Effektive Behandlung der Coulomb-Streueffekte in der Vielteilchentheorie optisch angeregter Halbleiter

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Physik
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Benjamin Breddermann

aus Hagen
(geboren in Herdecke)

Marburg/Lahn, 2014

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg
als Dissertation angenommen am 24.06.2014

Erstgutachter: Prof. Dr. Stephan W. Koch
Zweitgutachter: Priv.-Doz. Sangam Chatterjee, PhD

Tag der mündlichen Prüfung: 01.07.2014
Hochschulkennziffer 1180

Abstract

A central challenge in the aspiration towards a microscopic understanding of the optoelectronic properties of semiconductors can be found in the analysis of the Coulomb-interaction correlated many-body system of the charge carriers in the material. This many-body system is characterized by manifold effects resulting from the Coulomb interaction, such as Coulomb-related scattering and excitation-induced dephasing (EID) [1–4], screening effects, build-up of higher-order Coulomb correlations, and quasiparticle excitations like excitons [1, 3, 5–7]. In excitonic systems, the Coulomb interaction enables – in particular in the form of an interplay with terahertz (THz) excitations – unexpected transitions between exciton states (III).

Generally, the Coulomb-induced many-body situation and the corresponding hierarchy problem are in practice only feasible by truncating it on a suitable level of approximation [1,3,5]. Therefore, the *effective treatment of Coulomb-scattering effects in the many-body theory of optically excited semiconductors* (see title) is necessary to model and explain the related effects appearing in the spectroscopy of those material systems with sufficient accuracy but adequate numerical effort and efficiency.

The excitation with light in the optical or THz-frequency range can be applied for selectively addressing the respective many-body states and deducing the spectroscopic analysis of the corresponding Coulomb effects. Typically, the idea of a generic experimental setup behind the theoretical analysis consists of a combined optical and THz excitation followed by a photoluminescence (PL) detection (III). Initially, the optical pump generates polarizations which are converted into exciton populations. A subsequent THz pulse induces Coulomb-mediated transitions between the exciton states [1–3]. The spectral analysis of the resulting PL allows for the investigation of the underlying many-body effects (III).

Based on this situation, the investigation and appropriately effective modelling of the underlying Coulomb-scattering mechanisms belong to the central issues of this work. Particular emphasis is put on the target-oriented development of an efficient scattering model which accounts for the diffusive nature of the Coulomb scattering but reduces the computation efforts compared to more detailed calculations. Thus, the microscopically motivated diffusive scattering model [1, 8] applied for most of the simulations is a powerful but equally pragmatic and efficient tool to gain a thorough understanding of the analyzed experiments.

The thesis is structured in seven chapters. After a short introduction in Chap. 1, the theoretical framework is introduced in Chap. 2. Based on that, first numerical studies illustrating the analytic findings of Chap. 2 are presented in Chap. 3.

Afterwards, the central results concerning the remarkable intraexcitonic Coulomb-mediated THz-transitions are discussed in Chap. 4 [compare also Publication (III)]. This exposition is followed by a generalization of those aspects by introducing additonal control and manipulation mechanisms in the form of external magnetic fields in Chap. 5 [compare also Publication (IV)].

Finally, Chap. 6 reveals – as an outlook towards more applied issues concerning novel semiconductor materials – an overview on recent simulations of the luminescence properties of dilute bismides including a detailed experiment-theory comparison [compare also Publication (V)].

At the end, the insights gained in the course of the thesis are summarized in the conclusion and outlook given by Chap. 7.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein ganz besonderer Dank gilt ...

... meinem ersten Doktorvater Mackillo Kira für die intensive und fachlich exzellente Betreuung inklusive zusätzlicher gemeinsamer AG-Aktivitäten wie *Paper/Christmas/CCC-Lunches* während der ersten drei Jahre meiner Promotion,

... meinem aktuellen Doktorvater Stephan Koch für die fachlich kompetente und persönlich engagierte Betreuung sowie die konstruktive Unterstützung in der Endphase meiner Promotion,

... Sangam Chatterjee für die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit und die sowohl fachlich interessante als auch persönlich angenehme Zusammenarbeit,

... Lukas Schneebeli, Christoph Böttge und Ada Bäumner für die fachlich wie persönlich hervorragende Zusammenarbeit in den gemeinsamen Projekten,

... den Kollegen der Experimentalphysik (in Marburg und von auswärts) sowie den Kooperationspartnern anderer Theoriegruppen für die konstruktive Zusammenarbeit in den gemeinsamen Projekten mit intensiven Theorie-Experiment-Vergleichsstudien, an dieser Stelle auch dem interdisziplinären Austausch im Rahmen des Graduiertenkollegs GRK 1782 „Funktionalisierung von Halbleitern“,

... allen aktuellen und z.T. ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe – insbesondere dem „harten Kern “ rund um Mensa- und Kaffeerunde – für die tolle freundschaftliche Atmosphäre während der Arbeit, auf Konferenzen und bei gemeinsamen Freizeitaktivitäten, vor allem Andrea Klettke, Martin Mootz, Christoph Böttge, Jakob Geipel, Lukas Schneebeli, Phillip Springer, Christian Berger, Ulrich Huttner, Ada Bäumner und meinem Bruder Dominik,

... Renate Schmid für ihre stets zuvorkommende und kompetente Unterstützung in organisatorischen und sonstigen Angelegenheiten,

... Peter Thomas, dem als langjährigem Organisator der traditionellen AG-Wanderwochenenden die Menschen der Arbeitsgruppe und ihr Zusammenhalt untereinander stets am Herzen liegen.

... last but not least meiner Familie – meinen Eltern und meinem Bruder Dominik – für die unermüdliche persönliche Unterstützung, auf die ich mich stets verlassen kann.

Wissenschaftliche Beiträge

Publikationen

(I) C. N. Böttge, **B. Breddermann**, L. Schneebeli, M. Kira, S. W. Koch, J. Bhattacharyya, H. Schneider und M. Helm, *Terahertz-induced effects on excitons in magnetic field*, Phys. Status Solidi C **10**, 1218 (2013).

(II) C. N. Böttge, S. W. Koch, L. Schneebeli, **B. Breddermann**, A. C. Klettke, M. Kira, B. Ewers, N. S. Köster und S. Chatterjee, *Terahertz-induced exciton signatures in semiconductors*, Phys. Status Solidi B **250**, 1768 (2013).

(III) W. D. Rice, J. Kono, S. Zybell, S. Winnerl, J. Bhattacharyya, H. Schneider, M. Helm, B. Ewers, A. Chernikov, M. Koch, S. Chatterjee, G. Khitrova, H. M. Gibbs, L. Schneebeli, **B. Breddermann**, M. Kira und S. W. Koch, *Observation of Forbidden Exciton Transitions Mediated by Coulomb Interactions in Photoexcited Semiconductor Quantum Wells*, Phys. Rev. Lett. **110**, 137404 (2013).
Anm.: Zugehöriges *Supplemental Material* als „(III) SM“ referenziert.

