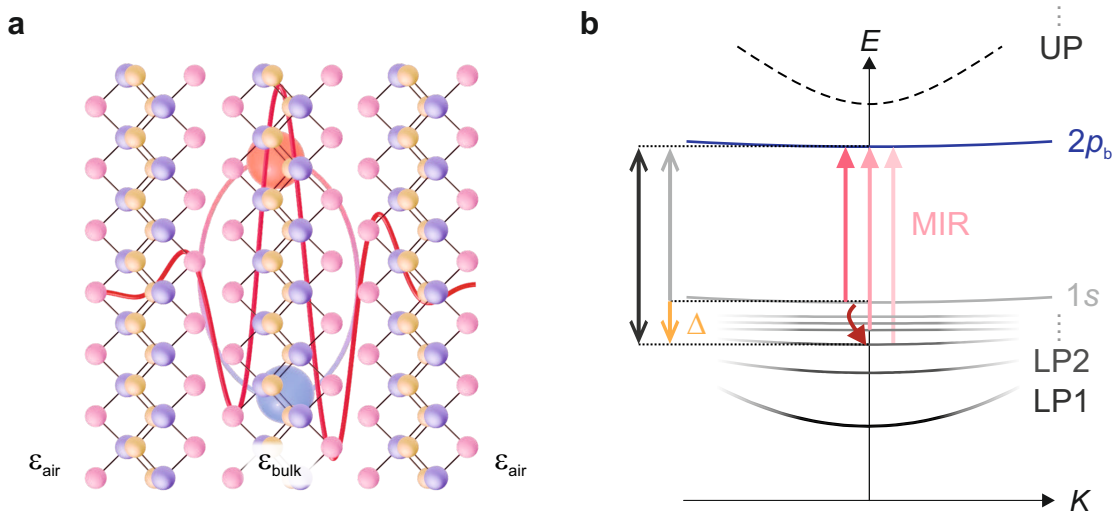


Abbildung 5.23 | Exziton-Photon-Kopplung in CrSBr-Volumenkristallen. **a**, Aufgrund der deutlich unterschiedlichen effektiven Dielektrizitätskonstanten des CrSBr-Volumenkristalls (ϵ_{bulk}) und der Umgebung (ϵ_{air}) können Photonen räumlich eingesperrt werden (rote Wellenform). Die starke Licht-Materie-Wechselwirkung zwischen gebundenen Elektron-Loch-Paaren (rote und blaue Kugeln) in CrSBr und den Photonmoden resultiert in der Formation von Exziton-Polaritonen. **b**, Schematische Darstellung der Dispersionsrelation von Exziton-Polaritonen in einem CrSBr-Volumenkristall. Starke Selbsthybridisierungseffekte führen zur Aufspaltung des $1s$ -Grundzustands (hellgraue Linie) in mehrere untere Polariton-Zweige (LP, graue Kurven) und obere Polariton-Zweige (UP, gestrichelte Linie). Zur Veranschaulichung sind nicht alle UP gezeigt. Der optisch dunkle $2p_b$ -Zustand (blaue Linie) koppelt nicht an die Resonatormoden. Zu frühen Verzögerungszeiten tastet der MIR-Impuls Zustände nahe des $1s$ -Grundzustands des Exzitons ab (dunkelrosa Pfeil). Ultraschnelle Relaxationsprozesse in energetisch niedrigere Polariton-Zustände (dunkelroter Pfeil) führen zu einer Blauverschiebung (hellrosa Pfeile) des $1s$ - $2p_b$ -Übergangs um Δ (Doppelpfeile).

äquidistante Energieverteilung, sondern vielmehr eine zunehmende Modendichte mit Annäherung an die $1s$ -Exziton-Interbandresonanz, wie schematisch in Abbildung 5.23b veranschaulicht. Es sei angemerkt, dass im Gegensatz zum $1s$ -Zustand die $2p_{a/b}$ -Zustände optisch dunkel sind und daher nicht an die Resonatormoden koppeln. Selbsthybridisierungseffekte sollten somit hauptsächlich die Energie des $1s$ -Exzitons beeinflussen und sich letztlich auch auf die intraexzitonischen Übergänge auswirken (siehe Abb. 5.23b, Pfeile).

Signaturen von Exziton-Polaritonen in der dielektrischen Antwortfunktion

In diesem Kapitel wird der Einfluss polaritonischer Effekte auf die Exzitonen in CrSBr mittels ultraschneller MIR-Rydberg-Spektroskopie untersucht. Zunächst wird die ultraschnelle Dynamik der Exzitonen in Abhängigkeit von der Anregungsdichte verfolgt. Nach optischer Anregung entlang der b -Richtung durch einen ultrakurzen NIR-Impuls wird die Population des $1s$ -Zustands und die Oszillatorstärke des $1s$ - $2p$ -Übergangs mittels MIR-Wellenformen abgetastet, die ebenfalls entlang der b -Richtung polarisiert sind (siehe Abb. 5.23b). Abbildung 5.24a zeigt die zeitliche Entwicklung des Maximums der pumpinduzierten Änderung des elektrischen Feldes des MIR-Abtastimpulses $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ bei einer festen elektro-optischen Verzögerungszeit t_{EOS} als Funktion der Pumpverzögerungszeit t_{pp} für verschiedene Anregungsdichten Φ_{NIR} . Interessanterweise zeigt die zeitliche Entwicklung der Exzitonpopulation bei dem niedrigsten Pumpfluss ($\Phi_{\text{NIR}} = 75 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) einen langsamen Anstieg, der sein Maximum bei $t_{\text{max}} \approx 4$ ps erreicht. Mit zunehmendem Pumpfluss verschiebt sich t_{max} zu früheren Pumpverzögerungszeiten t_{pp} , bis schließlich das Maximum von $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ bei einem Pumpfluss von $\Phi_{\text{NIR}} = 1500 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ bereits unmittelbar nach optischer Anregung bei $t_{\text{max}} = 50$ fs auftritt. Nachdem das Maximum von $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ bei t_{max} erreicht ist, folgt ein monoexponentieller Zerfall. Der langsame Anstieg von $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ lässt sich anhand von Abbildung 5.23b erklären. Zunächst tasten MIR-Impulse Zustände nahe des $1s$ -Exzitons ab. Diese Zustände relaxieren daraufhin in untere Polariton-Zustände, wobei die dafür benötigte Zeit von der Anregungsdichte abhängt.

Um dies zu bestätigen, wird im nächsten Schritt die dielektrische Antwortfunktion bei einer festen Pumpverzögerungszeit von $t_{\text{pp}} = 500$ fs für verschiedene Pumpflüsse Φ_{NIR} analysiert (siehe Abb. 5.24b). Auch hier zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit von der Anregungsdichte. Während die pumpinduzierte Änderung der MIR-Absorption $\Delta\alpha$ für $\Phi_{\text{NIR}} = 75 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ein Maximum bei ~ 50 meV aufweist, verschiebt sich dieses Maximum für $\Phi_{\text{NIR}} = 450 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ und $1500 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ schrittweise um ~ 10 meV zu höheren Photonenenergien. Diese Blauverschiebung liefert weitere Hinweise auf polaritonische Effekte in CrSBr. Werden untere Exziton-Polariton-Zustände besetzt, so verschiebt sich der $1s$ - $2p$ -Übergang zu höheren Photonenenergien (siehe Abb. 5.23b).

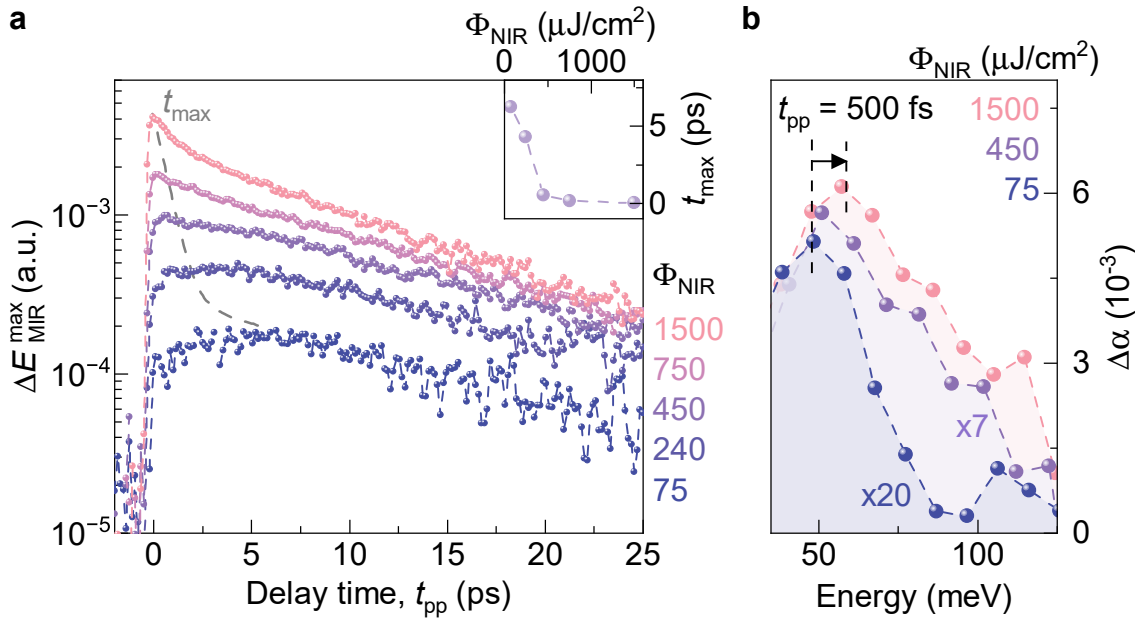


Abbildung 5.24 | Einfluss der Exziton-Photon-Kopplung auf die Dynamik. **a**, Maximum der pumpinduzierten Änderung des elektrischen Feldes der MIR-Abtastimpulse $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ bei einer festen elektro-optischen Verzögerungszeit t_{EOS} als Funktion der Pumpverzögerungszeit t_{pp} für verschiedene Pumpflüsse Φ_{NIR} . Bild-einsatz: Zeitpunkt t_{max} des Maximums von $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ als Funktion des Pumpflusses Φ_{NIR} . **b**, Pumpinduzierte Änderung der MIR-Absorption $\Delta\alpha$ als Funktion der Photonenenergie für verschiedene Φ_{NIR} bei einer Pumpverzögerungszeit von $t_{\text{pp}} = 500$ fs und einer Temperatur von $T = 5$ K. Das Maximum in $\Delta\alpha$ verschiebt sich für hohe Anregungsdichten zu höheren Energien (schwarzer Pfeil).

Zeitliche Entwicklung der dielektrischen Antwortfunktion

Zur genaueren Analyse des Einflusses der Anregungsdichte wird nun die zeitliche Entwicklung der pumpinduzierten Änderung der MIR-Absorption $\Delta\alpha$ für ausgewählte Pumpverzögerungszeiten t_{pp} bei einem festen Pumpfluss aufgezeichnet. Es werden zwei ausgewählte Anregungsdichten betrachtet, eine niedrige und eine hohe, da sich die Dynamik der Exzitonen für diese signifikant unterscheidet. Für einen niedrigen Pumpfluss von $\Phi_{\text{NIR}} = 75 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ wird ein langsamer Anstieg von $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ beobachtet (siehe Abb. 5.25a, oben). In der pumpinduzierten Änderung der MIR-Absorption $\Delta\alpha$ zeigt sich für diesen Pumpfluss bei frühen Pumpverzögerungszeiten von $t_{\text{pp}} = 500$ fs ein Maximum bei ~ 48 meV (siehe Abb. 5.25a, unten). Bemerkenswerterweise erfährt

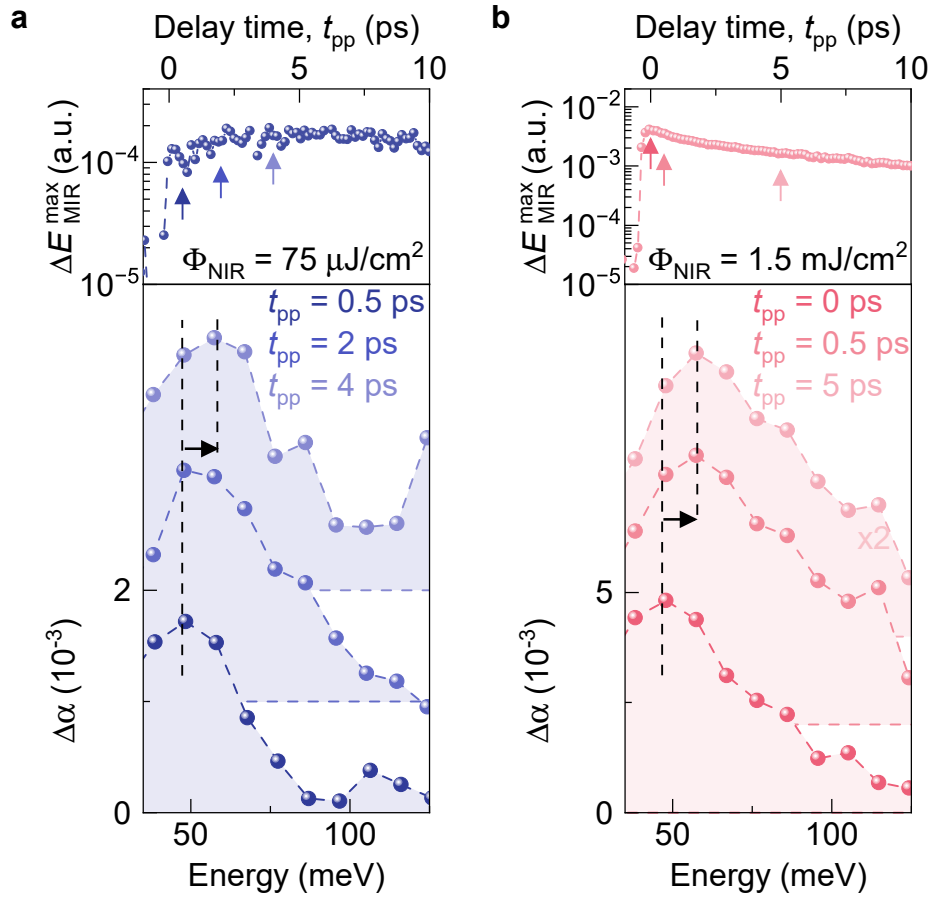


Abbildung 5.25 | Ultraschnelle Formation von Exziton-Polaritonen. **a,b,** Oben: Maximum der pumpinduzierten Änderung des elektrischen Feldes des MIR-Abtastimpulses $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ bei einer festen elektro-optischen Verzögerungszeit t_{EOS} als Funktion der Pumpverzögerungszeit t_{pp} für einen Pumpfluss von $\Phi_{\text{NIR}} = 75 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ (**a**) und $\Phi_{\text{NIR}} = 1,5 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ (**b**) bei einer Temperatur von $T = 5 \text{ K}$. Unten: Pumpinduzierte Änderung der MIR-Absorption $\Delta\alpha$ als Funktion der Photonenenergie für verschiedene Pumpverzögerungszeiten t_{pp} (Pfeile oben), aufgenommen bei einem Pumpfluss von $\Phi_{\text{NIR}} = 75 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ (**a**) und $\Phi_{\text{NIR}} = 1,5 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ (**b**). Das Maximum in $\Delta\alpha$ schiebt innerhalb von 4 ps (**a**) beziehungsweise 500 fs (**b**) zu höheren Energien (schwarzer Pfeil).

dieses Maximum eine Blauverschiebung zu späten Pumpverzögerungszeiten t_{pp} . Erst bei $t_{\text{pp}} = 4 \text{ ps}$ ist eine maximale Blauverschiebung von $\sim 10 \text{ meV}$ erreicht und das Maximum tritt nun bei $\sim 58 \text{ meV}$ auf. Diese Pumpverzögerungszeit entspricht gerade der Anstiegszeit von $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$. Das Maximum in $\Delta\alpha$ kann dem Übergang zwischen

unteren Exziton-Polariton-Zuständen und dem $2p_b$ -Zustand zugeordnet werden. Demnach kann die beobachtete Energieverschiebung der Resonanz die vorherige Aussage bestätigen, dass anfangs Zustände nahe der Energie des $1s$ -Exzitons besetzt werden. Zu späteren Verzögerungszeiten hingegen relaxiert die Besetzung in untere Exziton-Polaritonen, wodurch sich die Resonanz zu höheren Energien verschiebt. Dies wird weiter unten im Text nochmals genauer beschrieben. Wird nun der Pumpfluss auf $\Phi_{\text{NIR}} = 1500 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ erhöht, so kann erneut eine Blauverschiebung der Resonanz in $\Delta\alpha$ von ~ 48 meV zu ~ 58 meV beobachtet werden (siehe Abb. 5.25b, unten). Allerdings ist nun die maximale Blauverschiebung bereits nach einer Verzögerungszeit von $t_{\text{pp}} = 500$ fs erreicht. Dies ist im Einklang mit der schnellen Anstiegszeit von $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$, welches bereits nach nur $t_{\text{pp}} = 300$ fs sein Maximum erreicht (siehe Abb. 5.25b, oben).

All diese Beobachtungen lassen sich folgendermaßen erklären: Die starke Kopplung der Exziton- an die Photonmoden im CrSBr-Volumenkristall führt zum Auftreten von unteren und oberen Polaritonmoden. Nach optischer Anregung werden Polariton-Zustände nahe des $1s$ -Energieniveaus der Exzitonen bevölkert. Folglich tasten die MIR-Impulse bei frühen Pumpverzögerungszeiten t_{pp} den Übergang in den $2p_b$ -Zustand ab, welcher eine Energie von ~ 50 meV aufweist. Innerhalb von 4 ps relaxieren Polaritonen in energetisch günstigere LP-Zustände, wodurch sich die Energie des Übergangs zum $2p_b$ -Zustand erhöht (siehe Abb. 5.23b). Hier sei angemerkt, dass MIR-Impulse nur Polariton-Zweige mit ausreichend großem exzitonischem Charakter abtasten. Diese Zustände liegen spektral nahe der $1s$ -Exzitonresonanz [Dir23]. Die Übergangswahrscheinlichkeit zum $2p_b$ -Zustand ist für photonenartige Polariton-Zustände mit $\Delta > 10$ meV stark unterdrückt. Daher werden diese hier nicht berücksichtigt. Die beobachtete Zunahme der Oszillatorstärke der Resonanz, die sich in der Amplitude von $\Delta\alpha$ widerspiegelt, lässt sich in Analogie zu dem Verhalten eines harmonischen Oszillators erklären, dessen Resonanzenergie graduell blauverschiebt. Infolgedessen weist die dielektrische Antwort im MIR eine effektive polaritonische Energiekorrektur Δ von bis zu 10 meV in Bezug auf frühe Verzögerungszeiten auf. Dieses Verhalten zeigt sich ebenfalls in der ultraschnellen Dynamik (vgl. Abb. 5.24). Die zeitliche Entwicklung von $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ stellt eine spektral integrierte Antwort dar. Nach optischer Anregung tasten die MIR-Impulse Übergänge zwischen unteren Polariton-Zuständen und dem $2p_b$ -Zustand während des Relaxationsprozesses ab

(vgl. Abb. 5.23b). Dieser Prozess hat eine kontinuierliche Blauverschiebung der $1s$ - $2p_b$ -Resonanz zusammen mit einer gleichzeitigen Zunahme der Oszillatorstärke zur Folge. Dadurch nimmt insgesamt das spektral integrierte Signal zu, bis sich ein Quasi-Gleichgewicht der Besetzung der unteren Polariton-Zweige einstellt. Dies geschieht bei niedrigen Anregungsdichten innerhalb von ~ 4 ps, weshalb ein verzögerter Anstieg von $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ beobachtet wird. Bei hohen Anregungsdichten hingegen treten erhöhte Exziton-Exziton-Streuratzen auf, die in einer beschleunigten Relaxation und Besetzung der unteren Polariton-Zweige resultieren [Che22]. Demnach tritt das Maximum von $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ in diesem Szenario bereits unmittelbar nach optischer Anregung auf.