(IV) J. Bhattacharyya, S. Zybell, F. Eßler, M. Helm, H. Schneider, L. Schneebeli, C. N. Böttge, **B. Breddermann**, M. Kira, S. W. Koch, A. M. Andrews und G. Strasser, *Magnetic control of Coulomb scattering and terahertz transitions among excitons*, Phys. Rev. B **89**, 125313 (2014).

(V) **B. Breddermann**, A. Bäumner, S. W. Koch, P. Ludewig, W. Stolz, K. Volz, J. Hader, J. V. Moloney, C. A. Broderick und E. P. O'Reilly, *Luminescence properties of dilute bismide systems*, J. Lumin. **154**, 95 (2014).

Poster and Vorträge

(i) **B. Breddermann**, M. Kira, S. W. Koch, *Density Dependence of the Excitonic 1s-2p Transition Energy in THz Spectroscopy*, Vortrag, DPG-Frühjahrstagung in Dresden (März 2011).

(ii) C. N. Böttge, **B. Breddermann**, L. Schneebeli, M. Kira, S. W. Koch, J. Bhattacharyya, H. Schneider und M. Helm, *Terahertz-induced exciton scattering and influence of magnetic fields*, Poster, Materialforschungstag Mittelhessen 2012, Marburg (2012).

(iii) **B. Breddermann**, L. Schneebeli, C. N. Böttge, M. Kira, S. W. Koch, B. Ewers, N. S. Köster, S. Chatterjee, W. D. Rice, S. Zybell, S. Winnerl, H. Schneider, M. Helm und J. Kono, *Exciton shelving and intra-excitonic scattering via terahertz fields*, Poster, 11th international workshop on Nonlinear Optics and Excitation Kinetics in Semiconductors (NOEKS), Stuttgart (2012).

(iv) C. N. Böttge, **B. Breddermann**, L. Schneebeli, M. Kira, S. W. Koch, J. Bhattacharyya, H. Schneider und M. Helm, *Terahertz-induced exciton scattering and influence of magnetic fields*, Poster, 11th international workshop on Nonlinear Optics and Excitation Kinetics in Semiconductors (NOEKS), Stuttgart (2012).

(v) **B. Breddermann**, A. Bäumner und S. W. Koch, *Bandstructure, Gain and Photoluminescence of Dilute Bismides*, Poster und Postervortrag, Seminartagung des Graduiertenkollegs GRK 1782 „Funktionalisierung von Halbleitern“, Hofheim (August 2013).

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung **1**

2. Theoretisches Rahmenkonzept und Modellentwicklung **5**
2.1. Bewegungsgleichungsansatz 6
2.2. Exzitonbasis 9
2.2.1. Standardbasis ohne Dephasierung 9
2.2.2. Verallgemeinerung mit Dephasierung 10
2.2.3. Spezifikation für Terahertz-Übergänge 11
2.2.4. Polarisationsdynamik in Exzitonbasisdarstellungen 12
2.3. Behandlung der Korrelationen 14
2.4. Exzitondynamik mit Terahertz-Anregung 22
2.4.1. Exzitondynamik im Dreiniveausystem 24
2.5. Relaxationsmechanismen 25
2.6. Zeitaufgelöste Photolumineszenz 26

3. Modellierung anregungsinduzierter Dephasierungseffekte **29**
3.1. Diffusive Streuung im Impulsraum 29
3.2. Streueffekte exzitonischer Zustände 30
3.3. Anregungsdichteabhängige Terahertz-Spektroskopie 37

4. Coulomb-korrelierte Terahertz-Übergänge von Exzitonen **39**
4.1. Zugrundeliegende Experimente 41
4.2. Beobachtungen und Diskussion 43
4.3. Theoretische Erklärung und Modellierung 46
4.4. Simulationsergebnisse 51
4.4.1. Dreiniveaumodell 51
4.4.2. Volles Modellsystem 61
4.5. Zusammenfassung der Ergebnisse 63

5. Kontrolle von Exzitonübergängen durch Magnetfelder **65**
5.1. Experimentelle Ausgangssituation 68
5.2. Beobachtungen und Ergebnisse 69
5.3. Modellierung und Simulation 70
5.3.1. Erste Simulationsstudie mit vereinfachtem Modell 71
5.3.2. Simulationen mit vollem Modell 72
5.4. Zusammenfassung der Kontrollmechanismen 76

6. Lumineszenzspektroskopie verdünnter Bismide **79**
6.1. Experimentelle Situation 80
6.2. Theoretische Analyse und Simulation 81
6.2.1. Bandstruktur 81
6.2.2. Photolumineszenz 83
6.3. Diskussion der Ergebnisse 84

7. Zusammenfassung und Ausblick **89**

A. Anhang **93**
A.1. Relaxationsmodelle 93
A.1.1. Relaxationsmodell der vollen Rechnungen 93
A.1.2. Vereinfachtes Relaxationsmodell 95

1. Einleitung

Halbleiter sind aus der Hochtechnologie, aber auch aus dem Alltag, nicht mehr wegzudenken. Unzählige praktische Anwendungen wie Laser, Computerchips, LEDs usw. basieren auf der technischen Ausnutzung spezifischer optoelektronischer Eigenschaften der zugrundeliegenden Halbleitermaterialien [9, 10].

Die bekannten technischen Anwendungsmöglichkeiten haben im Laufe der letzten Jahrzehnte einen mittlerweile hohen Grad an technologischer Raffinesse erreicht und werden in den ingenieurwissenschaftlichen Disziplinen kontinuierlich weiterentwickelt und verbessert [11, 12].

Nichtsdestotrotz erfordert das steigende Anforderungsniveau eine in entsprechendem Maße gesteigerte Verständnistiefe der genauen physikalischen Prozesse im Material auf mikroskopischer Ebene. Daher sind neue Erkenntnisse und Impulse aus der Grundlagenforschung zu Halbleitern unverzichtbare Voraussetzung für weitere Steigerungen im technischen Fortschritt der ingenieurwissenschaftlichen Anwendungsentwicklung.