Insgesamt lässt sich schlussfolgern, dass die Exziton-Photon-Kopplung in CrSBr insbesondere bei frühen Verzögerungszeiten t_{pp} nach optischer Anregung die internen Übergänge der Exzitonen beeinflusst. Aus diesem Grund wurde in den vorherigen Experimenten stets eine ausreichend große Verzögerungszeit gewählt, bei der sich bereits ein Quasi-Gleichgewicht der Besetzung der Polaritonmoden eingestellt hat. Zudem ist der Einfluss polaritonischer Effekte lediglich bei tiefen Temperaturen relevant. Wird die Gittertemperatur erhöht, so kann der langsame Anstieg der Exzitonpopulation nicht mehr beobachtet werden, weshalb die Formation von Exziton-Polaritonen vernachlässigt werden kann. Bei hohen Temperaturen wird daher die $1s$ - $2p$ -Resonanz primär durch die Streurrate γ bestimmt. Dieses Verhalten wird im Anhang B ausführlicher diskutiert.

Unterdrückte Licht-Materie-Kopplung in dünnen CrSBr-Kristallen

Das Auftreten von Exziton-Polaritonen in CrSBr-Volumenkristallen erfordert eine Kristalldicke von $d > 50$ nm [Dir23]. Demnach könnte eine Analyse der dielektrischen Antwortfunktion eines dünnen CrSBr-Kristalls mit $d < 50$ nm eine zusätzliche Entkopplung von polaritonischen und exzitonischen Effekten in dem Material erlauben. Zu diesem Zweck wird in einem nächsten Schritt die interne Struktur der Exzitonen in Volumenkristallen unterschiedlicher Dicke abgetastet. Hierzu wird zunächst eine zweite CrSBr-Flocke mit dem in Abschnitt 5.1 beschriebenen Verfahren hergestellt

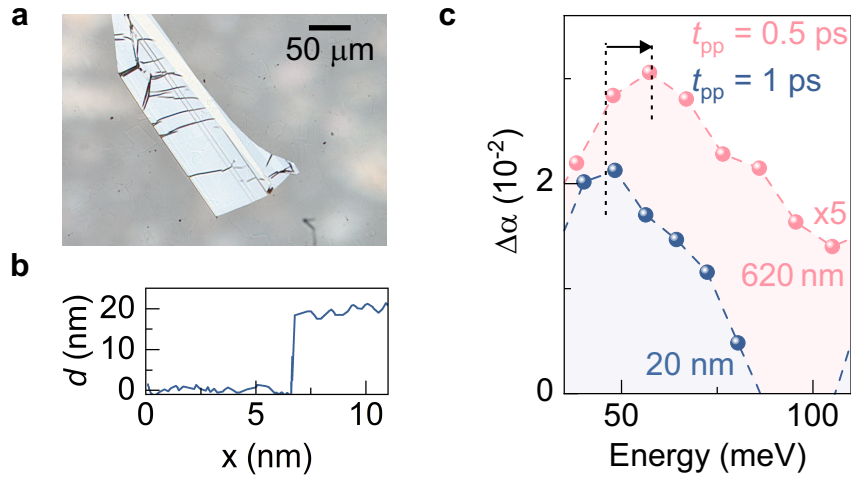


Abbildung 5.26 | Abwesenheit polaritonischer Effekte in dünnen Kristallen. **a**, Lichtmikroskopieaufnahme einer exfolierten CrSBr-Flocke auf einem Diamantsubstrat. **b**, Höhenprofil der CrSBr-Flocke in **(a)** bestimmt mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops. **c**, Pumpinduzierte Änderung der MIR-Absorption $\Delta\alpha$ als Funktion der Photonenenergie der 20 nm-dünnen (blaue Kugeln, Pumpverzögerungszeit: $t_{pp} = 1$ ps, Pumpfluss: $\Phi_{\text{NIR}} = 600 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) und der 620 nm-dicken (rosa Kugeln, Pumpverzögerungszeit: $t_{pp} = 0,5$ ps, Pumpfluss: $\Phi_{\text{NIR}} = 1,5 \text{ mJ}/\text{cm}^2$) CrSBr-Flocke, aufgenommen bei einer Temperatur von $T = 5$ K. Das Maximum in $\Delta\alpha$ ist in dem 620 nm-dicken CrSBr-Volumenkristall aufgrund von polaritonischen Korrekturen blauverschoben (schwarzer Pfeil).

(siehe Abb. 5.26a). Die Dicke der Flocke wurde mithilfe eines Rasterkraftmikroskops zu $d = 20$ nm bestimmt (siehe Abb. 5.26b). Wie zuvor beschrieben, sind in solch dünnen Kristallen Selbsthybridisierungseffekte vernachlässigbar, da die optische Weglänge wesentlich kleiner als die Wellenlänge von Photonen im nahinfraroten Spektralbereich nahe der $1s$ -Exzitonresonanz ist.

Dielektrische Antwortfunktion in dünnen CrSBr-Kristallen

Ein Vergleich der dielektrischen Antwortfunktion im MIR-Spektralbereich einer 620 nm- und 20 nm-dicken CrSBr-Flocke ist in Abbildung 5.26c gezeigt. Ein relativ hoher Pumpfluss von $\Phi_{\text{NIR}} = 600 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ist erforderlich, um ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis in der dünnen Probe zu erreichen. Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, führen bei hohen Anregungsdichten polaritonische Korrekturen zu

einer Renormierung der Resonanzenergie bereits innerhalb von $t_{pp} = 1$ ps, weshalb die Resonanz der 620 nm-dicken Flocke bereits zu einer Energie von ~ 60 meV verschoben ist. In der 20 nm-dünnen Flocke hingegen liegt das Maximum in $\Delta\alpha$ bei niedrigeren Energien. Die $1s-2p$ -Übergangsenergie tritt hier bei lediglich ~ 50 meV auf. Dieser Energieunterschied von $\Delta = 10$ meV zwischen den $1s-2p$ -Übergangsenergien der Exzitonen in der dünnen und der dicken CrSBr-Flocke entspricht genau der ultraschnellen Blauverschiebung Δ , die in vorherigen Messungen an der 620 nm-dicken Flocke aufgrund von polaritonischen Korrekturen festgestellt wurde (vgl. Abb. 5.25). Diese Beobachtung kann demnach als erstes Anzeichen für die Abwesenheit von polaritonischen Effekten in dem dünnen CrSBr-Kristall angesehen werden.

Ultraschnelle Dynamik von Exzitonen in dünnen CrSBr-Kristallen

Des Weiteren können Polaritonen die ultraschnelle Dynamik gebundener Elektron-Loch-Paare signifikant beeinflussen, wie in Abbildung 5.25 gezeigt. Demnach sollte auch die Formationsdynamik der Exzitonen in der 20 nm-dünnen CrSBr-Flocke ohne polaritonische Effekte ein anderes Verhalten zeigen als im dickeren Kristall. Um dies zu untersuchen, wird nun die zeitliche Entwicklung der Exzitonpopulation aufgezeichnet. Abbildung 5.27 zeigt das Maximum der pumpinduzierten Änderung des elektrischen Feldes des MIR-Abtastimpulses $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$, aufgenommen bei einer festen elektro-optischen Abtastzeit t_{EOS} als Funktion der Pumpverzögerungszeit t_{pp} für CrSBr-Flocken unterschiedlicher Dicke. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen im vorangegangenen Abschnitt 5.5 zeigt $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ in der 620 nm-dicken CrSBr-Flocke einen verzögerten Anstieg. Dieser resultiert aus der Besetzung von energetisch günstigeren Exziton-Polariton-Zuständen und der damit einhergehenden Blauverschiebung der $1s-2p_b$ -Resonanz nach optischer Anregung. Die Relaxationsprozesse verschieben folglich das Maximum von $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ um ~ 4 ps. Im Gegensatz dazu zeigt $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ einen rapiden Anstieg der Exzitonendichte nach optischer Anregung in der 20 nm-dünnen CrSBr-Flocke, gefolgt von einem Zerfall auf der Pikosekunden-Zeitskala. Das Maximum von $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ wird bereits innerhalb von einer Pikosekunde erreicht. Diese deutlich schnellere Anstiegszeit in der 20 nm-dünnen CrSBr-Flocke unterstreicht die Tatsache, dass polaritonische Effekte in Kristallen dieser Dicke ausgeschlossen werden können.

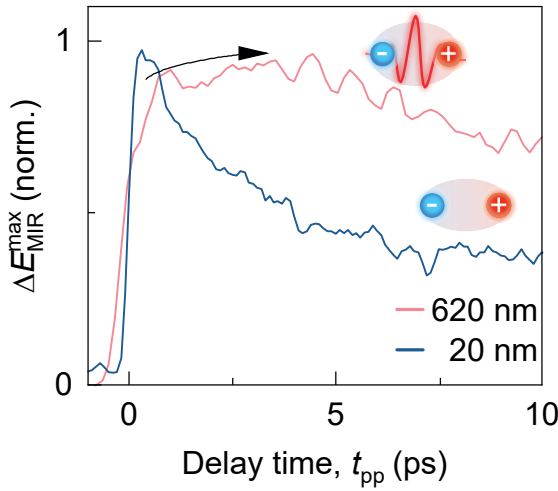


Abbildung 5.27 | Einfluss polaritonischer Effekte auf die Exzitonendynamik. Maximum der pumpinduzierten Änderung des elektrischen Feldes $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ als Funktion der Pumpverzögerungszeit t_{pp} bei einer festen elektro-optischen Abtastzeit t_{EOS} für CrSBr-Volumenkristalle mit einer Dicke von 20 nm (dunkelblau, Pumpfluss $\Phi_{\text{NIR}} = 300 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) und 620 nm (rosa, $\Phi_{\text{NIR}} = 240 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) bei einer Temperatur von $T = 5 \text{ K}$.

Zusammenfassend betrachtet liegen in der dünnen CrSBr-Flocke keine Exziton-Polaritonen vor und die Resonanz im MIR-Spektralbereich stellt den $1s-2p_b$ -Übergang nichthybridisierter Exzitonen dar. Demnach bleiben dünne Flocken von der starken Licht-Materie-Kopplung unbeeinflusst, während dickere Flocken polaritonische Korrekturen erfordern.

Diese Ergebnisse zeigen, dass CrSBr-Volumenkristalle als Resonatoren agieren, wodurch das Auftreten von Exziton-Polaritonen begünstigt wird. Dieser Prozess renormiert die interne Struktur der Exzitonen, weshalb bei tiefen Temperaturen eine Energiekorrektur Δ von 10 meV erforderlich ist. Bei hohen Temperaturen hingegen wird die $1s-2p$ -Resonanz durch die Verbreiterung γ bestimmt, sodass polaritonische Effekte als vernachlässigbar betrachtet werden können (vgl. Kapitel 5.3 und 5.5). Um dies ultimativ zu beweisen, wird in einem letzten Schritt die dielektrische Antwortfunktion einer dünnen CrSBr-Flocke als Funktion der Temperatur untersucht.

Temperaturabhängigkeit der internen Struktur von Exzitonen in dünnen CrSBr-Kristallen

In Kapitel 5.3 wurde bereits gezeigt, dass sich der magnetische Phasenübergang bei $T_N = 132 \text{ K}$ signifikant auf die Energie und Linienbreite der $1s-2p_b$ -Resonanz der Exzitonen auswirkt. Bei tiefen Temperaturen war jedoch eine energetische Korrektur aufgrund der Besetzung von unteren Exziton-Polariton-Zuständen nötig. Da CrSBr-

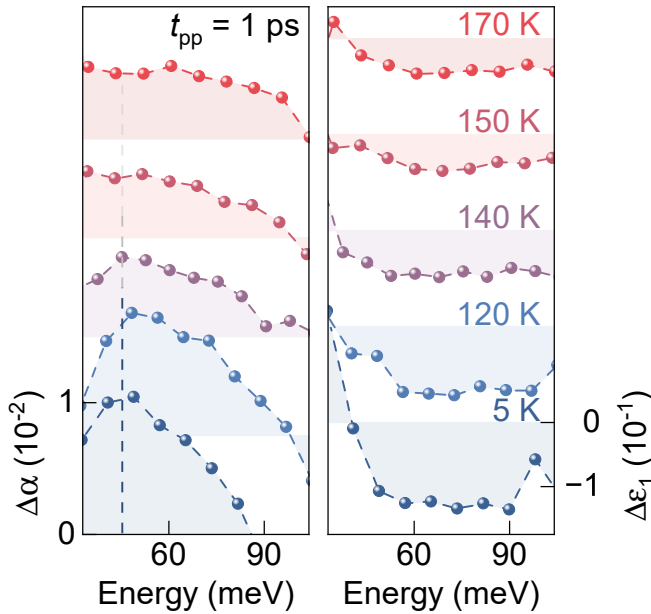


Abbildung 5.28 | Temperaturabhängige interne Struktur von Exzitonen in einer 20 nm-dünnen-CrSBr-Flocke. Pumpinduzierte Änderung der MIR-Absorption $\Delta\alpha$ und des Realteils der dielektrischen Funktion $\Delta\varepsilon_1$ als Funktion der Photonenenergie für verschiedene Temperaturen bei einer Pumpverzögerungszeit von $t_{pp} = 1$ ps (Pumpfluss $\Phi_{\text{NIR}} = 600 \mu\text{J}/\text{cm}^2$). Die vertikal gestrichelte Linie verdeutlicht die Verschiebung und Verbreiterung des Maximums in $\Delta\alpha$ nahe T_N .

Kristalle, die aus nur wenigen zehn Lagen bestehen, keine Selbsthybridisierungseffekte zeigen, lässt sich an ihnen die Temperaturabhängigkeit des $1s$ - $2p$ -Übergangs der Exzitonen ohne polaritonische Korrekturen untersuchen. Auf diese Weise kann bestätigt werden, dass die beobachteten temperaturabhängigen Änderungen der $1s$ - $2p$ -Resonanz nicht durch starke Licht-Materie-Kopplung beeinflusst werden.

Abbildung 5.28 zeigt die pumpinduzierte Änderung der MIR-Absorption $\Delta\alpha$ und des Realteils der dielektrischen Funktion $\Delta\varepsilon_1$ einer 20 nm-dünnen CrSBr-Flocke als Funktion der Photonenenergie zu einer festen Pumpverzögerungszeit $t_{pp} = 1$ ps für verschiedene Temperaturen. Die spektrale Antwortfunktion zeigt ein vergleichbares Verhalten wie die der 620 nm-dicken CrSBr-Flocke. Bei tiefen Temperaturen lässt sich eine ausgeprägte Resonanz beobachten, die dem intraexzitonischen $1s$ - $2p_b$ -Übergang zugeordnet werden kann. In der Nähe des magnetischen Phasenübergangs verschiebt sich diese Resonanz zu höheren Energien und ihre Linienbreite nimmt deutlich zu. Wie in Kapitel 5.3 beschrieben, führt die Delokalisierung der exzitonischen Wellenfunktion in der paramagnetischen Phase zu einer geringeren Bindungsenergie und einer deutlichen Zunahme an Streuprozessen. Der Hauptunterschied zum 620 nm-dicken CrSBr-Kristall besteht darin, dass die $1s$ - $2p_b$ -Resonanz für $T < T_N$ aufgrund

der Abwesenheit von Exziton-Polaritonmoden bei niedrigeren Energien auftritt. Zudem ist das Signal-Rausch-Verhältnis der Messungen an der dünnen CrSBr-Flocke deutlich geringer. Aus diesen Gründen wurden die vorherigen Untersuchungen an der 620 nm-dicken CrSBr-Flocke durchgeführt.

Letztendlich bekräftigen diese Beobachtungen die Aussage, dass in CrSBr-Volumenkristallen die starke Licht-Materie-Kopplung zur Bildung von Exziton-Polaritonen führt, was bei tiefen Temperaturen eine Korrektur der $1s$ - $2p$ -Übergangsenergie bedingt, jedoch keinen weiteren Einfluss auf die Exzitonen beim magnetischen Phasenübergang zeigt.

Ausblick: Starke Coulomb-Korrelationen in Monolagen

6.1. Nanospektroskopie zur Untersuchung von Exzitonen in CrSBr-Monolagen

In dieser Arbeit wurden Exzitonen bisher ausschließlich in CrSBr-Volumenkristallen untersucht. Die Beobachtung von Exzitonen in atomar dünnen CrSBr-Monolagen wäre jedoch von großem Interesse, da der räumliche Einschluss und die fehlende Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkung durch benachbarte Lagen die Bindungsenergie und Lebensdauer der Exzitonen erheblich beeinflussen [Sha25]. Exfolierte Monolagen weisen jedoch meist laterale Abmessungen im μm -Bereich auf, was es erschwert diese im Fernfeld zu untersuchen, da die lateralen Dimensionen unterhalb der Beugungsgrenze von THz- und Multi-THz-Impulsen liegen.

Um dieses Problem zu umgehen, könnte Nahfeldmikroskopie Abhilfe schaffen. Bei dieser Methode werden THz-Impulse auf die metallische Spitze eines Rasterkraftmikroskops fokussiert. Das evaneszente Nahfeld wechselwirkt mit der CrSBr-Monolage in einem Bereich, der durch den Krümmungsradius der Spitze definiert ist und somit nicht durch die Beugungsgrenze limitiert wird [Che19, Hil25]. Dadurch können auch Proben mit lateralen Abmessungen im Bereich von wenigen μm untersucht werden. Das elektrische Feld der gestreuten THz-Impulse wird schließlich mittels

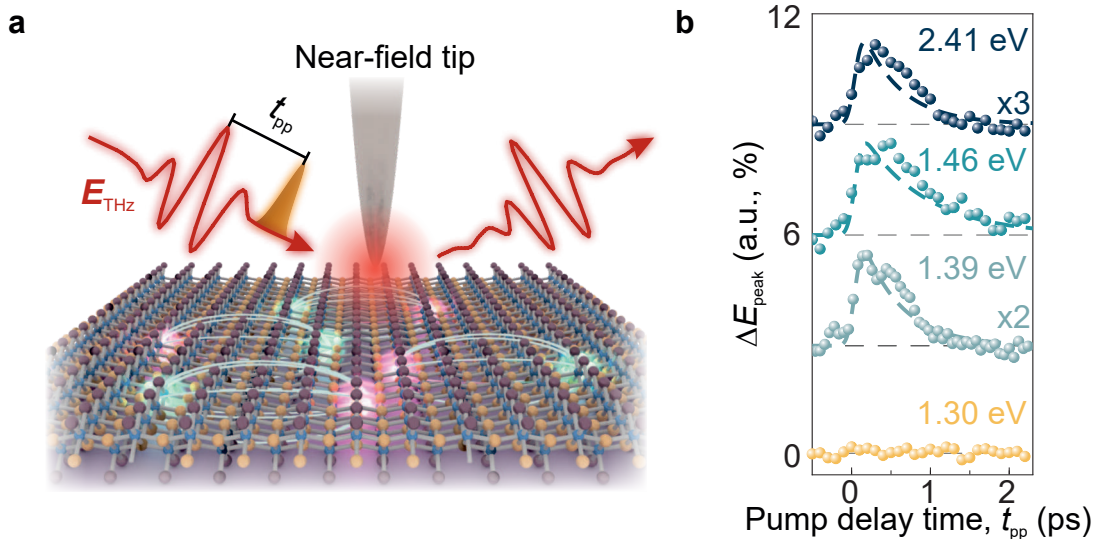


Abbildung 6.1 | Ultraschnelle Nahfeldmikroskopie an CrSBr-Monolagen.

a, Funktionsprinzip der THz-Nahfeldmikroskopie. Optische Anregungspulse (orangefarbene Einhüllende) mit abstimmbarer Photonenenergie erzeugen Elektron-Loch-Paare in einer CrSBr-Monolage auf einem Siliziumdioxid-Substrat. Nach einer variablen Verzögerungszeit t_{pp} werden phasenstarre THz-Impulse, E_{THz} (rote Wellenform), in das evaneszente Nahfeld einer Metallspitze eingekoppelt. Mit Hilfe amplituden- und phasenaufgelöster Detektion der gestreuten THz-Wellenform können Informationen über die nanoskalige dielektrische Funktion der Probe extrahiert werden. **b**, Maximum der pumpinduzierten Änderung der Nahfeldantwort ΔE_{peak} bei einer festen elektrooptischen Verzögerungszeit $t_{EOS} = 0,15$ ps als Funktion der Pumpverzögerungszeit t_{pp} für verschiedene Anregungsphotonenenergien (farbkodierte Kugeln, Pumpfluss $\Phi_{pump} \leq 2,5$ mJ/cm²). Der Zerfall von ΔE_{peak} kann mit einem exponentiellen Zerfall (gestrichelte Linien) angepasst werden. Zur Veranschaulichung sind die Daten vertikal versetzt. Adaptiert aus [Mei24a].

elektro-optischer Detektion aufgezeichnet (vgl. Kapitel 4.2.1), was die nanoskalige dielektrische Antwortfunktion der Probe zugänglich macht [Eis14, Moo20, Pla21]. Die Experimente wurden in enger Zusammenarbeit mit Dr. Christian Meineke vorgenommen, der federführend die mikroskopischen Messungen an den Proben durchführte [Mei24b]. Für numerische Simulationen und die Interpretation der Messergebnisse waren die in dieser Arbeit vorgestellten intraexzitonischen Resonanzen aus Kapitel 5 entscheidend. Die Ergebnisse und Diskussionen dieses Abschnitts folgen der Veröffentlichung [Mei24a].