Eine wesentliche Herausforderung im Streben nach einem detaillierten Verständnis der optoelektronischen Eigenschaften besteht in der Analyse des durch Coulomb-Wechselwirkung korrelierten Vielteilchensystems der Ladungsträger im Halbleiter. Dieses Vielteilchensystem wird geprägt durch vielfältige aus der Coulomb-Wechselwirkung resultierende Effekte wie Streu- und Dephasierungseffekte unter Coulomb-Einfluss, Abschirmungseffekte, Ausbildung höherer Coulomb-induzierter Korrelationen sowie Quasiteilchen wie beispielsweise Exzitonen [1, 3, 5–7]. Diese Effekte treten insbesondere zutage, wenn das Vielteilchensystem der Ladungsträger durch Einstrahlung externer elektromagnetischer Felder – Licht im optischen oder Terahertz(THz)-Bereich [13] – über die Licht-Materie Wechselwirkung [1, 3, 5] angeregt wird. Auch wenn Exzitonen in Halbleitermaterialien nur vergleichsweise kleine im THz-Bereich ($1\,\mathrm{THz} \mathrel{\widehat{=}} 4.1\,\mathrm{meV}$) liegende Bindungsenergien besitzen, haben sie doch große Auswirkungen auf deren durch Interbandübergänge bestimmte optische Eigenschaften [14–16](IV). Dies kann dazu führen, dass die grundlegenden Eigenschaften von optoelektronischen und photonischen Bauteilen signifikant modifiziert werden [17–19]. Die Wechselwirkungen zwischen Exzitonen können zudem zu vielfältigen neuartigen Phänomenen führen, wie Exzitonenkondensation [20] oder effizientem Transfer zwischen Quantenzuständen [21, 22]. Exzitonen selber können direkt durch THz-Spektroskopie [23, 24] zugänglich gemacht werden, um damit sowohl die Dynamik der Exzitonenbildung [25–27] als auch Übergänge zwischen Exzitonen zu detektieren [28–30]. Bei Anregung mit hinreichend starken THz-Feldern kann man mit deren Hilfe auch nichtlineare $1s$-$2p$-Übergänge hervorrufen [31–35], wozu auch exzitonische Rabi-Oszillationen (*Rabi flopping*) [36–40] gehören. Darüber hinaus kann man mithilfe einer resonanten Mikrokavität aus polaritonischen $1s$- und optisch dunklen $2p$-Zuständen ein sogenanntes Λ-System [41] erzeugen (s. auch Publ. (II)). Neben solchen Phänomenen können auch Effekte wie die Erzeugung von Seitenbanden höherer Ordnung [42] beobach-

tet werden. Schließlich ist die im Rahmen dieser Arbeit besonders wichtige Eigenschaft der Coulombwechselwirkung anzuführen, dass sie insbesondere im Zusammenwirken mit THz-Anregungen in der Lage ist, in exzitonischen Systemen über die gewöhnlichen optischen Dipolauswahlregeln für nichtwechselwirkende Systeme hinausgehende effektive Kopplungen und Übergänge zwischen Exzitonzuständen zu realisieren (III).

Da eine exakte Behandlung des durch die Coulombwechselwirkung bedingten Vielteilchenproblems zwar in Gestalt einer formal beliebig genauen Systematik prinzipiell möglich ist, diese Systematik aber im praktischen Fall nur bis zu einer endlichen Ordnung konsistent und mit realistischem Aufwand gelöst werden kann, bedarf es einer jeweils problemangepassten Approximationsstufe [1, 3, 5]. Somit ist eine effektive Behandlung der Coulomb-Streueffekte in der Vielteilchentheorie optisch angeregter Halbleiter notwendig, um die jeweils relevanten Vielteilcheneffekte in der Spektroskopie dieser Materialsysteme mit hinreichender Präzision aber angemessenem Aufwand zu beschreiben und zu erklären. Die Auswahl des Spektralbereichs des zur optischen Anregung verwendeten Lichts dient dazu, selektiv spezifische Vielteilchenzustände und die entsprechend relevanten Coulomb-Streueffekte in den Spektren zu analysieren. Während der sichtbare optische Spektralbereich mit Größenordnungen im eV-Bereich durch die Anregung von Zuständen im Bereich der Bandkante (Interbandanregungen) charakterisiert ist, liegt THz-Strahlung mit nur einigen meV im niederenergetischen nicht-sichtbaren Bereich und damit energetisch passend zu Übergängen innerhalb von Energiebändern (Intrabandübergänge) bzw. zwischen exzitonischen Niveaus [1–3]. Somit kann beispielsweise ein optischer Pump-Puls verwendet werden, um einen exzitonischen Zustand zu populieren, und ein nachfolgender THz-Puls, um Übergänge zwischen den so populierten exzitonischen Zuständen herbeizuführen. Die dabei auftretenden Vielteilcheneffekte können anhand der jeweiligen optischen und THz-Spektren betrachtet und analysiert werden (III).

Da die spektroskopisch als Verbreiterung in Erscheinung tretenden Vielteilchenstreueffekte von den Dichten der angeregten Ladungsträger und somit von der Anregung selber – nämlich von den anregenden Feldern – abhängig sind, spricht man auch von anregungsinduzierter Dephasierung (*Excitation-induced dephasing*, EID) [1–4, 43]. Die Untersuchung und geeignete effektive Modellierung der Coulombstreumechanismen und EID-bezogenen Effekte gehören zu den Hauptgegenständen dieser Arbeit. Im Mittelpunkt steht dabei die problemangepasste Entwicklung eines effektiven Streumodells, das die diffusive Natur der Coulombstreuung berücksichtigt und daher im Folgenden zumeist als diffusives Streumodell bezeichnet wird, das aber im Vergleich zur vollen Behandlung im Rahmen der Zweiten Born'schen Näherung eine wesentlich einfacher zu handhabende pragmatische Approximation darstellt [1, 8]. Auf Grundlage dieser Modellierungsansätze werden zahlreiche numerische Studien, die zum Teil auch ausführliche Experiment-Theorie-Vergleiche beinhalten, durchgeführt, um die Effekte im Einzelnen zu studieren und die Simulationsergebnisse auf eine experimentell verifizierte Basis zu stellen. Die wesentlichen Schwerpunkte liegen also nicht nur in der Herleitung neuer analytischer Zusammenhänge, sondern insbesondere auch in detaillierten numerischen Fallstudien zur effektiven Modellierung der genannten Vielteilcheneffekte in konkreten physikalischen Situationen, die häufig auf den zugrundeliegenden experimentellen Untersuchungen beruhen und mit diesen abgeglichen werden.

Gegliedert ist die nachfolgende Darstellung der Studienergebnisse in sechs weitere Kapitel: Zunächst erfolgt in Kapitel 2 die Entwicklung und Diskussion des in den Folgekapiteln ange-

wandten theoretischen Rahmenkonzeptes. Es umfasst am Anfang des Kapitels eine kompakte Einführung in die theoretischen Grundlagen unter Einbettung der zentralen theoretischen Ansätze in den allgemeineren Gesamtzusammenhang. Der Schwerpunkt des Kapitels liegt dann jedoch vielmehr in der darüber hinausgehenden Entwicklung einer jeweils systemangepassten mikroskopisch motivierten Streutheorie, deren analytische Zusammenhänge und konkrete Vorhersagen auch schon unter für die Folgekapitel wichtigen Gesichtspunkten diskutiert und ausgewertet werden.

Nach der Diskussion der analytischen Konzepte wird dann in Kapitel 3 der erste Themenkomplex der darauf aufbauenden numerischen Studien vorgestellt. Es geht dort um die effektive Modellierung der diffusiven Coulomb-Streuung zwischen Polarisationen im kohärenten Bereich, d.h. zeitlich kurz nach der Anregung durch einen optischen Pump-Puls. Vorgestellt werden Modellstudien mit diffusivem EID-Modell. Spektroskopisch werden diese Untersuchungen im Hinblick auf optische und polarisationsinduzierte THz-Anregungen im kohärenten Bereich durchgeführt. Die wesentliche Herausforderung liegt hierbei in der Betrachtung anregungsdichtenabhängiger Terahertzspektren auf der Grundlage optimierter Kalibrierungsverfahren für die Extrahierung möglichst gut geeigneter Streuparameter aus dem Abgleich mit den dichteabhängig simulierten optischen Referenzspektren der vollen mikroskopischen Rechnungen.