Abbildung 6.1a zeigt schematisch das Funktionsprinzip eines Nahfeldmikroskops.

Ultrakurze Impulse mit abstimmbarer Photonenenergie regen Exzitonen in der CrSBr-Monolage an. Anschließend tastet das evaneszente Feld eines THz-Impulses, der auf die oszillierende Spitze eines Rasterkraftmikroskops fokussiert wird, die Polarisierbarkeit der Elektron-Loch-Paare in der Monolage ab. Diese Information kann aus dem elektrischen Feld der gestreuten THz-Impulse extrahiert werden, welches im Fernfeld detektiert wird. In Abbildung 6.1b ist das Maximum der pumpinduzierten Änderung der Nahfeldantwort ΔE_{peak} bei einer festen elektro-optischen Verzögerungszeit $t_{\text{EOS}} = 0,15$ ps als Funktion der Pumpverzögerungszeit t_{pp} für verschiedene Anregungsphotonenenergien aufgetragen. Unterhalb der Interbandresonanz, bei einer Photonenenergie von $E_{\text{ph}} = 1,30$ eV, wird keine pumpinduzierte Änderung der gestreuten THz-Wellenform beobachtet. Bei höheren Anregungsenergien hingegen ($E_{\text{ph}} \geq 1,30$ eV) steigt ΔE_{peak} abrupt an, gefolgt von einem ultraschnellen Zerfall im Sub-Pikosekundenbereich. Diese Dynamik wird der ultraschnellen Anregung und Rekombination von Exzitonen in einer CrSBr-Monolage zugeschrieben. Ein exponentieller Fit an die experimentellen Daten ergibt eine Lebensdauer der Exzitonen von $\tau = 0,5$ ps. Diese ist um Größenordnungen geringer als die Lebensdauer optisch angeregter Elektron-Loch-Paare in einem CrSBr-Volumenkristall. Diese Ergebnisse erlauben Rückschlüsse auf die zugrunde liegenden Rekombinationsprozesse. Da die Zerfallsdynamik kaum von der Photonenenergie der Anregeimpulse oder dem Pumpfluss beeinflusst wird, deutet dies auf einen signifikanten Beitrag von nichtstrahlenden Rekombinationsprozessen hin. So wird der Sub-Pikosekunden-Zerfall maßgeblich durch Strahlungsrekombination sowie durch Rekombination an Störstellen und Oberflächenzuständen dominiert [Mei24a].

Zukünftig wäre es von großem Interesse, die Exzitodynamik in unterschiedlichen magnetischen Phasen mit Hilfe ultraschneller THz-Nahfeldmikroskopie zu untersuchen. Hierzu müsste die Probenstruktur zusätzlich in einen Kryostaten eingebracht werden, der Messungen bei tiefen Temperaturen ermöglicht. Auf diese Weise könnte die Stabilität der magnetischen Ordnung beim Übergang von einem dreidimensionalen Volumenkristall hin zu einer zweidimensionalen Monolage analysiert und dabei die Kopplung der Exzitonen an die Spinausrichtung nachverfolgt werden. So könnten magnetische Phasenübergänge auf der Nanoskala beobachtet werden. Außerdem könnten mittels thermoelektrischer Detektion in Kombination mit Nahfeldmikrosko-

pie magnetische Domänen in CrSBr-Kristallen abgebildet werden [Pfi18, Jan20]. Ebenso könnte die starke Wechselwirkung zwischen Exzitonen und der magnetischen Ordnung durch die dielektrische Umgebung oder kontaktinduzierte Effekte weiter angepasst werden. Dabei könnten Grenzflächen zu benachbarten Materialien oder künstlich gestapelte Heterostrukturen eine entscheidende Rolle spielen [Liu25]. Eine solche Steuerung der Kopplung zwischen exzitonischen Zuständen und der Spinausrichtung wäre nicht mehr ausschließlich durch externe Faktoren wie Temperatur und Magnetfelder möglich, sondern könnte durch die gezielte Wahl der Eigenschaften der benachbarten Materialien erfolgen [Cho23]. Die hohe Empfindlichkeit gegenüber der Umgebung zeigt sich bereits an der Oberfläche des Materials. Aufgrund der reduzierten Abschirmung, die in CrSBr besonders hoch ist ($\epsilon_c = 9,1$ [Dir23]), nimmt die Exzitonbindungsenergie deutlich zu [Sha25].

Ein weiterer vielversprechender Ansatz, um die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen und Löchern zu modifizieren, besteht darin, zusätzliche Ladungsträger in die Monolagenebene einzubringen, beispielsweise mithilfe von Steuerelektroden. Der natürliche Quanteneinschluss der Quasiteilchen innerhalb einer Monolage sowie die langreichweitige Coulomb-Wechselwirkung ermöglichen neben Exzitonen auch die Bildung von Vielteilchenkomplexen höherer Ordnung mit neuartigen Eigenschaften [Mak13, Che14, Ple15]. Dies wird im nächsten Abschnitt genauer erläutert, wobei erste Experimente an dotierten Monolagen vorgestellt werden.

6.2. Dotierung zur Kontrolle von Coulomb-Korrelationen in MoSe₂-Monolagen

Die starke Coulomb-Wechselwirkung in atomar dünnen TMDC-Monolagen begünstigt neben Exzitonen auch die Bildung von Mehr-Teilchen-Zuständen. Werden zusätzliche freie Ladungsträger in die Monolagenebene eingebracht, so können neben neutralen Exzitonen beispielsweise Drei-Teilchen-Zustände, sogenannte Trionen, mit Bindungsenergien im Bereich von 20-30 meV entstehen. Diese Quasiteilchen beschreiben einen gebundenen Zustand aus einem Exziton und einem freien Ladungsträger, was entweder zu einem negativ geladenen (zwei Elektronen und ein Loch) oder positiv ge-

ladenen (ein Elektron und zwei Löcher) Drei-Teilchen-Zustand führt [Mak13, Ple15]. Dieses Bild ist bei schwacher bis moderater Hintergrunddotierung gültig, bei der die Fermi-Energie ϵ_F deutlich kleiner ist als die Trionbindungsenergie ϵ_T [Efi17, Efi21]. Bei einer höheren Hintergrunddotierung reicht das einfache Drei-Teilchen-Bild jedoch nicht mehr aus. Stattdessen wird die Wechselwirkung zwischen Exzitonen und dem Fermi-See aus freien Ladungsträgern mit dem Exziton-Polaron-Bild beschrieben (siehe Abb. 6.2a) [Efi17, Sid17, Efi18, Efi21]. In diesem Regime koppeln Exzitonen an kollektive Anregungen des Fermi-Sees, wodurch neue Quasiteilchen entstehen, die als attraktive und repulsive Exziton-Polaronen bezeichnet werden. Der attraktive Zweig entspricht einem trionähnlichen Zustand, bei dem ein Exziton zusätzliche Ladungsträger aus dem Fermi-See bindet. Der repulsive Zweig hingegen beschreibt ein Exziton, das mit dem Fermi-See streut, ohne einen gebundenen Zustand einzugehen [Sid17, Efi17, Efi21].

Da die interne Struktur von Exziton-Polaronen bislang überwiegend theoretisch studiert wurde [Shi12, Tem19, Fey20], soll diese Arbeit einen ersten Einblick in ihre experimentelle Auflösung bieten. Hierzu werden MoSe₂-Monolagen mit unterschiedlichen intrinsischen Hintergrunddotierungen mittels ultraschneller MIR-Rydberg-Spektroskopie (vgl. Kapitel 4) untersucht. Im Gegensatz zur Photolumineszenz-Spektroskopie, die auf die Beobachtung des Grundzustands optisch heller Trionen beschränkt ist [Aro19, Wag20], unterliegt diese Methode nicht den Auswahlregeln für Interbandübergänge. Somit lassen sich interne Resonanzen von optisch hellen und dunklen Trionen direkt auflösen, um erstmals Einblicke in die Bindungsverhältnisse Coulomb-gebundener Elektron-Loch-Komplexe in dotierten Monolagen zu gewinnen. Zunächst werden zwei Monolagen mit Hilfe mechanischer Exfoliation von MoSe₂-Kristallen mit unterschiedlicher intrinsischer Hintergrunddotierung gewonnen. Um räumliche Inhomogenitäten zu minimieren, wurden beide Monolagen mit hBN umhüllt [Cad17]. Die Photolumineszenzspektren beider MoSe₂-Monolagen deuten bereits auf eine unterschiedliche Hintergrunddotierung hin (siehe Abb. 6.2b). Beide Spektren weisen zwei unterschiedliche Emissionsmaxima auf, die den Interbandübergängen von neutralen Exzitonen (X) beziehungsweise negativ geladenen Trionen (T) zugeordnet werden. In der stark dotierten Monolage ist der energetische Abstand zwischen der Exziton- und Trionemission $E-E_{1s}$ um etwa 4 meV im Vergleich zu dem in der schwach dotierten Monolage erhöht (siehe Abb. 6.2b, Pfeil). Aus diesem energetischen

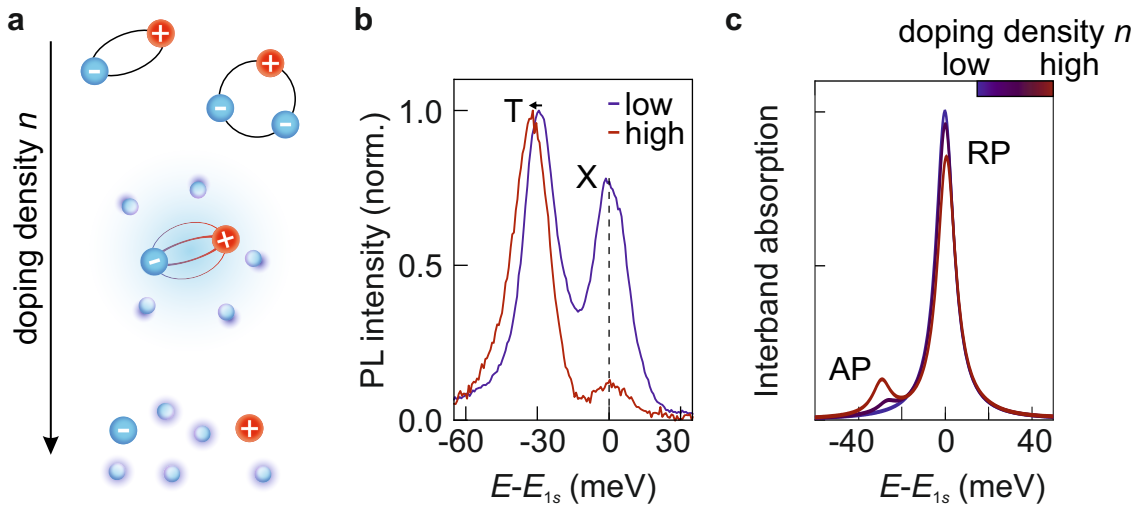


Abbildung 6.2 | Drei-Teilchen-Komplexe in dotierten MoSe₂-Monolagen. **a**, Schematische Darstellung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen und Löchern für verschiedene Hintergrunddotierungen. **b**, Normierte Photolumineszenzintensität zweier hBN-umhüllter MoSe₂-Monolagen mit unterschiedlicher Hintergrunddotierung, aufgenommen bei einer Temperatur von $T = 5$ K. Die beiden Intensitätsmaxima entsprechen den Interbandübergängen des Trions (T) und des Exzitons (X), deren energetischer Abstand $E-E_{1s}$ durch die intrinsische Hintergrunddotierung bestimmt ist (Pfeil). **c**, Interbandabsorption für verschiedene Hintergrunddotierungen berechnet mit Hilfe einer Vielteilchentheorie, entwickelt in der Gruppe um Prof. Ermin Malic (Fachbereich Physik, Philipps-Universität Marburg). Der attraktive (AP) und repulsive (RP) Polaron-Zweig kann bei einer endlichen Dotierung identifiziert werden.

Abstand $E-E_{1s}$ lässt sich analog zu den Ergebnissen in [Liu21] die Elektronendichte der Monolagen auf etwa $n_e \approx 0,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ und $n_e \approx 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ abschätzen. Um diese Dotierungsabhängigkeit der Photolumineszenz zu erklären, wurde eine mikroskopische Theorie in der Gruppe um Prof. Ermin Malic an der Philipps-Universität Marburg entwickelt. Die Theorie beschreibt die Wechselwirkung zwischen Exzitonen und einem Hintergrund aus freien Elektronen, dem Fermi-See, in einer dotierten MoSe₂-Monolage im Rahmen des Polaronbildes. Hierfür wird die Vielteilchen-Wechselwirkung in der Basis von Exzitonen und Trionen beschrieben, welche dazu führt, dass die $1s$ -Exzitonresonanz in zwei spektral unterscheidbare Zweige aufgespalten wird. Diese manifestieren sich experimentell als zwei Absorptions-

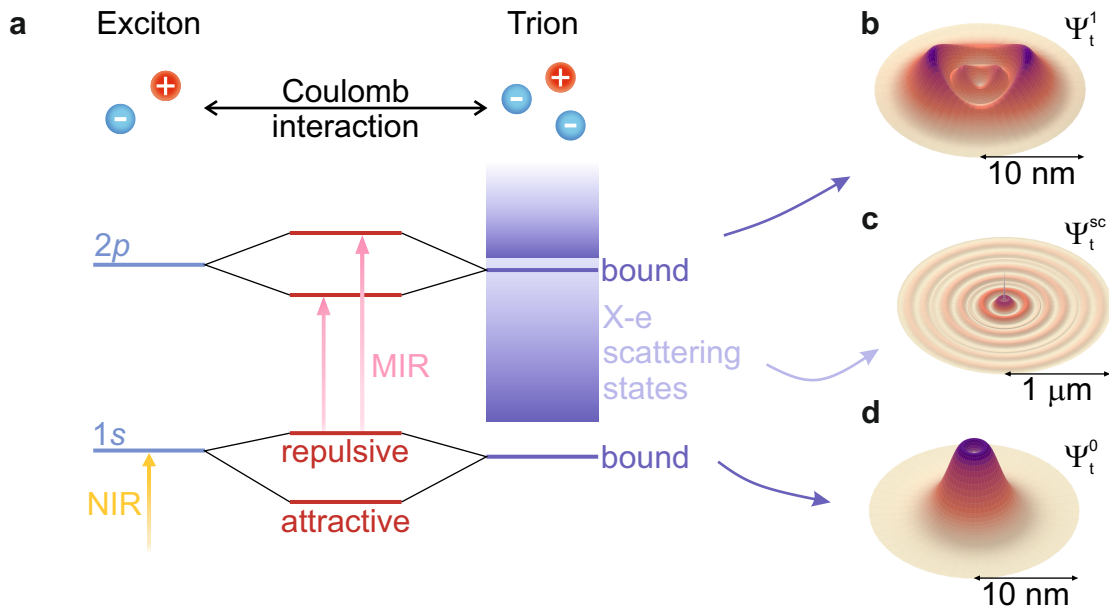


Abbildung 6.3 | Veranschaulichung der Exziton-Trion-Hybridisierung.
a, Schematische Darstellung der Wechselwirkung zwischen Elektronen und dem Fermi-See. Exzitonische Zustände (blaue Linien) hybridisieren mit gebundenen Trion-Zuständen (violette Linien) über die Coulomb-Wechselwirkung und bilden neue Quasiteilchen, attraktive und repulsive Polaronen (rote Linien). Diese können nach optischer Anregung (NIR, gelber Pfeil) mittels MIR-Impulsen (rosa Pfeile) abgefragt werden. Der violette Farbverlauf stellt Exziton-Elektron-Streuzustände dar. Die zugrundeliegende Theorie wurde in der Gruppe um Prof. Ermin Malic entwickelt.
b-d Realraumverteilung des Fermi-See-Elektrons um den Schwerpunkt des Exzitons für (b) den gebundenen Trion-Zustand mit Drehimpulsquantenzahl ungleich Null, (c) einen Exziton-Elektron-Streuzustand und (d) den Trion-Grundzustand mit Drehimpulsquantenzahl Null. Die räumliche Lokalisierung (Delokalisierung) des Fermi-See-Elektrons zeigt den gebundenen (ungebundenen) Charakter der entsprechenden Zustände und manifestiert die attraktive (repulsive) Natur der Polaronzweige.

maxima im NIR-Spektralbereich (siehe Abb. 6.2c). Bei verschwindender Dotierung wird lediglich ein Absorptionsmaximum erwartet, das der Rekombination von neutralen $1s$ -Exzitonen entspricht. Bei endlicher Elektronendichte n hingegen erscheint ein zweites Maximum bei niedrigeren Energien, das typischerweise dem Grundzustand des Trions zugeordnet wird. Dieses Absorptionsmaximum nimmt mit zunehmender Elektronendichte zu und zeigt eine Rotverschiebung, die den energetischen Abstand zum $1s$ -Exziton erhöht. Hierbei kommt es zu einer Umverteilung der Oszillatorstärke

von der Exziton- zur Trionresonanz. In diesem Regime wird das niederenergetische Maximum auch als Exziton beschrieben, das mit einem gebundenen Trion-Zustand hybridisiert, während das hochenergetische Maximum ein Exziton beschreibt, das an Exziton-Elektron-Streuzustände gekoppelt ist. Die beiden Zustände werden als attraktive (AP) beziehungsweise repulsive (RP) Polaron-Zweige bezeichnet. Die attraktive (repulsive) Natur dieser Zweige spiegelt sich in einer Rotverschiebung (Blauverschiebung) der entsprechenden Absorptionsmaxima mit zunehmender Elektronendichte n wider. Diese Hybridisierung zwischen Exziton- und Trion-Zuständen wird in Abbildung 6.3a veranschaulicht. Der Grundzustand des Trions liegt dabei ~ 26 meV unterhalb der Energie des $1s$ -Exzitons. Höherliegende Zustände sind meist Kontinuumszustände und stellen Streuzustände zwischen einem Exziton und einem freien Elektron dar (Abb. 6.3a, violetter Farbverlauf). Einige dieser angeregten Zustände weisen jedoch einen gemischten Charakter auf und sind eher gebunden (Abb. 6.3a, Linien) als reine Streuzustände. Dies lässt sich anhand ihrer Wellenfunktionen unterscheiden, wie in Abbildung 6.3b-d dargestellt. Neben dem $1s$ - kann auch das $2p$ -Exziton mit gebundenen Trion-Zuständen hybridisieren und in Polaron-Zweige aufspalten.

Da die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Exzitonen und Trionen stark von der Dichte freier Ladungsträger abhängt, ist zu erwarten, dass die Hintergrunddotierung einen signifikanten Einfluss auf die interne Struktur der Exziton-Polaronen hat. Dies soll im nächsten Schritt mittels ultraschneller MIR-Rydberg-Spektroskopie untersucht werden (vgl. Kapitel 4). Hierbei werden zunächst Exzitonen durch optische Anregung mit einem schmalbandigen NIR-Impuls erzeugt, der resonant zum Interbandübergang des repulsiven Exziton-Polarons bei einer Photonenenergie von 1,65 eV ist. Die vergleichsweise geringe Oszillatorstärke des attraktiven $1s$ -Exziton-Polaron-Zweigs begünstigt dabei die selektive Anregung des repulsiven $1s$ -Exziton-Polaron-Zweigs [Ven24]. Nach einer variablen Pumpverzögerungszeit t_{pp} tasten phasenstarre MIR-Impulse interne Übergänge des repulsiven Exziton-Polarons ab. Mittels elektro-optischer Detektion des elektrischen Feldes E_{MIR} und dessen pumpinduzierter Änderung ΔE_{MIR} wird die vollständige dielektrische Antwortfunktion der photoangeregten Monolage im MIR-Spektralbereich zugänglich. Abbildung 6.4a zeigt die pumpinduzierte Änderung des Realteils der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ bei einer Pumpverzögerungszeit

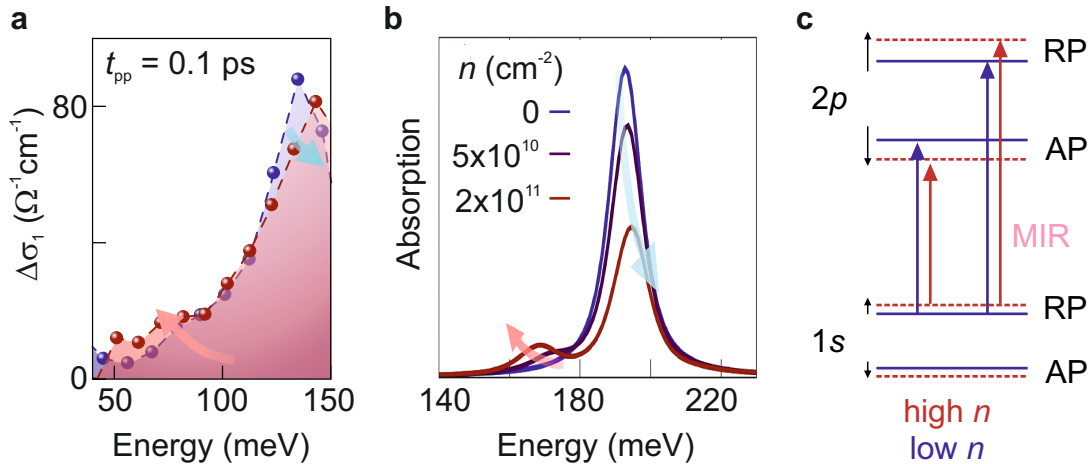


Abbildung 6.4 | Interne Struktur von Exziton-Polaronen in dotierten MoSe₂-Monolagen. **a**, Pumpinduzierte Änderung des Realteils der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ als Funktion der Photonenenergie einer schwach (blaue Kugeln) und einer stark (rote Kugeln) dotierten hBN-umhüllten MoSe₂-Monolage bei einer Pumpverzögerungszeit $t_{pp} = 0,1$ ps (Pumpfluss $\Phi_{\text{NIR}} = 4 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, $T = 5$ K). **b**, Theoretische MIR-Absorption für verschiedene Elektronendichten n nach optischer Anregung des repulsiven $1s$ -Exziton-Polaron-Zweigs, berechnet mit Hilfe einer Vielteilchentheorie, entwickelt in der Gruppe um Prof. Ermin Malic. Im undotierten Fall entspricht das Hauptmaximum dem intraexzitonischen $1s$ - $2p$ -Übergang. Mit zunehmender Elektronendichte schiebt diese Resonanz blau und die Oszillatorstärke wird auf das niederenergetische Nebenmaximum übertragen (Pfeile). **c**, Schematische Darstellung der Energieniveaufspaltung der $1s$ - und $2p$ -Exziton-Polaron-Zweige für niedrige (blau) und hohe (rot) Elektronendichten n . Die MIR-Impulse (Pfeile) tasten Übergänge vom repulsiven $1s$ -Exziton-Polaron (RP) zum attraktiven (AP) und repulsiven $2p$ -Exziton-Polaron ab.

$t_{pp} = 100$ fs der beiden hBN-umhüllten MoSe₂-Monolagen mit unterschiedlicher intrinsischer Hintergrunddotierung. Für beide Monolagen zeigt $\Delta\sigma_1$ ein deutliches Maximum bei einer Energie von 140 meV. Bemerkenswert ist, dass dieses Maximum mit zunehmender Elektronendichte blau verschiebt und eine Abnahme der Amplitude erfährt (Abb. 6.4a, blauer Pfeil). Zusätzlich wird eine niederenergetische Schulter beobachtet, die mit steigender Dotierung rot verschiebt und deren Amplitude leicht zunimmt (Abb. 6.4a, roter Pfeil).

Um diese Beobachtungen zu erklären, wird die zuvor beschriebenen Vielteilchentheorie herangezogen. Abbildung 6.4b zeigt die berechneten MIR-Absorptionsspektren in

Abhängigkeit von der Elektronendichte. Bei niedriger Dotierung entspricht das Maximum in $\Delta\sigma_1$ bei 140 meV dem Übergang zwischen den repulsiven Polaron-Zweigen des $1s$ - und $2p$ -Exzitons. Übergänge vom attraktiven $1s$ -Exziton-Polaron-Zweig zum attraktiven und repulsiven $2p$ -Exziton-Polaron-Zweig können vernachlässigt werden, da diese nur schwach zur MIR-Antwort beitragen beziehungsweise außerhalb des Spektralbereichs der MIR-Abtastimpulse liegen. Mit zunehmender Dotierung verschiebt sich die Resonanz des repulsiven Polaron-Zweigs zu höheren Energien, während die Oszillatorstärke auf die niederenergetische Schulter übergeht, die dem Übergang zum attraktiven Polaron-Zweig des $2p$ -Exzitons entspricht. Die Verschiebung der Absorptionsmaxima ist eine direkte Folge der zunehmenden Aufspaltung der $2p$ -Exziton-Polaron-Zweige aufgrund der stärkeren Kopplungsstärke zwischen dem $2p$ -Exziton und dem Fermi-See bei erhöhter Hintergrunddotierung (siehe Abb. 6.4c). Darüber hinaus verlagert sich die Oszillatorstärke bei höherer Dotierung zunehmend vom repulsiven zum attraktiven Polaron-Zweig. Dies führt zur beobachteten Abnahme der Amplitude des Maximums in $\Delta\sigma_1$ sowie zu einer leichten Zunahme der Amplitude der niederenergetischen Schulter. Es sei angemerkt, dass die Abweichung in der absoluten Energieskala zwischen Theorie und Experiment auf die unterschiedlichen dielektrischen Umgebungen zurückzuführen ist: Das theoretische Modell geht von freistehenden MoSe_2 -Monolagen aus, während im Experiment hBN-umhüllte Monolagen untersucht werden. Die stärkere Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkung durch die hBN-Lagen bewirkt jedoch in erster Linie lediglich eine Verschiebung der spektralen Position der Resonanzen (vgl. Abb. 4.5) [Ste18].

Um die Formations- und Zerfalldynamik der Exziton-Polaronen zu untersuchen, wird nun der Realteil der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ zu verschiedenen Verzögerungszeiten nach resonanter Anregung von $1s$ -Exzitonen in einer MoSe_2 -Monolage mit NIR-Impulsen mit einer Photonenenergie von 1,65 eV aufgezeichnet. Abbildung 6.5 zeigt den Verlauf von $\Delta\sigma_1$ für verschiedene Verzögerungszeiten t_{pp} nach optischer Anregung des repulsiven Exziton-Polaron-Zweigs in einer stark und einer schwach dotierten MoSe_2 -Monolage. In der stark dotierten Monolage weist $\Delta\sigma_1$ ein deutliches Maximum bei einer Energie von ~ 140 meV auf, das nach einer Verzögerungszeit von $t_{pp} = 1$ ps nahezu vollständig zerfallen ist (Abb. 6.5a, rosa Schattierung). Zudem ist im betrachteten Zeitintervall eine deutliche Zunahme der Linienbreite dieser Signatur zu beobachten. Des Weiteren zeigt sich eine niederenergetische Schulter

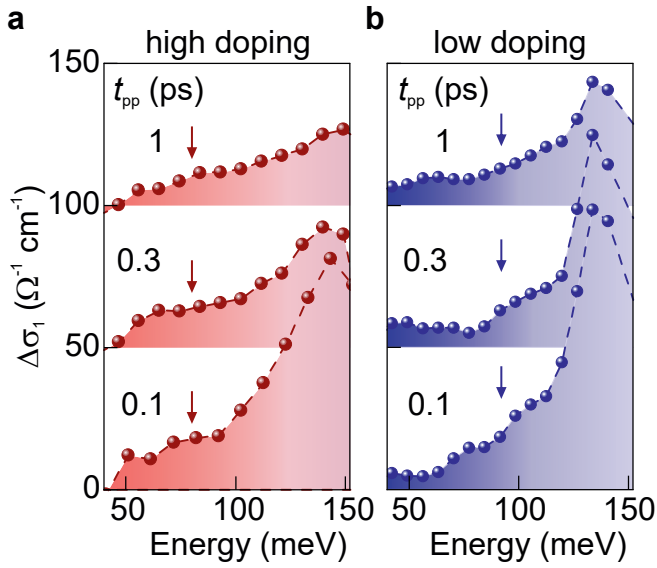


Abbildung 6.5 | Dynamik von Exziton-Polaronen in dotierten MoSe₂-Monolagen. **a**, Pumpinduzierte Änderung des Realteils der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1$ als Funktion der Photonenenergie für verschiedene Pumpverzögerungszeiten t_{pp} (Pumpfluss $\Phi_{\text{NIR}} = 4 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) einer stark (**a**) und einer schwach (**b**) dotierten, hBN-umhüllten MoSe₂-Monolage.

bei etwa 80 meV, die über alle betrachteten Verzögerungszeiten hinweg weitgehend konstant bleibt (Abb. 6.5a, rote Schattierung, Pfeile). In der schwach dotierten Monolage hingegen ist das Maximum bei ~ 140 meV stärker ausgeprägt und nimmt im betrachteten Zeitintervall langsamer ab (Abb. 6.5b, hellblaue Schattierung). Die niederenergetische Schulter ist hingegen weniger deutlich ausgeprägt und zu höheren Energien verschoben (Abb. 6.5b, Pfeile).

Wie zuvor können diese beiden Signaturen in $\Delta\sigma_1$ den Übergängen vom repulsiven $1s$ -Exziton-Polaron zum attraktiven und repulsiven $2p$ -Exziton-Polaron zugeordnet werden (vgl. Abb. 6.3a und Abb. 6.4c). MIR-Impulse tasten Übergänge zu beiden $2p$ -Exziton-Polaron-Zweigen ab, was sich in einem ausgeprägten Maximum in $\Delta\sigma_1$ bei hohen Energien sowie in einer niederenergetischen Schulter äußert (siehe Abb. 6.5a,b). Da beide Signaturen direkt nach optischer Anregung der $1s$ -Exzitonresonanz beobachtet werden können, deutet dies auf eine ultraschnelle Formation von Exziton-Polaronen hin. Des Weiteren beeinflusst die Hintergrunddotierung die Linienbreiten der Resonanzen. In der stark dotierten Monolage kann eine stärker verbreiterte Resonanz beobachtet werden, was auf eine höhere Streurrate hinweist. Dies ist konsistent mit dem schnelleren Zerfall der MIR-Antwort im Vergleich zur Monolage mit schwacher Dotierung.

Letztendlich bedarf es weiterer Experimente an MoSe₂-Monolagen mit variierender Dichte sowohl an Exzitonen als auch an freien Ladungsträgern, um die Vielteil-

chenwechselwirkungen systematisch zu untersuchen und ein tieferes Verständnis zu erlangen. Dennoch zeigen diese ersten Ergebnisse bereits eine deutliche Abhängigkeit der Resonanzenergien im MIR-Spektralbereich von der Hintergrunddotierung. Dies könnte in Zukunft genutzt werden, um eine dynamische Abstimbarkeit der Wechselwirkungen zwischen Exzitonen und freien Ladungsträgern und letztlich der optischen Eigenschaften von zweidimensionalen Materialien über eine elektrische Steuerung zu realisieren.

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden grundlegende Erkenntnisse über Coulomb-Korrelationen und deren Kontrollmechanismen in vdW-Materialien gewonnen. Durch präzise strukturelle Anpassungen, beispielsweise indem man verschiedene atomar dünne TMDC-Lagen stapelt oder zusätzliche Ladungsträger einbringt, ließen sich sowohl die Bindungsverhältnisse als auch die Lebensdauern von Exzitonen und damit die optoelektronischen Eigenschaften dieser Schichtstrukturen maßschneidern. Zeitaufgelöste NIR-Anrege-MIR-Abtast-Spektroskopie ermöglicht einen direkten Zugang zur internen Struktur und ultraschnellen Dynamik von Exzitonen. Die Transmission phasenstarrer MIR-Wellenformen und deren feldaufgelöste Detektion erlaubt es, die komplexe dielektrische Antwortfunktion einer Probenstruktur im MIR-Spektralbereich zu extrahieren. In dieser hinterlassen Coulomb-Korrelationen charakteristische Signaturen, die Rückschlüsse auf intraexzitonische Resonanzen zulassen.

Ein besonderer Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Möglichkeit, die magnetische Ordnung als zusätzliche Stellschraube zur Kontrolle von Coulomb-Korrelationen zu nutzen, welche sich durch die Entdeckung von vdW-Magneten wie CrSBr eröffnet hat. Die Wechselwirkung zwischen der Spinausrichtung und Exzitonen wurde anhand der $1s$ - $2p$ -Resonanz systematisch untersucht. Dabei ergaben sich folgende neue Erkenntnisse zu den besonderen Eigenschaften von Exzitonen in CrSBr:

1. Die starke Anisotropie der kristallographischen und elektronischen Struktur des Materialsystems schränkt die exzitonischen Wellenfunktionen entlang einer Kristall-

richtung ein, wodurch die Entartung der $2p$ -Orbitale der Exzitonen aufgehoben wird. In dieser Arbeit konnte erstmals diese anisotropieinduzierte Feinstruktur von quasi-eindimensionalen Exzitonen durch intraexzitonische Rydberg-Spektroskopie direkt aufgelöst werden. Die internen Übergänge von Exzitonen entlang der kristallographischen b -Richtung wurden mittels MIR-Impulsen abgetastet, wobei eine deutliche $1s$ - $2p_b$ -Resonanz in der spektralen Antwortfunktion bei einer Energie von ~ 62 meV beobachtet werden konnte. Eine mikroskopische Vielteilchen-Quantentheorie bestätigt diese experimentellen Erkenntnisse und zeigt, dass die kristallographisch bedingte Anisotropie in einer Energieaufspaltung von ~ 13 meV der $2p$ -Zustände resultiert. Aus den berechneten Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der $1s$ -, $2p_a$ - und $2p_b$ -Orbitale und dem Überlapp der exzitonischen Wellenfunktionen ergibt sich eine stark richtungsabhängige Oszillatorstärke, die konsistent mit der höheren erforderlichen Anregungsdichte für eine messbare MIR-Antwort bei Polarisation entlang der a -Richtung ist. Die anisotropieinduzierte Feinstruktur spiegelt sich zudem in unterschiedlicher Exzitudynamik entlang der a - und b -Richtungen wider.

2. Motiviert durch diese Beobachtungen wurde anschließend die Kopplung der quasi-eindimensionalen Exzitonen an die magnetische Ordnung systematisch untersucht. Dazu wurde die Gittertemperatur variiert und ein schwaches Magnetfeld angelegt. MIR-Rydberg-Spektroskopie erwies sich hierbei erneut als besonders geeignet, da sie empfindlich auf Coulomb-Korrelationen, aber unabhängig von Änderungen der Bandlücke ist. Bei tiefen Temperaturen sind die Exzitonen aufgrund der AFM-Spinordnung in einzelnen Atomlagen des CrSBr-Kristalls lokalisiert. Dieser Quanteneinschluss verstärkt durch die strukturelle Anisotropie führt zu nahezu eindimensionalen Exzitonen mit einem $1s$ - $2p_b$ -Übergang bei ~ 62 meV, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben. Der magnetische Phasenübergang ausgelöst durch thermische Erwärmung über die Néel-Temperatur T_N hebt die strikte Spinausrichtung auf und ermöglicht Interlagentunneln. Dadurch wird der Quanteneinschluss der Exzitonen aufgehoben, was sowohl die $1s$ - $2p_b$ -Übergangsenergie sprunghaft auf 15 meV reduziert als auch die Streurrate von $\gamma = 13$ meV auf $\gamma = 82$ meV zunehmen lässt. Dieses Verhalten manifestiert sich direkt in der Zeitdomäne, wo kohärente Nachläufer in der pumpinduzierten Änderung des elektrischen Feldes ΔE_{MIR} abrupt verschwinden. Darüber hinaus hat der magnetische Phasenübergang deutliche Auswirkungen auf die Lebensdauer der Exzi-

tonen. Eine Analyse der ultraschnellen Exzitondynamik offenbart, dass Intralagen- und delokalisierte Interlagen-Exzitonen ab $T \approx T_N$ koexistieren, erkennbar an zwei charakteristischen Zerfallskonstanten: $\tau_1 \simeq 13$ ps und $\tau_2 > 60$ ps. Ferner konnte die Kopplung der Exzitonen an die magnetische Ordnung kontrolliert werden, indem ein schwaches Magnetfeld von $B \simeq 200$ mT entlang der b -Richtung angelegt wurde. Dieses Magnetfeld induziert bereits bei $T' = 80$ K eine Delokalisierung der exzitonischen Wellenfunktionen, was zu den gleichen abrupten Änderungen in der Frequenz- und Zeitdomäne führt wie für $T > T_N$. Weiterhin treten langlebige Interlagen-Exzitonen nun bereits im Bereich $T > T'$ auf. Diese Beobachtungen führen die magnetische Ordnung als entscheidenden Kontrollparameter für exzitonische Korrelationen ein und zeigen einen Weg auf, um die Eigenschaften der Exzitonen in CrSBr gezielt zu steuern.