Die Ergebnisse dieser ersten Studien habe ich auf der DPG-Frühjahrstagung in Dresden (2011) im Rahmen eines Vortrags (i) präsentiert.

Nach diesen grundlegenden Studien hauptsächlich mit dem Ziel der Simulation polarisationsinduzierter Terahertzspektroskopie im kohärenten Regime, d.h. Terhertz-Abfrage unmittelbar nach der optischen Pump-Anregung, geht es in Kapitel 4 dann darum, die zuvor erzielten Erkenntnisse über den diffusiven Streuansatz sowie die Modellierung von THz-bezogenen Streueffekten nun auf THz-induzierte Exzitonenstreuung im inkohärenten Bereich auszuweiten [44]. Auf Basis dieser im Rahmen von Kapitel 2 vorbereiteten Modellierungskonzepte werden dazu gemessene zeitaufgelöste Photolumineszenzspektren aus der Gruppe von Junichiro Kono (Rice University Houston, USA) sowie aus der Gruppe von Sangam Chatterjee (Marburg) ausgewertet, simuliert und theoretisch erklärt. Hierbei ist die numerische Anwendung der analytischen Modellierungskonzepte in problemangepasster Form von entscheidender Bedeutung. Ein wesentliches Phänomen, das mithilfe der so vorgenommenen Verallgemeinerung des diffusiven Streuansatzes auf den inkohärenten Bereich modelliert werden kann, ist die durch THz-Anregung stimulierte diffusive Coulombstreuung zwischen inkohärenten Exzitonpopulationen. Die prinzipielle Idee zur Modellierung des Coulombstreumechanismus im Zusammenhang mit THz-Übergängen baut dabei auf Erkenntnissen aus Kap. 3 auf [8], erfordert aber weitreichende Modifikationen im Hinblick auf die deutlich veränderte physikalische Ausgangssituation bezüglich des Zusammenspiels von Coulomb- und THz-Effekten auf die Exzitonpopulationen, wie sie zuvor in Kapitel 2 entwickelt und vorgestellt wurden. Auf der Grundlage der Messdaten wird die sukzessive Ausarbeitung der numerischen Simulationsstudien vorgestellt, deren Ziel in der möglichst detaillierten Beschreibung der experimentell beobachteten Prozesse besteht. Die im Rahmen des Kapitels 4 vorgestellten Ergebnisse haben maßgeblich den Weg zur Publikation (III) inklusive zugehörigem *Supplemental Material* (SM) in *Phys. Rev. Lett.* geebnet, deren Theorieanteile in Kooparation mit Lukas Schneebeli (Marburg) entstanden.

Die gewonnenen Erkenntnisse werden dann in Kapitel 5 durch Hinzunahme eines externen Magnetfeldes verallgemeinert, indem theoretisch und auch experimentell gezeigt wird, wie dieses Feld zur Manipulation der THz-induzierten Exziton-Streuprozesse verwendet werden kann. Dieses Beispiel für gezielte Manipulation und Kontrolle von Vielteilchenzuständen eröffnet neue Perspektiven für das Verständnis und die gezielte Ausnutzung von Vielteilcheneffekten, auch im Hinblick auf zukünftig denkbare Anwendungen. Die entsprechenden Ergebnisse entstanden in Kooperation mit Lukas Schneebeli (Marburg) und Christoph Böttge (vormals Marburg) und werden in der gemeinsamen Publikation (IV) vorgestellt.

Den Bogen zu den in noch höherem Maße anwendungsorientierten Aspekten bei der Simulation von Halbleiterphänomenen spannt dann umso mehr das letzte in Kapitel 6 behandelte Themenfeld, bei dem es um die optoelektronischen Eigenschaften neuartiger Halbleitermaterialsysteme am konkreten Beispiel verdünnt bismuthaltiger Halbleiter geht. Die Manipulation der optoelektronischen Eigenschaften erfolgt hierbei dann nicht etwa wie noch bei den vorigen Studien über externe Felder, sondern durch die aus der Bismutbeimengung im Material selber hervorgerufenen Störstellen, die zu einer Modifikation der Bandstruktur führen und somit über die Variation des Bismutgehalts gezieltes Bandstrukturdesign ermöglichen, was wiederum die Durchstimmbarkeit der Emissionswellenlängen gewährleistet. Das macht solche Strukturen interessant für technologische Anwendungsmöglichkeiten in optoelektronischen Bauelementen [45–47]. Konkret untersucht werden in diesem Kapitel die Lumineszenzeigenschaften von verdünnt bismuthaltigen Halbleitermaterialien auf der Basis von Proben, die in der Gruppe von Kerstin Volz (Marburg) hergestellt und experimentell untersucht wurden. Die im Rahmen dieser Vergleichsstudie zwischen Theorie und Experiment entstandenen Ergebnisse sind als Publikation (V) zur Veröffentlichung angenommen.

Abschließend werden in Kapitel 7 die im Rahmen der gesamten Arbeit erzielten Ergebnisse zusammengefasst und die daraus gewonnenen Erkenntnisse reflektiert sowie Perspektiven für zukünftige Weiterentwicklungen aufgezeigt.

2. Theoretisches Rahmenkonzept und Modellentwicklung

Hauptgegenstand dieses Kapitels ist die Entwicklung eines systemangepassten Modellkonzepts sowie die Diskussion daraus folgender analytischer Resultate und Vorhersagen, auf deren Basis dann die praktische Umsetzung der numerischen Simulationsstudien in den Folgekapiteln aufbauen. Bis zur Vorstellung der zentralen analytischen Resultate werden zu Anfang des Kapitels jedoch in kompakter Weise die für das Verständnis benötigten Grundlagen des theoretischen Rahmenkonzeptes skizziert und somit in den Gesamtkontext der Theorie eingebettet.

Der Fokus richtet sich dann im Weiteren auf die Anwendung, Spezifikation und Neuarrangierung der theoretischen Zusammenhänge, indem speziell auf die untersuchten Modellsysteme zugeschnittene Modifikationen und gegebenenfalls Erweiterungen dieser Konzepte vorgenommen werden. Solche Erweiterungen, die vor dem Hintergrund der experimentell analysierten Gegebenheiten diskutiert werden, betreffen beispielsweise das Zusammenspiel von exzitonischen Korrelationseffekten (III) und Anregung mit äußeren Feldern (IV). Weitere Details zu vielen in diesem Kapitel eingeführten zentralen Konzepten werden auch im *Supplemental Material* (SM) von Publikation (III) diskutiert, zu der zahlreiche im Vorfeld dieser Arbeit entstandene Erkenntnisse beigetragen haben.

Für den Großteil der vorgestellten Studien wird als grundlegendes Modellsystem ein Galliumarsenid(GaAs)-Quantenfilm betrachtet, der mit Licht im optischen oder THz-Bereich des elektromagnetischen Spektrums angeregt wird [1, 3, 5]. Über die Licht-Materie-Wechselwirkung werden die Ladungsträger so, je nach Frequenz des eingestrahlten Lichts, in freie höherenergetische Zustände in der Bandstruktur des Halbleiters angehoben, sodass sie kinetische Energie gewinnen [1, 3, 5]. Die Bewegungen der Ladungsträger in diesem Vielteilchensystem sind jedoch, wie schon einleitend erwähnt, durch die Coulombwechselwirkung und daraus resultierende Streuprozesse dynamisch untereinander gekoppelt, wodurch sich letztendlich eine unendliche Hierarchie aus gekoppelten Bewegungsgleichungen ergibt [1, 3, 5] und Effekte im Zusammenhang mit korrelationsbedingten Quasiteilchen wie Exzitonen auftreten [1, 3, 5–7] – was im Detail im Laufe des Kapitels näher erläutert wird. Die effektive und dabei gleichzeitig dennoch hinreichend durch mikroskopisches Verständnis motivierte Behandlung der in den jeweils analysierten Experimenten relevanten exzitonischen Korrelationseffekte ist dabei ein zentrales Anliegen dieser Arbeit.

2.1. Bewegungsgleichungsansatz

Vor der Diskussion der eigentlich interessanten Konzepte erfolgt also, wie angekündigt, die kompakte Einführung in die Grundlagen. Ausgangspunkt des verwendeten Bewegungsgleichungsansatzes ist der Hamiltonian des Gesamtsystems aus Anregung mit elektromagnetischen Feldern und dem darauf reagierenden Vielteilchensystem der Ladungsträger im Kristallgitter [1, 5]

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_\mathrm{C} + \hat{H}_\mathrm{D} + \hat{H}_\mathrm{P} \,. \tag{2.1}$$

Dabei enthält $\hat{H}_0$ den nicht-wechselwirkenden Anteil, $\hat{H}_\mathrm{C}$ die Coulombwechselwirkung, $\hat{H}_\mathrm{D} = \hat{H}_\mathrm{opt} + \hat{H}_\mathrm{THz}$ die Licht-Materie-Wechselwirkung (auch Dipolkopplung genannt) mit – im allgemeinen Fall – optischem (Interband-) Anteil H_opt und THz- (Intraband-) Beitrag H_THz. Schließlich ist mit H_P noch die Phononwechselwirkung zu nennen, die potentiell Effekte des Kristallgitters auf die Ladungsträgerdynamik berücksichtigt, aber in unseren Betrachtungen höchstens pauschal als Hintergrundeffekt behandelt wird. Aufgrund der besonderen Relevanz für die weiteren Betrachtungen werden an dieser Stelle $\hat{H}_0$, $\hat{H}_\mathrm{C}$, $\hat{H}_\mathrm{opt}$ und $\hat{H}_\mathrm{THz}$ explizit eingeführt, während für darüber hinausgehende Details auf die Literatur [1, 3, 5] verwiesen wird. Die relevanten Terme aus Gl. (2.1) lauten somit explizit [1, 5]

$$\begin{aligned}
\hat{H}_0 &= \sum_{\lambda,\mathbf{k}} \varepsilon^\lambda_\mathbf{k}\, \hat{n}^\lambda_\mathbf{k} \,, \\
\hat{H}_\mathrm{C} &= \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\lambda'} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q}\neq\mathbf{0}} V_\mathbf{q}\, \hat{C}^{\lambda,\lambda'}_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q}} \,, \\
\hat{H}_\mathrm{opt} &= \sum_{\lambda,\lambda'} \sum_{\mathbf{k}} \left[-\boldsymbol{\pi}^{\lambda,\lambda'}_\mathbf{k} \cdot \mathbf{A}_\mathrm{opt} \right] \hat{P}^{\lambda,\lambda'}_\mathbf{k} \,, \\
\hat{H}_\mathrm{THz} &= \sum_{\lambda,\mathbf{k}} \left[-\mathbf{j}_{\lambda,\mathbf{k}} \cdot \mathbf{A}_\mathrm{THz} + \Omega_\mathrm{pond} \right] \hat{n}^\lambda_\mathbf{k} \,,
\end{aligned} \tag{2.2}$$

mit den Einteilchenoperatoren [1]

$$\hat{P}^{\lambda,\lambda'}_\mathbf{k} \equiv a^\dagger_{\lambda,\mathbf{k}} a_{\lambda',\mathbf{k}} \quad \text{und} \quad \hat{n}^\lambda_\mathbf{k} \equiv \hat{P}^{\lambda,\lambda}_\mathbf{k} \equiv a^\dagger_{\lambda,\mathbf{k}} a_{\lambda,\mathbf{k}} \,, \tag{2.3}$$

die jeweils eine Interbandpolarisation zwischen den Bändern λ und λ' bzw. bei identischen Indizes eine Besetzungszahldichte beschreiben, sowie der Zweiteilchenoperatorgröße

$$\hat{C}^{\lambda,\lambda'}_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q}} \equiv a^\dagger_{\lambda,\mathbf{k}+\mathbf{q}} a^\dagger_{\lambda',\mathbf{k}'-\mathbf{q}} a_{\lambda',\mathbf{k}'} a_{\lambda,\mathbf{k}} \,. \tag{2.4}$$

Damit enthält also der nicht wechselwirkende Anteil H_0 die kinetische Energie $\varepsilon^\lambda_\mathbf{k}$ bezogen auf den Zustand eines Elektrons mit Impuls $\hbar\mathbf{k}$ in Band λ, der mit dem in Gl. (2.3) definierten Besetzungszahloperator $\hat{n}^\lambda_\mathbf{k}$ gewichtet wird. Der fermionische Erzeugungsoperator (bzw. Vernichtungsoperator) $a^\dagger_{\lambda,\mathbf{k}}$ (bzw. $a_{\lambda,\mathbf{k}}$) erzeugt (bzw. vernichtet) das Elektron im jeweiligen Zustand, der wie erwähnt im Wesentlichen gegeben ist durch Bandindex und Impuls oder entsprechenden Wellenvektor, also der Kombination $(\lambda, \mathbf{k})$.

Die Coulombwechselwirkung $\hat{H}_\mathrm{C}$ ist durch das Coulombmatrixelement $V_\mathbf{q}$ bestimmt und erhält durch die Operatorkombination $\hat{C}^{\lambda,\lambda'}_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q}}$ aus zwei Erzeugern und zwei Vernichtern ihren Charakter als Zweiteilchenwechselwirkung.