3. In CrSBr-Volumenkristallen begünstigen der hohe Brechungsindex und stark gebundene Exzitonen mit großer Oszillatorstärke eine starke Licht-Materie-Wechselwirkung, die in hybridisierten Licht-Materie-Zuständen resultiert [Dir23]. Bei tiefen Temperaturen steigt die pumpinduzierte Antwort $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ nach optischer Anregung verzögert an, was darauf hinweist, dass sich sogenannte Exziton-Polaritonen bilden. Die Besetzung der Polaritonmoden führt dazu, dass sich die $1s$ - $2p_b$ -Resonanz um etwa 10 meV innerhalb weniger Pikosekunden energetisch verschiebt. Zum Nachweis dieses Effekts wurde der $1s$ - $2p_b$ -Übergang zusätzlich in einem nur 20 nm-dünnen CrSBr-Kristall untersucht. Aufgrund der geringen Dicke bilden sich darin keine Exziton-Polaritonen aus, sodass die Resonanz im MIR-Spektralbereich dem $1s$ - $2p_b$ -Übergang nichthybridisierter Exzitonen entspricht. Dieser liegt ~ 10 meV unterhalb der $1s$ - $2p_b$ -Resonanz im dickeren Kristall, was mit der erwarteten Energiekorrektur durch die Besetzung der unteren Polaritonmoden übereinstimmt. Die temperaturabhängige dielektrische Antwortfunktion ist zudem vergleichbar mit jener im dickeren Kristall (beschrieben im vorherigen Absatz), womit polaritonische Effekte als Ursache für die beobachteten Änderungen beim magnetischen Phasenübergang ausgeschlossen werden konnten.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse verdeutlichen, wie die einzigartige Kopplung von Spin-, Gitter-, Ladungs- und Photon-Freiheitsgraden die Eigenschaften von Coulomb-Korrelationen in dem vdW-Magneten CrSBr maßgeblich prägen. Insbesondere zeigt sich, dass sich die interne Struktur und Lebensdauer der Exzitonen

gezielt manipulieren und extern durch Magnetfelder oder Temperaturänderungen steuern lassen, da diese die magnetische Ordnung beeinflussen. Diese Möglichkeit der *in-situ*-Kontrolle ebnet den Weg für die Entwicklung von spintronischen und optoelektronischen Anwendungen, die für die Informationsverarbeitung und Sensorik der nächsten Generation von Bedeutung sein könnten [Jun16].

In Zukunft könnten nicht nur $1s$ - $2p$ -Übergänge von Exzitonen in CrSBr untersucht werden. Aufgrund der hohen Kopplungsstärke der Exzitonen an die Photonmoden in CrSBr konnte in diesem Material bereits ein Exziton-Polariton-Kondensat realisiert werden [Han25, Zha25]. Es wäre besonders spannend, dieses Bose-Einstein-Kondensat nun mit Hilfe von MIR-Impulsen mit hohen Feldstärken gezielt zu manipulieren. Trieben diese Impulse interne Übergänge, so wäre dies eine Möglichkeit, den Materieanteil einer makroskopischen Wellenfunktion kohärent zu kontrollieren. Dies könnte beispielsweise dazu führen, dass das Kondensat vom optisch hellen $1s$ - in den optisch dunklen $2p$ -Zustand übergeht und sich somit auf ultraschnellen Zeitskalen “ein- und ausschalten” ließe.

Darüber hinaus existieren neben CrSBr zahlreiche weitere neuartige vdW-Magnete (vgl. Abb.2.4), in denen quasi-ein-, zwei-, oder dreidimensionale Exzitonen auftreten können bis hin zu spin-korrelierten Exzitonen, die aus Zhang-Rice-Triplett und Singulett-Zuständen hervorgehen, wie etwa in Nickeltrithiophosphat NiPS₃ [Kan20]. Eine quasi-eindimensionale Struktur findet sich beispielsweise auch in Nioboxidchlorid NbOCl₂. In diesem Material führt eine durch Peierls-Verzerrung geprägte Kristallstruktur zu stark lokalisierten d_{z^2} -Orbitalen der Niobatome, was in einem quasi-dispersionslosen Valenzband resultiert [Jia19]. Solch flache Bänder begünstigen eine hohe Zustandsdichte und verstärkte elektronische Korrelationen. Zudem könnten anisotrope Exzitonen mit extrem hohen reduzierten effektiven Massen auftreten. Erste experimentelle Studien zeigen bereits stark richtungsabhängige Interbandübergänge [Bao25], was die strukturelle Anisotropie des Materials bestätigt. Ein direkter Zugang zur Feinstruktur und ultraschnellen Dynamik der Exzitonen könnte analog zu CrSBr wesentliche Einblicke in den Einfluss der Anisotropie auf Coulomb-Korrelationen erlauben.

Weiterhin könnten verschiedene vdW-Kristalle zu maßgeschneiderten Heterostrukturen gestapelt werden, um Coulomb-Korrelationen in einem noch höheren Maße

kontrollieren zu können. Einerseits könnten magnetische Materialien über die vdW-Lücke hinweg Exzitonen in benachbarten Monolagen beeinflussen und dabei sogar ihre eindimensionalen Eigenschaften übertragen. Andererseits wäre es spannend, quasi-eindimensionale Materialien aufeinander zu stapeln. Beim gezielten Verdrehen zweier dünner CrSBr-Lagen entsteht beispielsweise ein Moiré-Muster. Theoretische Vorhersagen deuten darauf hin, dass dies sowohl die magnetische Ordnung als auch die Lokalisierung der Exzitonen beeinflussen kann [Liu25]. In solchen Strukturen kann zusätzlich ein senkrecht zur Lagenebene angelegtes elektrisches Feld die Delokalisierung der Exzitonen über mehrere Schichten hinweg gezielt steuern, wodurch sich weitere Freiheitsgrade zur Kontrolle von Phasenübergängen erschließen.

Letztendlich gibt es unzählige faszinierende Möglichkeiten, Exzitonen in vdW-Materialien maßzuschneidern. Dabei stellt MIR-Rydberg-Spektroskopie ein wichtiges Instrument zur Untersuchung von Coulomb-Korrelationen in neuartigen vdW-Schichtstrukturen auf der Femtosekunden-Zeitskala dar.

Theoretische Analyse

Die folgenden Abschnitte enthalten Zusatzinformationen zu Kapitel 5 und beschreiben das theoretische Modell, das von Prof. Mackillo Kira und Dr. Matthias Florian an der University of Michigan entwickelt wurde.

Zunächst erfolgt eine kurze Einführung der linearen Polarisationsantwort eines angeregten Halbleiters auf das elektrische Feld eines MIR-Abtastimpulses nach [Kir06]. Diese Beschreibung basiert auf der linearen Suszeptibilität $\chi(\omega)$ und wird in dem theoretischen Modell herangezogen. Aus der Suszeptibilität $\chi(\omega)$ lassen sich Transmission, Reflexion und Absorption des Lichtfeldes direkt wie folgt ableiten: Zunächst ergibt sich die lineare Suszeptibilität $\chi(\omega) = \frac{P(\omega)}{\epsilon_0 E(\omega)}$ aus der durch das elektrische Feld $E(\omega)$ geteilten feldinduzierten makroskopischen Polarisation $P(\omega)$. Durch Lösung der Wellengleichung, angepasst für eine dünne Schicht, können die lineare Reflexion $R(\omega) = \frac{i\xi(\omega)}{1-i\xi(\omega)}$, Transmission $T(\omega) = \frac{1}{1-i\xi(\omega)}$ und MIR-Absorption $\alpha(\omega) = \frac{2\text{Im}[\xi(\omega)]}{|1-i\xi(\omega)|^2}$ hergeleitet werden, wobei $\xi(\omega) = \frac{1}{2} \frac{\omega}{nc} \chi(\omega)$ gilt. Für den Fall einer geringen Polarisationsantwort, d.h. $|\xi(\omega)| \ll 1$, vereinfacht sich der Ausdruck für die Absorption zu $\alpha(\omega) = 2\text{Im}[\xi(\omega)]$. Die pumpinduzierte Änderung der dielektrischen Funktion ist über die folgende Beziehung mit $\xi(\omega)$ verknüpft:

$$\xi(\omega) = \frac{1}{2} \frac{\omega}{n_{\text{sub}} c} \Delta\epsilon(\omega) d, \quad (\text{A.1})$$

wobei n_{sub} den Brechungsindex des Substrats, d die Probendicke und c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum angibt. Eine detaillierte Herleitung findet sich in [Kir06].

A.1. Einfluss der Delokalisierung auf die interne Struktur von Exzitonen

Zur Simulation der Temperaturabhängigkeit der spektralen Antwortfunktion im MIR-Spektralbereich, wie in Kapitel 5 beschrieben, wird angenommen, dass die Exzitonen in der AFM-Phase innerhalb einer Lage lokalisiert vorliegen. In der PM-Phase heben thermische Fluktuationen den durch die Spinordnung bedingten Einschluss auf, was zu Interlagentunneln und damit zu einer Delokalisierung der exzitonischen Wellenfunktionen über mehrere Lagen hinweg führt. Dadurch verringert sich die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch und somit die Bindungsenergie der Exzitonen. Eine Änderung der Lokalisierungslänge d kann durch einen Formfaktor $F(q) = \frac{2}{\pi} \arctan(\frac{\pi}{qd})$ berücksichtigt werden [Rös15], der das nicht-abgeschirmte Coulomb-Potential $U(|\mathbf{q}|) = \frac{e^2}{2\epsilon_0 q} F(q)$ modifiziert. Abbildung A.1a zeigt die $1s-2p_b$ -Übergangsenergie E_{1s-2p_b} für unterschiedliche Ausdehnungen der exzitonischen Wellenfunktionen über benachbarte Lagen. Eine Zunahme der Lokalisierungslänge resultiert in einer monotonen Abnahme von E_{1s-2p_b} . Diese Verschiebung hat einen deutlichen Einfluss auf das Maximum in der MIR-Absorption $\Delta\alpha$ (siehe Abb. 5.11a). Unsere Analyse hat ergeben, dass die Werte $E_{1s-2p_b} = 46$ meV in der AFM-Phase und $E_{1s-2p_b} = 16$ meV in der PM-Phase die experimentellen Daten bestmöglich reproduzieren. Dies entspricht einer Delokalisierung der Exzitonen von einer Monolage (1L) hin zu acht Lagen (8L). Die erhöhte effektive Dimensionalität der 8L-Exzitonen führt zu einer Zunahme an Streuprozessen und zu einer erhöhten Dephasierung γ (vgl. Abb. 5.11b). Um die experimentellen Daten vollständig zu reproduzieren, ist die Anpassung beider Parameter γ und E_{1s-2p} erforderlich.

In Abbildung A.1b,c ist der Einfluss der Dephasierung auf die spektrale Antwortfunktion veranschaulicht. Ein deutlich erhöhter Wert von γ ist nötig, um die experimentelle dielektrische Antwortfunktion bei einer Temperatur von $T = 170$ K zu reproduzieren. Da die Übergangsenergie lediglich $E_{1s-2p_b} = 16$ meV beträgt, muss γ von $\gamma_{1L} = 13$ meV auf $\gamma_{8L} = 82$ meV ansteigen, um die Blauverschiebung des Maximums in der MIR-Absorption zu erklären. Eine deutlich erhöhte Dephasierung renormiert die spektrale Antwortfunktion und verschiebt das beobachtete Absorptionsmaximum zu $E_{1s-2p_b} = \sqrt{(E_{1s-2p_b})^2 + \gamma^2}$.

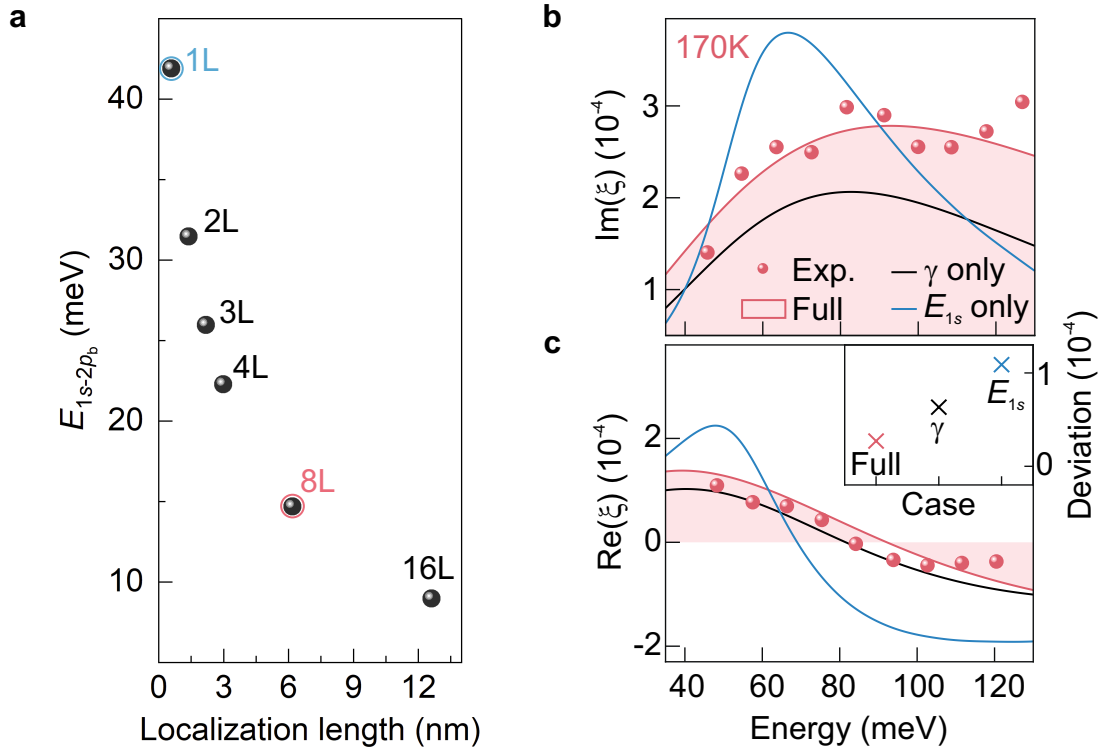


Abbildung A.1 | Simulation der MIR-Antwort eines CrSBr-Volumenkristalls. **a**, Berechnete Energie des $1s-2p_b$ -Übergangs als Funktion der Lokalisierungs-länge. Zur Simulation der MIR-Antwort wird angenommen, dass sich Exzitonen in der AFM-Phase in einer Lage (1L, blauer Kreis) befinden, während sie in der PM/FM-Phase über acht Lagen (8L, roter Kreis) delokalisiert vorliegen. **b,c**, Pump-induzierte Änderung des Real- und Imaginärteils der MIR-Suszeptibilität ξ bei einer Temperatur von $T = 170$ K. Rote Kugeln: Experimentelle Daten. Rote Linie: Maximum-Likelihood-Berechnung der dielektrischen Antwortfunktion unter Berücksichtigung der Exzitondelokalisierung und der Verbreiterung γ der Resonanz. Blaue (Schwarze) Linie: $\text{Im}(\xi)$ und $\text{Re}(\xi)$ durch ledigliche Variation der Energie des $1s$ -Niveaus E_{1s} (Verbreiterung γ).

A.2. Simulation des Phasenübergangs

Die Fitparameter γ und E_{1s-2p} zeigen eine abrupte Änderung bei der Néel-Temperatur T_N (vgl. Abb. 5.11). Dieses Verhalten lässt sich durch folgende Gleichungen beschreiben:

$$\gamma(T) = \frac{\gamma_\infty - \gamma_0}{2} \tanh\left(\frac{T - T_\gamma}{\Delta T_\gamma}\right) + \frac{\gamma_\infty + \gamma_0}{2}; \quad (\text{A.2})$$

$$E_{1s-2p}(T) = \frac{E_\infty - E_0}{2} \tanh\left(\frac{T - T_\Delta}{\Delta T_E}\right) + \frac{E_\infty + E_0}{2}; \quad (\text{A.3})$$

mit den Fitparametern für die Übergangstemperatur (T_γ , T_Δ), die Übergangsrate (ΔT_γ , ΔT_E) und einem Grenzwert für hohe (γ_0 , E_0) und tiefe (γ_∞ , E_∞) Temperaturen.

Aus dem Fit ergeben sich die folgenden Werte für den Fall ohne externes Magnetfeld: $T_\gamma = 137,5$ K, $T_\Delta = 132,5$ K, $\Delta T_\gamma = 18,9$ K, $\Delta T_E = 14,8$ K, $\gamma_0 = 12,8$ meV, $E_0 = 45,7$ meV, $\gamma_\infty = 81,6$ meV und $E_\infty = 16,5$ meV.

Wird dies nun für den Fall eines externen Magnetfeldes mit $B = 200$ mT wiederholt, so erhält man: $T'_\gamma = 80$ K, $T'_\Delta = 75$ K, $\Delta T'_\gamma = 16,2$ K, $\Delta T'_E = 9,1$ K, $\gamma'_0 = 15,8$ meV, $E'_0 = 35,7$ meV, $\gamma'_\infty = 61,7$ meV und $E'_\infty = 18,8$ meV. Mit diesem Modell lassen sich die temperaturabhängige MIR-Antwort und die entsprechende Zeitverschiebung t_{shift} in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen berechnen (vgl. Symbole und Linien in Abb. 5.11).

A.3. Präzision bei der Bestimmung der Zeitverschiebung

Mit dem theoretischen Modell aus Abschnitt A.1 und A.2 lässt sich die pumpinduzierte Änderung der MIR-Antwort simulieren (vgl. Abb. 5.15). Da die theoretische Analyse den zeitlichen Verlauf der pumpinduzierten Änderung des elektrischen Feldes $\Delta E_{\text{MIR}}(t_{\text{EOS}})$ direkt mit der berechneten spektralen Antwortfunktion $\Delta\alpha$ und $\Delta\varepsilon_1$ verknüpft, kann quantitativ untersucht werden, wie sich Änderungen der Dephasierung γ oder der $1s-2p$ -Übergangsenergie E_{1s-2p} auf die Zeitverschiebung t_{shift} auswirken. Abbildung 5.15a zeigt $\Delta E_{\text{MIR}}(t_{\text{EOS}})$ für vier ausgewählte Temperaturen. Eine Änderung von γ um $\delta\gamma = 70$ meV und von E_{1s-2p} um $\delta E_{1s-2p} = 35$ meV bei einem Temperaturanstieg von 40 K auf 200 K kann die zeitliche Verschiebung in Abbildung 5.12a gut reproduzieren (vgl. Abb. 5.15a).

Hierzu muss jedoch zunächst bestimmt werden, welche zeitlichen Verschiebungen δt_{peak} in $\Delta E_{\text{MIR}}(t_{\text{EOS}})$ und welche Änderungen in der relativen Spitzenfeldstärke des entsprechenden Halbzyklus $\delta E_{\text{peak}}/E_{\text{peak}}$ durch eine Variation von δE_{1s-2p} und $\delta\gamma$ zu erwarten sind (vgl. Abb. 5.15a, gestricheltes Rechteck). Diese Werte werden dann mit der Präzision der Zeitverschiebung (Δt_{res}) und der Spitzenfeldstärke (ΔE_{peak}) im Experiment verglichen. Aus vier aufeinanderfolgenden Messreihen bei einer Temperatur von $T = 40$ K wurde eine Standardabweichung im Experiment von $\Delta t_{\text{res}} = 0,5$ fs und $\Delta E_{\text{peak}}/E_{\text{peak}} = 5\%$ bestimmt.

Abbildung A.2 zeigt die Änderungen in δt_{peak} und $\delta E_{\text{peak}}/E_{\text{peak}}$ in Abhängigkeit von Störungen in $\delta\gamma$ (durchgezogene Linien) oder δE_{1s-2p} (gestrichelte Linien). Es zeigt sich, dass bereits Variationen von $\delta\gamma$ und δE_{1s-2p} um 5 meV Änderungen bewirken, die deutlich oberhalb der experimentellen Nachweisgrenzen von Δt_{res} und $\Delta E_{\text{peak}}/E_{\text{peak}}$ (schattierter Bereich) liegen. Ebenfalls ist zu erkennen, dass eine ledigliche Änderung von $\delta\gamma$ oder δE_{1s-2p} die experimentellen Daten bei einer Temperatur von $T = 200$ K nicht reproduzieren kann (farbige Kreise). Daher ist eine gleichzeitige Anpassung von $\delta\gamma$ und δE_{1s-2p} (farbige Kugeln) erforderlich, um sinnvolle Werte für δt_{peak} zu erhalten. Die Unterschiede zwischen der individuellen und gleichzeitigen Anpassungen liegen dabei bereits deutlich oberhalb der experimentellen Nachweisgrenze (schwarze Pfeile).

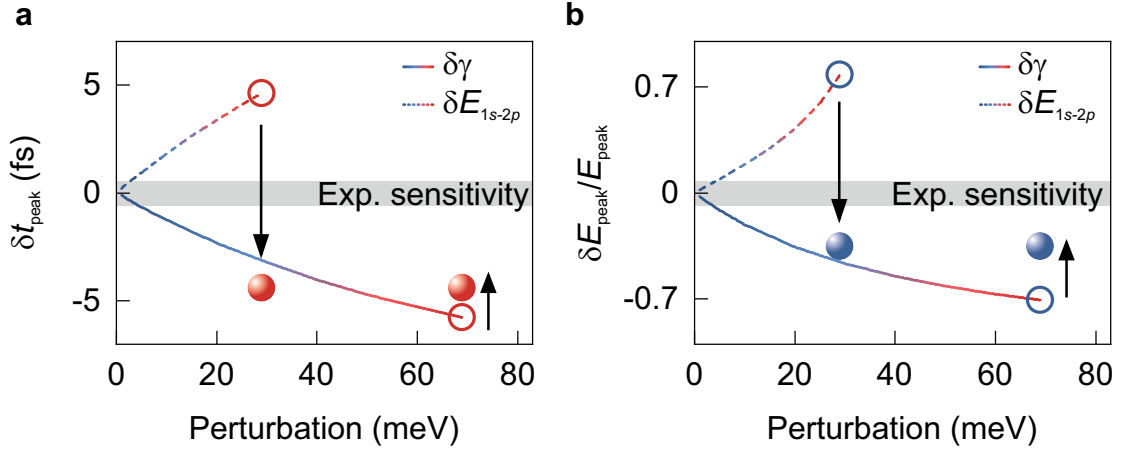


Abbildung A.2 | Präzision der Simulation der MIR-Antwort eines CrSBr-Volumenkristalls. Änderung der zeitlichen Position δt_{peak} des ersten Halbzyklus von $\Delta E_{\text{MIR}}(t_{\text{EOS}})$ (a) und der entsprechenden relativen Spitzenfeldstärke $\delta E_{\text{peak}}/E_{\text{peak}}$ (b) in Abhängigkeit von der Störung der Dephasierung $\delta\gamma$ (durchgezogene Linie) oder der $1s-2p$ -Resonanzenergie δE_{1s-2p} (gestrichelte Linie). Die Werte für eine Störung von 0 meV entsprechen der MIR-Antwort bei einer Temperatur von $T = 40$ K (siehe Abb. 5.15b, blaue Kurve). Die Kreise zeigen die Ergebnisse bei Variation von lediglich $\delta\gamma$ oder δE_{1s-2p} , um die dielektrische Antwortfunktion bei $T = 200$ K zu reproduzieren (siehe Abb. 5.15b, rote Kurve). Die Kugeln markieren das Ergebnis bei gleichzeitiger Störung von $\delta\gamma$ und δE_{1s-2p} . Die Pfeile zeigen die Abweichung zwischen den individuellen und den gleichzeitigen Störungen. Die schattierten Bereiche kennzeichnen die experimentellen Nachweisgrenzen.

Dies bestätigt, dass die experimentellen Daten sowie die Analyse der Zeitverschiebung t_{shift} eine Bestimmung von γ und E_{1s-2p} erlauben. Da t_{shift} jedoch sowohl von $\delta\gamma$ als auch von δE_{1s-2p} abhängt, können verschiedene Kombinationen dieser Parameter zum selben Wert für t_{shift} führen (siehe Kugeln in Abb. A.2). Eine gleichzeitige Analyse von $\Delta\alpha$ und t_{shift} ist demnach notwendig und ermöglicht eine eindeutige Bestimmung von γ und E_{1s-2p} für verschiedene Temperaturen.

Temperaturabhängigkeit der Exziton-Polariton-Dynamik

Um den Einfluss polaritonischer Effekte bei hohen Temperaturen zu untersuchen, wurden die Messungen in Abbildung 5.24 bei einer Temperatur von $T = 160$ K wiederholt. Abbildung B.1a zeigt das Maximum der pumpinduzierten Änderung des elektrischen MIR-Feldes $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ bei einer festen elektro-optischen Abtastzeit t_{EOS} als Funktion der Pumpverzögerungszeit t_{pp} für verschiedene Anregungsdichten Φ_{NIR} . $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ zeigt für alle Φ_{NIR} einen abrupten Anstieg nach optischer Anregung bei $t_{\text{pp}} \approx 0$ ps, gefolgt von einem Zerfall auf der Pikosekunden-Zeitskala.

Ein Vergleich mit der Zerfalldynamik bei einer Temperatur von $T = 5$ K ist in Abbildung B.1b dargestellt. Dabei zeigt sich ein deutlich schnellerer Anstieg von $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ bei hohen Temperaturen, während für $T = 5$ K der Anstieg mehrere Pikosekunden dauert. Diese Ergebnisse belegen, dass polaritonische Effekte ausschließlich bei tiefen Temperaturen zu einer Renormierung der internen Struktur der Exzitonen beitragen. Die Besetzung von unteren Polaritonmoden resultiert in einem verzögerten Anstieg von $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ bei $T = 5$ K, wohingegen dieses Verhalten bei hohen Temperaturen nicht mehr zu beobachten ist.

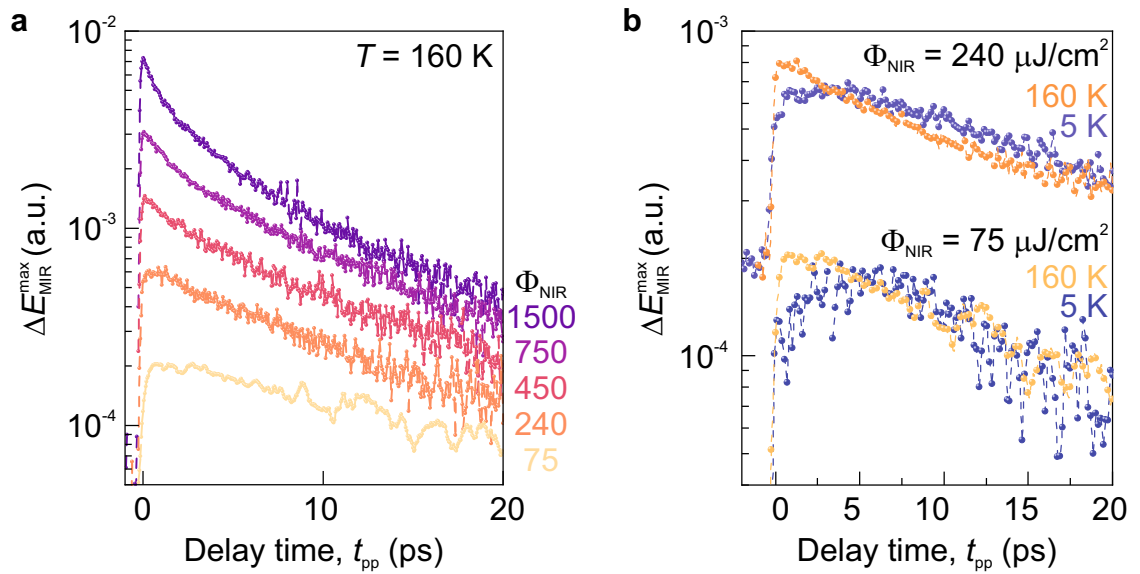


Abbildung B.1 | Ultraschnelle Exzitondynamik bei hohen Temperaturen. **a**, Maximum der pumpinduzierten Änderung des elektrischen Feldes $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ als Funktion der Pumpverzögerungszeit t_{pp} für verschiedene Pumpflüsse Φ_{NIR} (farbkodiert) bei einer Temperatur von $T = 160$ K. **b**, Maximum der pumpinduzierten Änderung des elektrischen Feldes $\Delta E_{\text{MIR}}^{\text{max}}$ als Funktion der Pumpverzögerungszeit t_{pp} für zwei ausgewählte Pumpflüsse ($\Phi_{\text{NIR}} = 75, 240 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) bei einer Temperatur von $T = 5$ K (lila) und $T = 160$ K (orange).

Publikationen

Veröffentlichungen in Peer-Review-Journalen:

- C. Bao, V. Eggers, M. Meierhofer, J. Helml, L. Münster, S. Ito, L. Machtl, S. Zajusch, G. Inzani, L. Wittmann, M. Liebich, R. Wallauer, U. Höfer and R. Huber, *Observation of an isolated flat band in the van der Waals crystal NbOCl₂*, *Communication Materials* **7**, 60 (2026).
- M. Liebich, M. Florian, N. Nilforoushan, F. Mooshammer, A. D. Koulouklidis, L. Wittmann, K. Mosina, Z. Sofer, F. Dirnberger, M. Kira, and R. Huber, *Controlling Coulomb correlations and fine structure of quasi-one-dimensional excitons by magnetic order*, *Nature Materials*, **24**, 284-390 (2025).
- C. Meineke, J. Schlosser, M. Zizlsperger, M. Liebich, N. Nilforoushan, K. Mosina, S. Terres, A. Chernikov, Z. Sofer, M. A. Huber, M. Florian, M. Kira, F. Dirnberger, and R. Huber, *Ultrafast Exciton Dynamics in the Atomically Thin van der Waals Magnet CrSBr*, *Nano Letters* **14**, 4101-4107 (2024).
- J. Freudenstein, M. Borsch, M. Meierhofer, D. Afanasiev, C. P. Schmid, F. Sandner, M. Liebich, A. Girnghuber, M. Knorr, M. Kira, and R. Huber, *Attosecond clocking of correlations between Bloch electrons*, *Nature* **610**, 290-295 (2022).
- 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).

- P. Merkl, F. Mooshammer, S. Brem, A. Girnghuber, K.-Q. Lin, L. Weigl, M. Liebich, C.-K. Yong, 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).
- M. Knorr *et al.*, in preparation.

Konferenzvorträge:

- M. Liebich, M. Florian, N. Nilforoushan, F. Mooshammer, K. Mosina, Z. Sofer, F. Dirnberger, M. Kira, and R. Huber, *Tracking the mid-infrared fine structure of quasi-1D excitons controlled by magnetic order*, The 49th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, IRMMW-THz 2024, Perth, Australien.
- M. Liebich, M. Florian, N. Nilforoushan, F. Mooshammer, K. Mosina, Z. Sofer, F. Dirnberger, M. Kira, and R. Huber, *Controlling quasi-1D Coulomb correlations by magnetic order*, International Symposium on Ultrafast Dynamics and Ultrafast Bandgap Photonics, UDMUBP 2024, Kreta, Griechenland.
- M. Liebich, M. Florian, N. Nilforoushan, F. Mooshammer, K. Mosina, Z. Sofer, F. Dirnberger, M. Kira, and R. Huber, *Controlling the internal structure of quasi-1D excitons by magnetic order*, International Workshop on CrSBr 2024, München, Deutschland.
- M. Liebich, M. Florian, N. Nilforoushan, F. Mooshammer, A. D. Koulouklidis, L. Wittmann, K. Mosina, Z. Sofer, F. Dirnberger, M. Kira, and R. Huber, *Tracing the mid-infrared fine structure of quasi-1D excitons controlled by magnetic order*, CLEO USA 2025, Long Beach, USA.

Posterpräsentation:

- M. Liebich, P. Merkl, C.-K. Yong, I. Hofmeister, G. Berghäuser, E. Malic, and R. Huber, *Proximity control of interlayer exciton-phonon hybridization in van der Waals heterostructures*, DPG Herbsttagung 2021, Online Konferenz.

Literaturverzeichnis

- [Aes20] S. Aeschlimann, A. Rossi, M. Chávez-Cervantes, R. Krause, B. Arnoldi, B. Stadtmüller, M. Aeschlimann, S. Forti, F. Fabbri, C. Coletti, and I. Gierz, *Direct evidence for efficient ultrafast charge separation in epitaxial WS₂/graphene heterostructures*, Science Advances **6**, eaay0761 (2020).
- [Ahn24] Y. Ahn, X. Guo, S. Son, Z. Sun, and L. Zhao, *Progress and prospects in two-dimensional magnetism of van der Waals materials*, Progress in Quantum Electronics **93**, 100498 (2024).
- [Aiv15] G. Aivazian, Z. Gong, A. M. Jones, R.-L. Chu, J. Yan, D. G. Mandrus, C. Zhang, D. Cobden, W. Yao, and X. Xu, *Magnetic control of valley pseudospin in monolayer WSe₂*, Nature Physics **11**, 148–152 (2015).
- [Aki19] D. Akinwande, C. Huyghebaert, C. H. Wang, M. I. Serna, S. Goossens, L. J. Li, H. S. P. Wong, and F. H. L. 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, T. Taniguchi, K. S. Novoselov, R. V. Gorbachev, H. S. Shin, V. I. Fal’ko, and A. I. Tartakovskii, *Resonantly hybridized excitons in moiré superlattices in van der Waals heterostructures*, Nature **567**, 81–86 (2019).
- [Aro19] A. Arora, T. Deilmann, T. Reichenauer, J. Kern, S. Michaelis De Vasconcel-

- los, M. Rohlfing, and R. Bratschitsch, *Excited-State Trions in Monolayer WS₂*, Physical Review Letters **123**, 167401 (2019).
- [Ash76] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, 1976.
- [Bal20] L. Balents, C. R. Dean, D. K. Efetov, and A. F. Young, *Superconductivity and strong correlations in moiré flat bands*, Nature Physics **16**, 725–733 (2020).
- [Ban23] J. P. Bange, P. Werner, D. Schmitt, W. Bennecke, G. Meneghini, A. Al-Mutairi, M. Merboldt, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Steil, D. Steil, R. T. Weitz, S. Hofmann, G. S. M. Jansen, S. Brem, E. Malic, M. Reutzler, and S. Mathias, *Ultrafast dynamics of bright and dark excitons in monolayer WSe₂ and heterobilayer WSe₂/MoS₂*, 2D Materials **10**, 035039 (2023).
- [Bao25] C. Bao, V. Eggers, M. Meierhofer, Ja. Helml, M. Lasse, L. Machtl, S. Zajusch, Gi. Inzani, L. Wittmann, M. Liebich, R. Wallauer, H. Ulrich, and R. Huber, *Observation of an isolated flat band in the van der Waals crystal NbOCl₂*, in preparation (2025).
- [Bas21] D. N. Basov, A. Asenjo-Garcia, P. J. Schuck, X. Zhu, and A. Rubio, *Polariton panorama*, Nanophotonics **10**, 549–577 (2021).
- [Bec90] J. Beck, *Über Chalkogenidhalogenide des Chroms Synthese, Kristallstruktur und Magnetismus von Chromsulfidbromid, CrSBr*, ZAAC - Journal of Inorganic and General Chemistry **585**, 157–167 (1990).
- [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**, 045318 (2013).
- [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 (2018).

- [Bo23] X. Bo, F. Li, X. Xu, X. Wan, and Y. Pu, *Calculated magnetic exchange interactions in the van der Waals layered magnet CrSBr*, New Journal of Physics **25**, 013026 (2023).
- [Bon95] A. Bonvalet, M. Joffre, J. L. Martin, and A. Migus, *Generation of ultrabroadband femtosecond pulses in the mid-infrared by optical rectification of 15 fs light pulses at 100 MHz repetition rate*, Applied Physics Letters **67**, 2907 (1995).
- [Boy08] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics, Third Edition*, 3rd ed., Academic Press, Inc., USA, 2008.
- [Bre20] S. Brem, K.-Q. Lin, R. Gillen, J. M. Bauer, J. Maultzsch, J. M. Lupton, and E. Malic, *Hybridized intervalley moiré excitons and flat bands in twisted WSe_2 bilayers*, Nanoscale **12**, 11088–11094 (2020).
- [Bur18] K. S. Burch, D. Mandrus, and J.G. Park, *Magnetism in two-dimensional van der Waals materials*, Nature **563**, 47–52 (2018).
- [Cad17] F. Cadiz, E. Courtade, C. Robert, G. Wang, Y. Shen, H. Cai, T. Taniguchi, K. Watanabe, H. Carrere, D. Lagarde, M. Manca, T. Amand, P. Renucci, S. Tongay, X. Marie, and B. Urbaszek, *Excitonic linewidth approaching the homogeneous limit in MoS_2 -based van der Waals heterostructures*, Physical Review X **7**, 021026 (2017).
- [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, R. Molenaar, V. Singh, L. Janssen, H. S. J. Van Der Zant, and G. A. Steele, *Deterministic transfer of two-*

- dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping*, 2D Materials **1**, 011002 (2014).
- [Cha20] A. Chaves, J. G. Azadani, H. Alsalman, D. R. da Costa, R. Frisenda, A. J. Chaves, S. H. Song, Y. D. Kim, D. He, J. Zhou, A. Castellanos-Gomez, F. M. Peeters, Z. Liu, C. L. Hinkle, S. H. Oh, P. D. Ye, S. J. Koester, Y. H. Lee, P. Avouris, X. Wang, and T. Low, *Bandgap engineering of two-dimensional semiconductor materials*, npj 2D Materials and Applications **4**, 29 (2020).
- [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 WS₂*, Physical Review Letters **113**, 076802 (2014).
- [Che15] A. Chernikov, A. M. Van Der Zande, H. M. Hill, A. F. Rigosi, A. Velauthapillai, J. Hone, and T. F. Heinz, *Electrical Tuning of Exciton Binding Energies in Monolayer WS₂*, Physical Review Letters **115**, 126802 (2015).
- [Che19] X. Chen, D. Hu, R. Mescall, G. You, D. N. Basov, Q. Dai, and M. Liu, *Modern Scattering-Type Scanning Near-Field Optical Microscopy for Advanced Material Research*, Advanced Materials **31**, 1804774 (2019).
- [Che22] F. Chen, H. Zhou, H. Li, J. Cao, S. Luo, Z. Sun, Z. Zhang, Z. Shao, F. Sun, B. Zhou, H. Dong, H. Xu, H. Xu, A. Kavokin, Z. Chen, and J. Wu, *Femtosecond Dynamics of a Polariton Bosonic Cascade at Room Temperature*, Nano Letters **22**, 2023–2029 (2022).
- [Cho23] J. Choi, C. Lane, J. X. Zhu, and S. A. Crooker, *Asymmetric magnetic proximity interactions in MoSe₂/CrBr₃ van der Waals heterostructures*, Nature Materials **22**, 305–310 (2023).
- [Dab22] M. Dabrowski, S. Guo, M. Strungaru, P. S. Keatley, F. Withers, E. J. G. Santos, and R. J. Hicken, *All-optical control of spin in a 2D van der Waals magnet*, Nature Communications **13**, 5976 (2022).
- [Dir23] F. Dirnberger, J. Quan, R. Bushati, G. M. Diederich, M. Florian, J. Klein, K. Mosina, Z. Sofer, X. Xu, A. Kamra, F. J. García-Vidal, A. Alù, and V. M.