Die Licht-Materie-Wechselwirkung $\hat{H}_{\mathrm{opt}}$ beschreibt die Ankopplung der durch den mikroskopischen Interband-Polarisationsoperator $\hat{P}_{\mathbf{k}}^{\lambda,\lambda'}$ beschriebenen Ladungsträgerdynamik an das optische Lichtfeld $\mathbf{A}_{\mathrm{opt}}$. Diese optische Ankopplung wird mit dem Kopplungsmatrixelement $\boldsymbol{\pi}_{\mathbf{k}}^{\lambda,\lambda'} = -\frac{|e|}{m_0}\mathbf{p}_{\lambda,\lambda'}(\mathbf{k})$ gewichtet, wobei $\mathbf{p}_{\lambda,\lambda'}(\mathbf{k}) = \langle\lambda,\mathbf{k}|\hat{\mathbf{p}}|\lambda',\mathbf{k}\rangle$ das Interband-Impulsmatrixelement ist [48]. Der THz-Beitrag $\hat{H}_{\mathrm{THz}}$ [2, 13] enthält das zeitabhängige THz-Feld, das durch sein Vektorpotential $\mathbf{A}_{\mathrm{THz}} \equiv \mathbf{A}_{\mathrm{THz}}(t)$ am Ort des Quantenfilms (*quantum well*, QW) gegeben ist, sowie das Strommatrixelement $\mathbf{j}_{\lambda,\mathbf{k}} = -|e|\hbar\mathbf{k}/m_\lambda$, das in der Nähe des Γ-Punkts mithilfe der effektiven Masse m_λ formuliert werden kann. Der Vollständigkeit der Darstellung halber ist auch der sogenannte ponderomotive Beitrag $\Omega_{\mathrm{pond}} \equiv \frac{|e|^2}{2m_0}\mathbf{A}_{\mathrm{THz}}^2$ aufgeführt, der proportional zu $\mathbf{A}_{\mathrm{THz}}^2$ ist und die freie Elektronenmasse m_0 enthält. Für die weiteren Betrachtungen wird dieser ponderomotive Term jedoch keine Rolle spielen, da er keine THz-Übergänge hervorrufen kann und somit auch nicht zur THz-Absorption beiträgt, sondern stattdessen nur die Übergangsenergien moduliert [34]. Der gesamte THz-Beitrag $\hat{H}_{\mathrm{THz}}$ koppelt das THz-Feld $\mathbf{A}_{\mathrm{THz}}$ an die durch $\hat{n}_{\mathbf{k}}^{\lambda}$ gegebene Besetzungszahldichte im Zustand $(\lambda,\mathbf{k})$ an, wodurch deutlich wird, dass es sich im Unterschied zur optischen Interbandkopplung hier um ein Intrabandphänomen zwischen Zuständen handelt, die zum gleichen Band gehören und somit energetisch näher benachbart sind als die Zustände, die an Anregungen im optischen Frequenzbereich ankoppeln.

Die mithilfe der fermionischen Erzeuger und Vernichter formulierte Ladungsträgerdynamik wird also wie anhand von Gl. (2.2) verdeutlicht in zweiter Quantisierung [1, 5, 49–52] behandelt, während das Lichtfeld (wahlweise optisch oder THz) semiklassisch approximiert wird, da quantenoptische bzw. quantenelektrodynamische Effekte für die zu simulierenden Systeme aufgrund der experimentellen Anregungsbedingungen [Publ. (III),(IV)] vernachlässigt werden können [1].

Ausgehend vom Hamiltonian für das Gesamtsystem, Gl. (2.1), basiert der im Folgenden verwendete Bewegungsgleichungsansatz auf der Heisenberg'schen Bewegungsgleichung, die für einen allgemeinen Operator $\hat{O}$ gegeben ist durch [1, 3]:

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle\hat{O}\rangle = \langle[\hat{O},H]_-\rangle\,. \tag{2.5}$$

Mit diesem Ansatz müssen alle relevanten implizit in Gl. (2.1) bzw. (2.2) enthaltenen Operatorbeiträge bzw. deren Erwartungswerte systematisch unter Verwendung der fermionischen (Anti-)Kommutatorrelationen [1,3,5] ausgewertet werden, um resultierend die gekoppelte Dynamik des Vielteilchensystems zu erhalten.

Wichtige elementare Größen sind hierbei Einteilchenerwartungswerte (*Singlets*) der Form $\langle\hat{P}_{\mathbf{k}}^{\lambda,\lambda'}\rangle = P_{\mathbf{k}}^{\lambda,\lambda'} = \langle a_{\lambda,\mathbf{k}}^{\dagger}a_{\lambda',\mathbf{k}}\rangle$. Für verschiedene Bandindizes $\lambda \neq \lambda'$ entspricht diese Größe einer mikroskopischen Interbandpolarisation [1] und damit einer Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Bändern λ' und λ, hingegen für den Spezialfall gleicher Indizes $\lambda = \lambda'$ einer mikroskopischen Ladungsträger- Besetzungswahrscheinlichkeit $\langle\hat{n}_{\mathbf{k}}^{\lambda}\rangle \equiv n_{\mathbf{k}}^{\lambda}$ für das Band λ.

Aus der Struktur des Coulombbeitrags H_{C} in Gl. (2.1) bzw. (2.2) ergibt sich bei Auswertung der gekoppelten Ladungsträgerdynamik nach Gl. (2.5), dass jeweils N-Teilchen-Erwartungswerte an $(N+1)$-Teilchengrößen koppeln, sodass sich ein unendliches Hierarchieproblem [1, 3, 5] gekoppelter Bewegungsgleichungen ergibt.

Da die meisten Betrachtungen dieser Arbeit – abgesehen von Kap. 6 – mit der Zweibandnäherung [1, 5] auskommen, wird die Notation ab hier entsprechend vereinfacht. Die Indizes λ, λ' verweisen also jeweils nur noch wahlweise auf das Valenzband v oder das Leitungsband (engl.: *conduction band*) c, bzw. alternativ im Elektron-Loch-Bild [1,5] auf e oder h (*hole*). Im Elektron-Loch-Bild lassen sich die fermionischen Operatoren damit durch die Kurznotation $e_{\mathbf{k}} = a_{c,\mathbf{k}}$ and $h^{\dagger}_{\mathbf{k}} = a_{v,\mathbf{k}}$ darstellen.

Damit lässt sich die mikroskopische Interbandpolarisation abkürzen als $P_{\mathbf{k}} \equiv P^{v,c}_{\mathbf{k}}$, und die Ladungsträgerbesetzungen als $f^{e}_{\mathbf{k}} \equiv n^{c}_{\mathbf{k}} = P^{c,c}_{\mathbf{k}}$ für Elektronen im Leitungsband sowie $f^{h}_{\mathbf{k}} \equiv 1 - n^{v}_{\mathbf{k}} = 1 - P^{v,v}_{\mathbf{k}}$ für Löcher im Valenzband.