- Menon, *Magneto-optics in a van der Waals magnet tuned by self-hybridized polaritons*, Nature **620**, 533–537 (2023).
- [Du23] L. Du, M. R. Molas, Z. Huang, G. Zhang, F. Wang, and Z. Sun, *Moiré photonics and optoelectronics*, Science **379**, eadg0014 (2023).
- [Dua25] J. Duan and Y. Zhou, *Magnetic order as a tuning knob for Coulomb correlation*, Nature Materials **24**, 332–333 (2025).
- [Efi17] D. K. Efimkin and A. H. MacDonald, *Many-body theory of trion absorption features in two-dimensional semiconductors*, Physical Review B **95**, 035417 (2017).
- [Efi18] D. K. Efimkin and A. H. Macdonald, *Exciton-polarons in doped semiconductors in a strong magnetic field*, Physical Review B **97**, 235432 (2018).
- [Efi21] D. K. Efimkin, E. K. Laird, J. Levinsen, M. M. Parish, and A. H. MacDonald, *Electron-exciton interactions in the exciton-polaron problem*, Physical Review B **103**, 75417 (2021).
- [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 nanospectroscopy with sub-cycle temporal resolution*, Nature Photonics **8**, 841–845 (2014).
- [Est22] D. L. Esteras, A. Rybakov, A. M. Ruiz, and J. J. Baldovi, *Magnon Straintronics in the 2D van der Waals Ferromagnet CrSBr from First-Principles*, Nano Letters **22**, 8771–8778 (2022).
- [Fey20] C. Fey, P. Schmelcher, A. Imamoglu, and R. Schmidt, *Theory of exciton-electron scattering in atomically thin semiconductors*, Physical Review B **101**, 195417 (2020).
- [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**, 4555 (2014).

- [Gei07] A. K. Geim and A. H. MacDonald, *Graphene: Exploring carbon flatland*, *Physics Today* **60**, 35–41 (2007).
- [Gei13] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, *Van der Waals heterostructures*, *Nature* **499**, 419–425 (2013).
- [Gib19] M. Gibertini, M. Koperski, A. F. Morpurgo, and K. S. Novoselov, *Magnetic 2D materials and heterostructures*, *Nature Nanotechnology* **14**, 408–419 (2019).
- [Gon13] C. Gong, H. Zhang, W. Wang, L. Colombo, R. M. Wallace, and K. Cho, *Band alignment of two-dimensional transition metal dichalcogenides: Application in tunnel field effect transistors*, *Applied Physics Letters* **103**, 053513 (2013).
- [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).
- [Gon17] C. Gong, L. Li, Z. Li, H. Ji, A. Stern, Y. Xia, T. Cao, W. Bao, C. Wang, Y. Wang, Z. Q. Qiu, R. J. Cava, S. G. Louie, J. Xia, and X. Zhang, *Discovery of intrinsic ferromagnetism in two-dimensional van der Waals crystals*, *Nature* **546**, 265–269 (2017).
- [Goo63] J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Interscience Publishers, 1963.
- [Gös90] O. Göser, W. Paul, and H. G. Kahle, *Magnetic properties of CrSBr*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **92**, 129–136 (1990).
- [Gru02] G. Gruner and M. Dressel, *Electrodynamics of Solids: Optical Properties of Electrons in Matter*, Cambridge University Press, 2002.
- [Guo18] Y. Guo, Y. Zhang, S. Yuan, B. Wang, and J. Wang, *Chromium sulfide halide monolayers: Intrinsic ferromagnetic semiconductors with large spin polarization and high carrier mobility*, *Nanoscale* **10**, 18036–18042 (2018).

- [Han18] G. H. Han, D. L. Duong, D. H. Keum, S. J. Yun, and Y. H. Lee, *Van der Waals Metallic Transition Metal Dichalcogenides*, Chemical Reviews **118**, 6297–6336 (2018).
- [Han25] B. Han, H. Shan, K. W. Song, L. Lackner, M. Esmann, V. Solovyeva, F. Eilenberger, J. Regner, Z. Sofer, O. Kyriienko, and C. Schneider, *Exciton-polariton condensate in the van der Waals magnet CrSBr*, arXiv:2501.18233 [cond-mat.supr-con] (2025).
- [Hau09] H. Haug and S. W. Koch, *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors*, World Scientific, 2009.
- [He14] K. He, N. Kumar, L. Zhao, Z. Wang, K. F. Mak, H. Zhao, and J. Shan, *Tightly bound excitons in monolayer WSe₂*, Physical Review Letters **113**, 026803 (2014).
- [Hil25] R. Hillenbrand, Y. Abate, M. Liu, X. Chen, and D. N. Basov, *Visible-to-THz near-field nanoscopy*, Nature Reviews Materials **10**, 285–310 (2025).
- [Hop58] J. J. Hopfield, *Theory of the contribution of excitons to the complex dielectric constant of crystals*, Physical Review **112**, 1555–1567 (1958).
- [Hos22] M. Hossain, B. Qin, B. Li, and X. Duan, *Synthesis, characterization, properties and applications of two-dimensional magnetic materials*, Nano Today **42**, 101338 (2022).
- [Hua17] B. Huang, G. Clark, E. Navarro-Moratalla, D. R. Klein, R. Cheng, K. L. Seyler, D. Zhong, E. Schmidgall, M. A. McGuire, D. H. Cobden, W. Yao, D. Xiao, P. Jarillo-Herrero, and X. Xu, *Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit*, Nature **546**, 270–273 (2017).
- [Hub00] R. Huber, A. Brodschelm, F. Tauser, and A. Leitenstorfer, *Generation and field-resolved detection of femtosecond electromagnetic pulses tunable up to 41 THz*, Applied Physics Letters **76**, 3191–3193 (2000).

- [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).
- [Hub03] R. Huber, F. Adler, A. Leitenstorfer, M. Beutter, P. Baum, and E. Riedle, *12-fs pulses from a continuous-wave-pumped 200-nJ Ti:sapphire amplifier at a variable repetition rate as high as 4 MHz*, Optics Letters **28**, 2118 (2003).
- [Hub08] R. Huber, B. A. Schmid, R. A. Kaindl, and D. S. Chemla, *Femtosecond THz studies of intra-excitonic transitions*, Physica Status Solidi (B) Basic Research **245**, 1041–1048 (2008).
- [Jai18] A. Jain, P. Bharadwaj, S. Heeg, M. Parzefall, T. Taniguchi, K. Watanabe, and L. Novotny, *Minimizing residues and strain in 2D materials transferred from PDMS*, Nanotechnology **29**, 265203 (2018).
- [Jan20] T. Janda, J. Godinho, T. Ostatnický, E. Pfitzner, G. Ulrich, A. Hoehl, S. Reimers, Z. Šobáň, T. Metzger, H. Reichlová, V. Novák, R. P. Campion, J. Heberle, P. Wadley, K. W. Edmonds, O. J. Amin, J. S. Chauhan, S. S. Dhesi, F. Maccherozzi, R. M. Otxoa, P. E. Roy, K. Olejník, P. Němec, T. Jungwirth, B. Kaestner, and J. Wunderlich, *Magneto-Seebeck microscopy of domain switching in collinear antiferromagnet CuMnAs*, Physical Review Materials **4**, 094413 (2020).
- [Jar14] D. Jariwala, V. K. Sangwan, L. J. Lauhon, T. J. Marks, and M. C. Hersam, *Emerging device applications for semiconducting two-dimensional transition metal dichalcogenides*, ACS Nano **8**, 1102–1120 (2014).
- [Jia19] Yi. Jia, M. Zhao, G. Gou, X. C. Zeng, and J. Li, *Niobium oxide dihalides NbOX₂: a new family of two-dimensional van der Waals layered materials with intrinsic ferroelectricity and antiferroelectricity*, Nanoscale Horizons **4**, 1113–1123 (2019).
- [Jia21] X. Jiang, Q. Liu, J. Xing, N. Liu, Y. Guo, Z. Liu, and J. Zhao, *Recent progress on 2D magnets: Fundamental mechanism, structural design and modification*, Applied Physics Reviews **8**, 031305 (2021).

- [Jin18] 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).
- [Jon13] A. M. Jones, H. Yu, N. J. Ghimire, S. Wu, G. Aivazian, J. S. Ross, B. Zhao, J. Yan, D. G. Mandrus, D. Xiao, W. Yao, and X. Xu, *Optical generation of excitonic valley coherence in monolayer WSe₂*, Nature Nanotechnology **8**, 634–638 (2013).
- [Jun16] T. Jungwirth, X. Marti, P. Wadley, and J. Wunderlich, *Antiferromagnetic spintronics*, Nature Nanotechnology **11**, 231–241 (2016).
- [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**, 045320 (2009).
- [Kan59] J. Kanamori, *Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **10**, 87–98 (1959).
- [Kan20] S. Kang, K. Kim, B. H. Kim, J. Kim, K. I. Sim, J. U. Lee, S. Lee, K. Park, S. Yun, T. Kim, A. Nag, A. Walters, M. Garcia-Fernandez, J. Li, L. Chapon, K. J. Zhou, Y. W. Son, J. H. Kim, H. Cheong, and J. G. Park, *Coherent many-body exciton in van der Waals antiferromagnet NiPS₃*, Nature **583**, 785–789 (2020).
- [Kap14] B. Kaplan and R. Kaplan, *Anisotropy effects on the spin wave gap of two dimensional magnets at zero temperature*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **356**, 95–97 (2014).
- [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 (2002).

- [Kel79] L. V. Keldysh, *Coulomb interaction in thin semiconductor and semimetal films*, Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters **29**, 658 (1979).
- [Ken21] D. M. Kennes, M. Claassen, L. Xian, A. Georges, A. J. Millis, J. Hone, C. R. Dean, D. N. Basov, A. N. Pasupathy, and A. Rubio, *Moiré heterostructures as a condensed-matter quantum simulator*, Nature Physics **17**, 155–163 (2021).
- [Kir06] M. Kira and S. W. Koch, *Many-body correlations and excitonic effects in semiconductor spectroscopy*, Progress in Quantum Electronics **30**, 155–296 (2006).
- [Kir11] M. Kira and S. W. Koch, *Semiconductor Quantum Optics*, Cambridge University Press, 2011.
- [Kle22] J. Klein, T. Pham, J. D. Thomsen, J. B. Curtis, T. Denneulin, M. Lorke, M. Florian, A. Steinhoff, R. A. Wiscons, J. Luxa, Z. Sofer, F. Jahnke, P. Narang, and F. M. Ross, *Control of structure and spin texture in the van der Waals layered magnet CrSBr*, Nature Communications **13**, 5420 (2022).
- [Kle23] J. Klein, B. Pingault, M. Florian, M. Heißenbüttel, A. Steinhoff, Z. Song, K. Torres, F. Dirnberger, J. B. Curtis, M. Weile, A. Penn, T. Deilmann, R. Dana, R. Bushati, J. Quan, J. Luxa, Z. Sofer, A. Alù, V. M. Menon, U. Wurstbauer, M. Rohlfing, P. Narang, M. Lončar, and F. M. Ross, *The Bulk van der Waals Layered Magnet CrSBr is a Quasi-1D Material*, ACS Nano **17**, 5316–5328 (2023).
- [Kle24] J. Klein and F. M. Ross, *Materials beyond monolayers: The magnetic quasi-1D semiconductor CrSBr*, Journal of Materials Research **39**, 3045–3056 (2024).
- [Küb04] C. Kübler, R. Huber, S. Tübel, and A. Leitenstorfer, *Ultrabroadband detection of multi-terahertz field transients with GaSe electro-optic sensors: Approaching the near infrared*, Applied Physics Letters **85**, 3360–3362 (2004).

- [Küb07] C. Kübler, *Femtosecond terahertz studies of many-body correlations: from ultrafast phonon-plasmon dynamics to an insulator- metal transition*, Ph.D. thesis, Universität Konstanz (2007).
- [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).
- [Lee14] C. H. Lee, G. H. Lee, A. M. Van Der Zande, W. Chen, Y. Li, M. Han, X. Cui, G. Arefe, C. Nuckolls, T. F. Heinz, J. Guo, J. Hone, and P. Kim, *Atomically thin p-n junctions with van der Waals heterointerfaces*, *Nature Nanotechnology* **9**, 676–681 (2014).
- [Lee21] K. Lee, A. H. Dismukes, E. J. Telford, R. A. Wiscons, J. Wang, X. Xu, C. Nuckolls, C. R. Dean, X. Roy, and X. Zhu, *Magnetic Order and Symmetry in the 2D Semiconductor CrSBr*, *Nano Letters* **21**, 3511–3517 (2021).
- [Lei99] A. Leitenstorfer, S. Hunsche, J. Shah, M. C. Nuss, and W. H. Knox, *Detectors and sources for ultrabroadband electro-optic sampling: Experiment and theory*, *Applied Physics Letters* **74**, 1516–1518 (1999).
- [Lem22] M. C. Lemme, D. Akinwande, C. Huyghebaert, and C. Stampfer, *2D materials for future heterogeneous electronics*, *Nature Communications* **13**, 1392 (2022).
- [Li21] T. Li, S. Jiang, B. Shen, Y. Zhang, L. Li, Z. Tao, T. Devakul, K. Watanabe, T. Taniguchi, L. Fu, J. Shan, and K. F. Mak, *Quantum anomalous Hall effect from intertwined moiré bands*, *Nature* **600**, 641–646 (2021).
- [Li24] C. Li, C. Shen, N. Jiang, K. K. Tang, X. Liu, J. Guo, Y. Liang, J. Song, X. Deng, and Q. Zhang, *2D CrSBr Enables Magnetically Controllable Exciton-Polaritons in an Open Cavity*, *Advanced Functional Materials* **34**, 2411589 (2024).

- [Lia19] W. Liao, Y. Huang, H. Wang, and H. Zhang, *Van der Waals heterostructures for optoelectronics: Progress and prospects*, Applied Materials Today **16**, 435–455 (2019).
- [Lie25] M. Liebich, M. Florian, N. Nilforoushan, F. Mooshammer, A. D. Koulouklidis, L. Wittmann, K. Mosina, Z. Sofer, F. Dirnberger, M. Kira, and R. Huber, *Controlling Coulomb correlations and fine structure of quasi-one-dimensional excitons by magnetic order*, Nature Materials **24**, 384–390 (2025).
- [Lin24] X. Lin, F. Wu, S. A. López-Paz, F. O. Von Rohr, M. Gibertini, I. Gutiérrez-Lezama, and A. F. Morpurgo, *Influence of magnetism on vertical hopping transport in CrSBr*, Physical Review Research **6**, 13185 (2024).
- [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 **88**, 085433 (2013).
- [Liu14a] H. Liu, A. T. Neal, Z. Zhu, Z. Luo, X. Xu, D. Tománek, and P. D. Ye, *Phosphorene: an unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility*, ACS Nano **8**, 4033–4041 (2014).
- [Liu14b] 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).
- [Liu21] E. Liu, J. van Baren, Z. Lu, T. Taniguchi, K. Watanabe, D. Smirnov, Y. C. Chang, and C. H. Lui, *Exciton-polaron Rydberg states in monolayer MoSe₂ and WSe₂*, Nature Communications **12**, 6131 (2021).
- [Liu23] P. Liu, Y. Zhang, K. Li, Y. Li, and Y. Pu, *Recent advances in 2D van der Waals magnets: Detection, modulation, and applications*, iScience **26**, 107584 (2023).
- [Liu25] J. Liu, X. Zhang, and G. Lu, *Moiré magnetism and moiré excitons in twisted CrSBr bilayers*, Proceedings of the National Academy of Sciences **122**, e2413326121 (2025).

- [Lon23] F. Long, K. Mosina, R. Hübner, Z. Sofer, J. Klein, S. Prucnal, M. Helm, F. Dirnberger, and S. Zhou, *Intrinsic magnetic properties of the layered antiferromagnet CrSBr*, Applied Physics Letters **123**, 222401 (2023).
- [LP22] S. A. López-Paz, Z. Guguchia, V. Y. Pomjakushin, C. Witteveen, A. Cervellino, H. Luetkens, N. Casati, A. F. Morpurgo, and F. O. von Rohr, *Dynamic magnetic crossover at the origin of the hidden-order in van der Waals antiferromagnet CrSBr*, Nature Communications **13**, 4745 (2022).
- [Mak10] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, *Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor*, Physical Review Letters **105**, 136805 (2010).
- [Mak12] K. F. Mak, K. He, J. Shan, and T. F. Heinz, *Control of valley polarization in monolayer MoS₂ by optical helicity*, Nature Nanotechnology **7**, 494–498 (2012).
- [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).
- [Mei24a] C. Meineke, J. Schlosser, M. Zizlsperger, M. Liebich, N. Nilforoushan, K. Mosina, S. Terres, A. Chernikov, Z. Sofer, M. A. Huber, M. Florian, M. Kira, F. Dirnberger, and R. Huber, *Ultrafast Exciton Dynamics in the Atomically Thin van der Waals Magnet CrSBr*, Nano Letters **24**, 4101–4107 (2024).
- [Mei24b] C. H. Meineke, *From ultrafast electronic dynamics in 2D materials towards spin-resolved atom-scale videography*, Ph.D. thesis, Universität Regensburg (2024).
- [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).

- [Mer66] N. D. Mermin and H. Wagner, *Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models*, Physical Review Letters **17**, 1133–1136 (1966).
- [Mer19] 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, M. Liebich, C.-K. Yong, 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).
- [Mir14] P. Miró, M. Audiffred, and T. Heine, *An atlas of two-dimensional materials*, Chemical Society Reviews **43**, 6537–6554 (2014).
- [Moo20] F. Mooshammer, M. A. Huber, F. Sandner, M. Plankl, M. Zizlsperger, and R. Huber, *Quantifying Nanoscale Electromagnetic Fields in Near-Field Microscopy by Fourier Demodulation Analysis*, ACS Photonics **7**, 344–351 (2020).
- [Mue18] T. Mueller and E. Malic, *Exciton physics and device application of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors*, npj 2D Materials and Applications **2**, 29 (2018).
- [Nag17] P. Nagler, M. V. Ballottin, A. A. Mitioglu, 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**, 1551 (2017).
- [Nov04] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, Science **306**, 666–669 (2004).
- [Nov05] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim, *Two-dimensional atomic crystals*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **102**, 10451–10453 (2005).
- [Nov11] K. S. Novoselov, *Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland*, Reviews of Modern Physics **83**, 837–849 (2011).
- [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**, aac9439 (2016).
- [Pas10] A. Pashkin, M. Porer, M. Beyer, K. W. Kim, A. Dubroka, C. Bernhard, Y. Dagan, R. Hackl, A. Erb, J. Demsar, R. Huber, and A. Leitenstorfer, *Femtosecond Quasiparticle and Phonon Dynamics in Superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Studied by Ultrabroadband Terahertz Spectroscopy*, Physical Review Letters **105**, 067001 (2010).
- [Pas11] A. Pashkin, C. Kübler, H. Ehrke, R. Lopez, A. Halabica, R. F. Haglund, R. Huber, and A. Leitenstorfer, *Ultrafast insulator-metal phase transition in VO_2 studied by multiterahertz spectroscopy*, Physical Review B **83**, 195120 (2011).
- [Pfi18] E. Pfitzner, X. Hu, H. W. Schumacher, A. Hoehl, D. Venkateshvaran, M. Cubukcu, J. W. Liao, S. Auffret, J. Heberle, J. Wunderlich, and B. Kästner, *Near-field magneto-caloritronic nanoscopy on ferromagnetic nanostructures*, AIP Advances **8**, 125329 (2018).