Somit ergeben sich für die gekoppelte Dynamik der Singlet-Erwartungswerte von Interbandpolarisation $P_{\mathbf{k}}$ und Elektron(Loch)-Dichte $f^{\mathrm{e(h)}}_{\mathbf{k}}$ die bekannten Halbleiter-Bloch-Gleichungen [1, 3, 5, 53], von denen an dieser Stelle aufgrund ihrer vorrangigen Relevanz für die weitere Darstellung nur die Polarisationsgleichung explizit ausgeführt werden soll [1]:

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}P_{\mathbf{k}} = \tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}P_{\mathbf{k}} - [1 - f^{\mathrm{e}}_{\mathbf{k}} - f^{\mathrm{h}}_{\mathbf{k}}]\Omega_{\mathbf{k}} + \Gamma^{v,c}_{\mathbf{k}} + \Gamma^{\mathrm{QED}}_{v,c;\mathbf{k}} \,. \tag{2.6}$$

Dabei ist $\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}$ die renormierte kinetische Energie eines Elektron-Loch-Paares mit Impuls $\hbar\mathbf{k}$ [1], und $\Omega_{\mathbf{k}} = [d_{cv}E(t) + \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}P_{\mathbf{k}'}]$ ist die renormierte Rabi-Energie [1] mit der darin enthaltenen Ankopplung an das optische Feld $E(t)$ über das Dipolmatrixelement d_{cv}, wobei in die Renormierung jeweils das bereits eingeführte Coulombmatrixelement $V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}$ eingeht. Die Terme $\Gamma^{v,c}_{\mathbf{k}}$ und $\Gamma^{\mathrm{QED}}_{v,c;\mathbf{k}}$ koppeln die Singlet-Dynamik von $P_{\mathbf{k}}$ im Sinne des bereits angesprochenen Hierarchieproblems an die nächsthöhere Ordnung von Korrelationen an, enthalten also *Doublet*(Zweiteilchen)-Beiträge. Diese Doublets bestehen zum einen aus Beiträgen von Coulombwechselwirkung und Ladungsträger-Phonon-Kopplung, die in $\Gamma^{v,c}_{\mathbf{k}}$ enthalten sind, sowie aus quantenoptischen Korrelationen im Rahmen der Quantenelektrodynamik (QED), die in $\Gamma^{\mathrm{QED}}_{v,c;\mathbf{k}}$ enthalten sind. Diese quantenoptischen Doubletbeiträge umfassen photonassistierte Korrelationen, die mit Effekten wie z.B. spontaner Rekombination zusammenhängen [1]. Da derartige Effekte für klassiche optische Anregungsexperimente keine entscheidende Rolle spielen, werden die $\Gamma^{\mathrm{QED}}_{v,c;\mathbf{k}}$-Terme in den nachfolgenden Betrachtungen zunächst vernachlässigt. Stattdessen steht vielmehr die Behandlung des Doubletterms $\Gamma^{v,c}_{\mathbf{k}}$ im Mittelpunkt, der auf mikroskopischer Ebene Kopplungsmechanismen im Hinblick auf Coulomb- und Phononkorrelationen beschreibt, die Effekte wie Dephasierung, Energierenormierungen und Abschirmung sowie Relaxationsprozesse von Ladungsträgerbesetzungen in Richtung (quasi-)stationärer Zustände bewirken [1]. Darüber hinaus führen Coulombwechselwirkung und daraus resultierende Doubleteffekte schließlich auf den wichtigen Begriff des Exzitons [7, 16, 54–56], dem in dieser Arbeit eine zentrale Rolle zukommt. Dabei sei schon einmal an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass sauber unterschieden werden muss zwischen kohärenten und inkohärenten Exzitonen [1,3,6,7]. Kohärente Exzitonen sind noch im Zusammenhang mit $P_{\mathbf{k}}$ im Sinne von Singlet-Interbandübergangswahrscheinlichkeiten unter Coulombeinfluss zu verstehen. Hingegen können inkohärente Exzitonen als wirklich gebundene Elektron-Loch-Paare beschrieben werden und repräsentieren im Sinne von Doublet-Korrelationen damit echte Zweiteilchengrößen, sodass sie im Rahmen des Hierarchieproblems eine Ordnung höher anzusiedeln sind. Man beachte in diesem Kontext auch die generelle Einteilung der Zeitskala der Anregungsdynamik in den polarisationsdominierten *kohärenten* Be-

reich unmittelbar nach der optischen Anregung und in den späteren korrelationsdominierten *inkohärenten* Bereich. Da die diesbezügliche Diskussion, die naheliegenderweise auch im Zusammenhang mit der entsprechenden Kategorisierung der exzitonischen Effekte steht, in voller Allgemeinheit den sinnvollen Rahmen der Darstellung sprengen würde, sei auf die entsprechende Literatur [1, 3, 7] verwiesen. Die für die konkreten Studien benötigten speziellen Aspekte in dieser Hinsicht werden dann im Detail anhand der später vorgestellten Ergebnisse vertieft.

2.2. Exzitonbasis

Für die weiteren Betrachtungen ist es sinnvoll, in die Exzitonbasis [1, 3] zu wechseln, die nichtsdestotrotz zumindest auf mathematischer Ebene eine Wesensverwandtschaft zwischen kohärenten und inkohärenten Exzitonen aufzeigt und somit beide Konzepte auf formaler Ebene verbindet, was immerhin den Sammelbegriff Exziton rechtfertigt. Dabei wird zunächst die Standardexzitonbasis [1, 3, 5] betrachtet. Danach wird jedoch eine problemangepasste Verallgemeinerung dieses Konzepts vorgenommen, sodass dort der Übergang von den grundlegenden zu den weiterentwickelten Konzepten erfolgt.

2.2.1. Standardbasis ohne Dephasierung

Die Exzitonbasis ergibt sich durch Betrachtung des Eigenwertproblems, das durch die homogene Lösung der Polarisationsgleichung (2.6) gegeben und als Wannier-Gleichung [1, 3, 5]

$$\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}\phi_{\lambda}^{\mathrm{R}}(\mathbf{k}) - [1 - f_{\mathbf{k}}^{\mathrm{e}} - f_{\mathbf{k}}^{\mathrm{h}}] \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}\phi_{\lambda}^{\mathrm{R}}(\mathbf{k}) = \epsilon_{\lambda}\phi_{\lambda}^{\mathrm{R}}(\mathbf{k}) \tag{2.7}$$

bekannt ist. Dabei enthält $\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}$ wie in Gl. (2.6) die renormierte kinetische Energie eines Elektron-Loch-Paares, $\phi_{\lambda}^{\mathrm{R}}(\mathbf{k})$ und ϵ_{λ} bezeichnen die Eigenfunktionen und Eigenwerte, $f_{\mathbf{k}}^{\mathrm{e(h)}}$ sind die Quasigleichgewichtsdichteverteilungen des Elektron-Loch-Plasmas [1], und $V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}$ ist – wie in Gl. (2.6) – das Coulombmatrixelement.