- [Pla21] M. Plankl, P. E. Faria Junior, F. Mooshammer, T. Siday, M. Zizlsperger, F. Sandner, F. Schiegl, S. Maier, M. A. Huber, M. Gmitra, J. Fabian, J. L. Boland, T. L. Cocker, and R. Huber, *Subcycle contact-free nanoscopy of ultrafast interlayer transport in atomically thin heterostructures*, Nature Photonics **15**, 594–600 (2021).
- [Ple15] G. Plechinger, P. Nagler, J. Kraus, N. Paradiso, C. Strunk, C. Schüller, and T. Korn, *Identification of excitons, trions and biexcitons in single-layer WS₂*, Physica Status Solidi - Rapid Research Letters **9**, 457–461 (2015).
- [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).
- [Pöll15] C. Pöllmann, *Interne Struktur und ultraschnelle Dynamik von Exzitonen in Polariton-Kondensaten und Dichalkogenid-Monolagen*, Ph.D. thesis, Universität Regensburg (2015).
- [Por14a] M. Porer, *Ultrafast low-energy dynamics of strongly correlated systems*, Ph.D. thesis, Universität Regensburg (2014).
- [Por14b] M. Porer, U. Leierseder, J. M. Ménard, H. Dachraoui, L. Mouchliadis, I. E. Perakis, U. Heinzmann, J. Demsar, K. Rossnagel, and R. Huber, *Non-thermal separation of electronic and structural orders in a persisting charge density wave*, Nature Materials **13**, 857–861 (2014).
- [Por14c] M. Porer, J. M. Ménard, and R. Huber, *Shot noise reduced terahertz detection via spectrally postfiltered electro-optic sampling*, Optics Letters **39**, 2435 (2014).
- [Qiu16] D. Y. Qiu, F. H. Da Jornada, and S. G. Louie, *Screening and many-body effects in two-dimensional crystals: Monolayer MoS₂*, Physical Review B **93**, 235435 (2016).
- [Qiu17] D. Y. Qiu, F. H. Da Jornada, and S. G. Louie, *Environmental Screening Effects in 2D Materials: Renormalization of the Bandgap*, Electronic Struc-

- ture, and Optical Spectra of Few-Layer Black Phosphorus, *Nano Letters* **17**, 4706–4712 (2017).
- [Qui22] M. F. C. M. Quintela, J. C. G. Henriques, L. G. M. Tenório, and N. M. R. Peres, *Theoretical Methods for Excitonic Physics in 2D Materials*, *Physica Status Solidi B* **259**, 2200097 (2022).
- [Rad11] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis, *Single-layer MoS₂ transistors*, *Nature Nanotechnology* **6**, 147–150 (2011).
- [Rai22] S. Raiber, P. E. Faria Junior, D. Falter, S. Feldl, P. Marzena, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. Fabian, and C. Schüller, *Ultrafast pseudospin quantum beats in multilayer WSe₂ and MoSe₂*, *Nature Communications* **13**, 4997 (2022).
- [Raj17] A. Raja, A. Chaves, J. Yu, G. Arefe, H. M. Hill, A. F. Rigosi, T. C. Berkelbach, P. Nagler, C. Schüller, Tobias Korn, C. Nuckolls, J. Hone, L. E. Brus, T. F. Heinz, D. R. Reichman, and A. Chernikov, *Coulomb engineering of the bandgap and excitons in two-dimensional materials*, *Nature Communications* **8**, 15251 (2017).
- [Ram12] A. Ramasubramaniam, *Large excitonic effects in monolayers of molybdenum and tungsten dichalcogenides*, *Physical Review B* **86**, 115409 (2012).
- [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).
- [Rös15] M. Rösner, E. Şaştoğlu, C. Friedrich, S. Blügel, and T. O. Wehling, *Wannier function approach to realistic Coulomb interactions in layered materials and heterostructures*, *Physical Review B* **92**, 085102 (2015).

- [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. Fal’ko, *Interlayer hybridization and moiré superlattice minibands for electrons and excitons in heterobilayers of transition-metal dichalcogenides*, *Physical Review B* **99**, 125424 (2019).
- [Rud23] A. N. Rudenko, M. Rösner, and M. I. Katsnelson, *Dielectric tunability of magnetic properties in orthorhombic ferromagnetic monolayer CrSBr*, *npj Computational Materials* **9**, 83 (2023).
- [Ryt67] N. S. Rytova, *Screened potential of a point charge in a thin film*, *Moscow University Physics Bulletin* **3**, 30 (1967).
- [Sam17] N. Samarth, *Condensed-matter physics: Magnetism in flatland*, *Nature* **546**, 216–218 (2017).
- [Sch22] A. Scheie, M. Ziebel, D. G. Chica, Y. J. Bae, X. Wang, A. I. Kolesnikov, X. Zhu, and X. Roy, *Spin Waves and Magnetic Exchange Hamiltonian in CrSBr*, *Advanced Science* **9**, 2202467 (2022).
- [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 (2008).
- [Ser20] M. Serlin, C. L. Tschirhart, H. Polshyn, Y. Zhang, J. Zhu, K. Watanabe, T. Taniguchi, L. Balents, and A. F. Young, *Intrinsic quantized anomalous Hall effect in a moiré heterostructure*, *Science* **367**, 900–903 (2020).
- [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).

- [Sha25] Y. Shao, F. Dirnberger, S. Qiu, S. Acharya, S. Terres, E. J. Telford, D. Pashov, B. S. Y. Kim, F. L. Ruta, D. G. Chica, A. H. Dismukes, M. E. Ziebel, Y. Wang, J. Choe, Y. J. Bae, A. J. Millis, M. I. Katsnelson, K. Mosina, Z. Sofer, R. Huber, X. Zhu, X. Roy, M. van Schilfgaarde, A. Chernikov, and D. N. Basov, *Magnetically confined surface and bulk excitons in a layered antiferromagnet*, Nature Materials **24**, 391–398 (2025).
- [Shi12] S. Y. Shiau, M. Combescot, and Y. C. Chang, *Trion ground state, excited states, and absorption spectrum using electron-exciton basis*, Physical Review B **86**, 115210 (2012).
- [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).
- [Son22] D. Song, F. Zheng, and R. E. Dunin-Borkowski, *Prospect for measuring two-dimensional van der Waals magnets by electron magnetic chiral dichroism*, Ultramicroscopy **234**, 113476 (2022).
- [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, M. Sidler, A. V. Allain, D. S. Lembke, A. Kis, and A. Imamoglu, *Valley Zeeman effect in elementary optical excitations of monolayer WSe₂*, Nature Physics **11**, 141–147 (2015).
- [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. Berghäuser, E. Malic, and R. Huber, *Dielectric Engineering of Electronic Correlations in a van der Waals Heterostructure*, Nano Letters **18**, 1402–1409 (2018).

- [Tel20] E. J. Telford, A. H. Dismukes, K. Lee, M. Cheng, A. Wieteska, A. K. Bartholomew, Y.-S. Chen, X. Xu, A. N. Pasupathy, X. Zhu, C. R. Dean, and X. Roy, *Layered Antiferromagnetism Induces Large Negative Magnetoresistance in the van der Waals Semiconductor CrSBr*, *Advanced Materials* **32**, 2003240 (2020).
- [Tem19] R. Tempelaar and T. C. Berkelbach, *Many-body simulation of two-dimensional electronic spectroscopy of excitons and trions in monolayer transition metal dichalcogenides*, *Nature Communications* **10**, 3419 (2019).
- [Ton13] P. Tonndorf, R. Schmidt, P. Böttger, X. Zhang, J. Börner, A. Liebig, M. Albrecht, C. Kloc, O. Gordan, D. R. T. Zahn, S. Michaelis de Vasconcellos, and R. Bratschitsch, *Photoluminescence emission and Raman response of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WSe₂*, *Optics Express* **21**, 4908 (2013).
- [Tor20] D. Torelli and T. Olsen, *First principles Heisenberg models of 2D magnetic materials: The importance of quantum corrections to the exchange coupling*, *Journal of Physics Condensed Matter* **32**, 335802 (2020).
- [Ulb11] 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).
- [Van14] 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, David 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).
- [Ven24] T. Venanzi, M. Cuccu, R. Perea-Causin, X. Sun, S. Brem, D. Erkensten, T. Taniguchi, K. Watanabe, E. Malic, M. Helm, S. Winnerl, and A. Chernikov, *Ultrafast switching of trions in 2D materials by terahertz photons*, *Nature Photonics* **18**, 1344–1349 (2024).
- [Wag20] K. Wagner, E. Wietek, J. D. Ziegler, M. A. Semina, T. Taniguchi, K. Watanabe, J. Zipfel, M. M. Glazov, and A. Chernikov, *Autoionization and*

- Dressing of Excited Excitons by Free Carriers in Monolayer WSe₂*, Physical Review Letters **125**, 267401 (2020).
- [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).
- [Wan14] G. Wang, L. Bouet, D. Lagarde, M. Vidal, A. Balocchi, T. Amand, X. Marie, and B. Urbaszek, *Valley dynamics probed through charged and neutral exciton emission in monolayer WSe₂*, Physical Review B **90**, 075413 (2014).
- [Wan16] X. Wang, K. Du, Y. Y. Fredrik Liu, P. Hu, J. Zhang, Qi. Zhang, M. H. S. Owen, X. Lu, C. K. Gan, P. Sengupta, C. Kloc, and Q. Xiong, *Raman spectroscopy of atomically thin two-dimensional magnetic iron phosphorus trisulfide (FePS₃) crystals*, 2D Materials **3**, 031009 (2016).
- [Wan18] G. Wang, A. Chernikov, M. M. Glazov, T. F. Heinz, X. Marie, T. Amand, and B. Urbaszek, *Colloquium: Excitons in atomically thin transition metal dichalcogenides*, Reviews of Modern Physics **90**, 21001 (2018).
- [Wan19] C. Wang, X. Zhou, L. Zhou, N. H. Tong, Z. Y. Lu, and W. Ji, *A family of high-temperature ferromagnetic monolayers with locked spin-dichroism-mobility anisotropy: MnNX and CrCX (X = Cl, Br, I; C = S, Se, Te)*, Science Bulletin **64**, 293–300 (2019).
- [Wan20a] H. Wang, J. Qi, and X. Qian, *Electrically tunable high Curie temperature two-dimensional ferromagnetism in van der Waals layered crystals*, Applied Physics Letters **117**, 083102 (2020).
- [Wan20b] L. Wang, E. M. Shih, A. Ghiotto, L. Xian, D. A. Rhodes, C. Tan, M. Claassen, D. 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).
- [Wan22] Q. H. Wang, A. Bedoya-Pinto, M. Blei, A. H. Dismukes, A. Hamo, S. Jenkins, M. Koperski, Y. Liu, Q. C. Sun, E. J. Telford, H. H. Kim, M. Augustin,

- U. Vool, J. X. Yin, L. H. Li, A. Falin, C. R. Dean, F. Casanova, R. F. L. Evans, M. Chshiev, A. Mishchenko, C. Petrovic, R. He, L. Zhao, A. W. Tsen, B. D. Gerardot, M. Brotons-Gisbert, Z. Guguchia, X. Roy, S. Tongay, Z. Wang, M. Z. Hasan, J. Wrachtrup, A. Yacoby, A. Fert, S. Parkin, K. S. Novoselov, P. Dai, L. Balicas, and E. J. G. Santos, *The Magnetic Genome of Two-Dimensional van der Waals Materials*, ACS Nano **16**, 6960–7079 (2022).
- [Wat04] K. Watanabe, T. Taniguchi, and H. Kanda, *Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal*, Nature Materials **3**, 404–409 (2004).
- [Wil21] N. P. Wilson, K. Lee, J. Cenker, K. Xie, A. H. Dismukes, E. J. Telford, J. Fonseca, S. Sivakumar, C. Dean, T. Cao, X. Roy, X. Xu, and X. Zhu, *Interlayer electronic coupling on demand in a 2D magnetic semiconductor*, Nature Materials **20**, 1657–1662 (2021).
- [Wu17] F. Wu, T. Lovorn, and A. H. Macdonald, *Topological Exciton Bands in Moiré Heterojunctions*, Physical Review Letters **118**, 147401 (2017).
- [Wu18] 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).
- [Xia12] D. Xiao, G. B. Liu, W. Feng, X. Xu, and W. Yao, *Coupled spin and valley physics in monolayers of MoS₂ and other group-VI dichalcogenides*, Physical Review Letters **108**, 196802 (2012).
- [Xu22] H. Xu, S. Xu, X. Xu, J. Zhuang, W. Hao, and Y. Du, *Recent advances in two-dimensional van der Waals magnets*, Microstructures **2**, 2022011 (2022).
- [Yan91] X. L. Yang, S. H. Guo, F. T. Chan, K. W. Wong, and W. Y. Ching, *Analytic solution of a two-dimensional hydrogen atom. I. Nonrelativistic theory*, Physical Review A **43**, 1186–1196 (1991).

- [Yan21] K. Yang, G. Wang, L. Liu, D. Lu, and H. Wu, *Triaxial magnetic anisotropy in the two-dimensional ferromagnetic semiconductor CrSBr*, Physical Review B **104**, 144416 (2021).
- [Yan22] H. Yang, S. O. Valenzuela, M. Chshiev, S. Couet, B. Dieny, B. Dlubak, A. Fert, K. Garello, M. Jamet, D.-E. Jeong, K. Lee, T. Lee, M.-B. Martin, G. S. Kar, P. S  n  or, H.-J. Shin, and S. Roche, *Two-dimensional materials prospects for non-volatile spintronic memories*, Nature **606**, 663–673 (2022).
- [Ye14] Z. Ye, T. Cao, K. O’Brien, H. Zhu, X. Yin, Y. Wang, S. G. Louie, and X. Zhang, *Probing excitonic dark states in single-layer tungsten disulphide*, Nature **513**, 214–218 (2014).
- [Zha14] Y. Zhang, T. R. Chang, B. Zhou, Y. T. Cui, H. Yan, Z. Liu, F. Schmitt, J. Lee, R. Moore, Y. Chen, H. Lin, H. T. Jeng, S. K. Mo, Z. Hussain, A. Bansil, and Z. X. Shen, *Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial MoSe₂*, Nature Nanotechnology **9**, 111–115 (2014).
- [Zha25] Heng Zhang, Niloufar Nilforoushan, Christian Weidgans, Julian Hirschmann, Imke Gronwald, Kseniia Mosina, Zden  k Sofer, Fabian Mooshammer, Florian Dirnberger, and Rupert Huber, *Exciton-polariton condensates in van der Waals magnetic microwires*, arXiv:2506.06010 [cond-mat.mtrl-sci] (2025).
- [Zhe20] Z. Zheng, Q. Ma, Z. Bi, S. de la Barrera, M. H. Liu, N. Mao, Y. Zhang, N. Kiper, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. Kong, W. A. Tisdale, R. Asghori, N. Gedik, L. Fu, S. Y. Xu, and P. Jarillo-Herrero, *Unconventional ferroelectricity in moiré heterostructures*, Nature **588**, 71–76 (2020).
- [Zie24] M. E. Ziebel, M. L. Feuer, J. Cox, X. Zhu, C. R. Dean, and X. Roy, *CrSBr: An Air-Stable, Two-Dimensional Magnetic Semiconductor*, Nano Letters **24**, 4319–4329 (2024).

Danksagung

Diese Arbeit wäre ohne die Unterstützung und Begleitung vieler Menschen nicht möglich gewesen. An dieser Stelle möchte ich meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Mein besonderer Dank gilt *Prof. Dr. Rupert Huber* für die hervorragende Betreuung während meiner gesamten Promotion, das Vertrauen, das er mir entgegengebracht hat, und der mich mit seiner fachlichen Expertise, wertvollen Anregungen und seinem stetigen Engagement unterstützt hat. Ebenfalls möchte ich ihm dafür danken, dass er seine Begeisterung und seine Erfahrungen mit dem Ti:Sa-Lasersystem mit mir geteilt hat.

Ebenso danke ich *Prof. Dr. Isabella Gierz* für ihre Zeit, die Bereitschaft, ein Gutachten für diese Arbeit zu erstellen, sowie für die Abnahme meiner mündlichen Prüfung.

Mein Dank gilt auch *Prof. Dr. Milena Grifoni* und *Prof. Dr. Christian Schüler* für ihre Zeit und die Abnahme meiner mündlichen Prüfung.

Zudem möchte ich mich bei *Martin Furthmeier* und *Matthias Heintl* für den technischen Support bedanken, sodass unsere Arbeit im Labor stets reibungslos verlief.

Ein herzlicher Dank geht an *Ulla Franzke* für ihre unschätzbare Unterstützung nicht nur in administrativen Angelegenheiten und ihre stets offene und hilfsbereite Art.

Ein herzliches Dankeschön auch an *Imke Gronwald*, die mich tatkräftig bei der Probenherstellung unterstützt hat und mit der die Zusammenarbeit im Chemielabor immer sehr viel Spaß gemacht hat.

Ebenfalls möchte ich mich bei *Ignaz Läßle* bedanken für seine Hilfsbereitschaft und sein Fachwissen, ohne welches der MHz-Laser vermutlich nicht mehr laufen würde.

Besonders danken möchte ich *Dr. Fabian Mooshammer* für seine stetige Unterstützung in jeder Phase dieser Arbeit, nicht nur in wissenschaftlicher Hinsicht und dafür, dass er mir immer zur Seite stand und mir durch seinen Zuspruch auch in schwierigen Zeiten geholfen hat, nicht den Mut zu verlieren. Für all das und vieles mehr, das sich kaum in Worte fassen lässt, bin ich ihm zutiefst dankbar.

Ein herzliches Dankeschön an *Dr. Niloufar Nilforoushan* für die tolle Zusammenarbeit und die Unterstützung bei unserer gemeinsamen Publikation.

Vielen Dank auch an *Dr. Anastasios D. Koulouklidis* für die tolle Zusammenarbeit im MHz-Labor, seine wertvolle Unterstützung bei unserer gemeinsamen Publikation und die vielen lustigen Momente, die unsere Zusammenarbeit bereichert haben.

Ebenfalls möchte ich mich bei meinen ehemaligen Kollegen aus dem MHz-Team bedanken. Besonders danke ich *Dr. Philipp Merkl* für seine Unterstützung in der Anfangsphase meiner Promotion sowie *Anna Schmid* und *Dr. Chaw-Keong Yong* für die Zusammenarbeit im MHz-Labor.

Danke auch an meinen Masterstudenten *Ludwig Wittmann* für die angenehme Zusammenarbeit und seine Unterstützung bei unserer gemeinsamen Publikation.

Mein Dank gilt auch unseren engen Kollaborationspartnern *Prof. Mackillo Kira*, *Dr. Matthias Florian* und *Dr. Florian Dirnberger* für die produktive Zusammenarbeit, die in einer gemeinsamen Veröffentlichung mündete. Ebenso danke ich *Prof. Zdeněk Sofer* und *Kseniia Mosina* für die Herstellung der hierfür notwendigen CrSBr-Kristalle.

Ein Danke an *Prof. Ermin Malic* und *Dr. Raul Perea-Causin* für die theoretische Beschreibung von Trionen in MoSe₂-Monolagen.

Ebenso möchte ich meinen aktuellen und ehemaligen Bürokollegen *Simon Mayer*, *Katharina Glöckl* und *Dr. Matthias Knorr* für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die lustigen Gespräche danken, die den Arbeitsalltag bereichert haben.

Neben der wissenschaftlichen Arbeit ist es ebenso wichtig, gelegentlich mal abzuschalten. Deshalb möchte ich der „*Physikerinnen-Gruppe*“ für die lustigen Abende jenseits der Arbeit danken. Besonders hervorheben möchte ich *Anna Fuhrmann*, die ich seit meiner ersten Woche an der Uni zu meinen Freunden zählen darf.

Mein Dank gilt auch dem *MHz-Laser*, der mich über viele Stunden hinweg begleitet hat.

Schließlich möchte ich mich bei allen *Huberbuam:innen* bedanken, die meine Zeit am Lehrstuhl so angenehm und schön gemacht haben.

Zu guter Letzt möchte ich mich noch bei meinen Eltern *Bernhard* und *Lucia* und meinem Bruder *Daniel* bedanken, die mich während meines gesamten Studiums unterstützt haben und die immer ein offenes Ohr für mich hatten.

Ebenso möchte ich mich bei meinen *Freunden* bedanken und besonders bei *Theresa Eilbacher* für ihre wertvolle Freundschaft, die ich nicht missen möchte, ihre liebevolle Unterstützung über all die Jahre und für das Korrekturlesen Teile dieser Arbeit.