Die Eigenzustände $\phi_{\lambda}^{\mathrm{R}}(\mathbf{k})$ bilden – entsprechend normiert – ein vollständiges Orthonormalsystem [1, 3], sodass die Orthonormalitätsrelation

$$\sum_{\mathbf{k}} [\phi_{\lambda'}^{\mathrm{L}}(\mathbf{k})]^{\star} \phi_{\lambda}^{\mathrm{R}}(\mathbf{k}) = \delta_{\lambda,\lambda'} \tag{2.8}$$

sowie die Vollständigkeitsrelation $\sum_{\lambda} \phi_{\lambda}^{\mathrm{L}}(\mathbf{k})\phi_{\lambda}^{\mathrm{R}}(\mathbf{k}') = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ erfüllt ist. Die mikroskopische Polarisation $P_{\mathbf{k}}$ lässt sich so mithilfe der Transformation [1, 3]

$$P_{\mathbf{k}} = \sum_{\lambda} p_{\lambda}\phi_{\lambda}^{\mathrm{R}}(\mathbf{k}) \tag{2.9}$$

in die exzitonischen Eigenzustände ϕ_{λ} entwickeln. Die Wellenfunktionen des entsprechenden linkshändigen Eigenwertproblems, $\phi_{\lambda}^{\mathrm{L}}(\mathbf{k})$, hängen gemäß [1, 3]

$$\phi_{\lambda}^{\mathrm{L}}(\mathbf{k}) = \frac{\phi_{\lambda}^{\mathrm{R}}(\mathbf{k})}{1 - f_{\mathbf{k}}^{\mathrm{e}} - f_{\mathbf{k}}^{\mathrm{h}}} \tag{2.10}$$

mit denen des korrespondierenden rechtshändigen Problems aus Gl. (2.7), $\phi^{\mathrm{R}}_{\lambda}(\mathbf{k})$, zusammen. Das Eigenwertproblem aus Gl. (2.7) ist reellwertig und man kann die Lösungen entsprechend als reellwertig im $\mathbf{k}$-Raum wählen [1, 3].

2.2.2. Verallgemeinerung mit Dephasierung

Für viele Problemstellungen ist es noch besser, das durch den $\mathbf{k}$-abhängigen Doublet-Korrelationsterm

$$\Gamma^{v,c}_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}'} \gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} P_{\mathbf{k}'} = \sum_{\lambda} p_{\lambda} \sum_{\mathbf{k}'} \gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \phi^{\mathrm{R}}_{\lambda}(\mathbf{k}) = \sum_{\lambda} p_{\lambda} \Gamma_{\lambda}(\mathbf{k}) \tag{2.11}$$

beschriebene Coulomb-Streuproblem mit in das gesamte Eigenwertproblem einzuschließen [57] – ein Vorgehen, das über das Standardkonzept der Exzitonbasis hinausgehend Vielteilcheneffekte mathematisch elegant impliziert. Dabei wurde $\Gamma^{v,c}$ als Ergebnis einer Matrixmultiplikation dargestellt, bei der die durch das Kopplungselement $\gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ gegebene Streumatrix Polarisationen verschiedener Zustände im $\mathbf{k}$-Raum miteinander koppelt und somit effektiv als Streuoperator wirkt. Damit lässt sich durch Erweiterung von Gl. (2.7) die verallgemeinerte Wanniergeichung

$$\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}} \phi^{\mathrm{R}}_{\lambda}(\mathbf{k}) - (1 - f^{\mathrm{e}}_{\mathbf{k}} - f^{\mathrm{h}}_{\mathbf{k}}) \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} \phi^{\mathrm{R}}_{\lambda}(\mathbf{k}') + \underbrace{\sum_{\mathbf{k}'} \gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \phi^{\mathrm{R}}_{\lambda}(\mathbf{k}')}_{=\Gamma_{\lambda}(\mathbf{k})} = \epsilon_{\lambda} \phi^{\mathrm{R}}_{\lambda}(\mathbf{k}) \tag{2.12}$$

aufstellen [57], wo also Gl. (2.7) um das Eigenwertproblem des Streuterms $\Gamma_{\lambda}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{k}'} \gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \phi^{\mathrm{R}}_{\lambda}(\mathbf{k}')$ aus Gl. (2.11) erweitert wurde. Das Eigenwertproblem ist aufgrund des nun hinzugenommenen komplexen Streumatrixelements $\gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$, das jeweils die Coulombstreuung zwischen den Zuständen $\mathbf{k}$ und $\mathbf{k}'$ beschreibt, nun komplexwertig. Es liefert also i.A. entsprechend komplexwertige Eigenfunktionen $\phi^{\mathrm{R}}_{\lambda}(\mathbf{k})$ und Eigenwerte

$$\epsilon_{\lambda} = \epsilon'_{\lambda} + \mathrm{i}\epsilon''_{\lambda} \,, \tag{2.13}$$

mit Realteil ϵ'_{λ} und Imaginärteil ϵ''_{λ}, wobei schon in anschaulicher Weise durch die Tatsache, dass der Imaginärteil durch die Einbeziehung des Streuproblems hinzugekommen ist, klar wird, dass er eine wesentliche Rolle bei der Beschreibung von Streu- und Dephasierungseffekten spielt, wie im Verlauf der weiteren Darstellungen noch im Detail klar werden wird.

Nun gilt der Zusammenhang aus Gl. (2.10) nicht mehr, und man muss auch das entsprechende linkshändige Problem explizit lösen sowie die Komplexwertigkeit der Wellenfunktionen beachten. Man muss also im Folgenden sowohl sauber zwischen links- und rechtshändigen Wellenfunktionen unterscheiden als auch bei entsprechenden Relationen komplex konjugierte Größen explizit kennzeichnen.

Das durch Gl. (2.12) gegebene verallgemeinerte Eigenwertproblem lässt sich also in der Form

$$\sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \phi^{\mathrm{R}}_{\lambda}(\mathbf{k}') = \epsilon_{\lambda} \phi^{\mathrm{R}}_{\lambda}(\mathbf{k}) \tag{2.14}$$

in Matrixgestalt formulieren, mit dem Matrixelement

$$W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = \underbrace{\epsilon_{\mathbf{k}} \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} - (1 - f^{\mathrm{e}}_{\mathbf{k}} - f^{\mathrm{h}}_{\mathbf{k}}) V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}}_{\equiv E_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}} + \gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \,. \tag{2.15}$$

Für ein rein imaginäres Streumatrixelement der Form $\gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \equiv \mathrm{i}\tilde{\gamma}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ mit reellem $\tilde{\gamma}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ lässt sich das Eigenwertproblem dann durch die Matrix

$$W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = E_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} + \mathrm{i}\tilde{\gamma}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \tag{2.16}$$

beschreiben, mit rein reellen Matrixelementen $E_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ und $\tilde{\gamma}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$. Es gilt also mit Zerlegung nach Gl. (2.13) die Eigenwertgleichung

$$\sum_{\mathbf{k}'} (E_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} + \mathrm{i}\tilde{\gamma}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}) \phi_\lambda^{\mathrm{R}}(\mathbf{k}') = (\epsilon_\lambda' + \mathrm{i}\epsilon_\lambda'') \phi_\lambda^{\mathrm{R}}(\mathbf{k}) \ . \tag{2.17}$$

Unter der Voraussetzung, dass die beiden durch $E_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ und $\gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ gegebenen Matrizen, aus denen sich die gesamte verallgemeinerte Wannier-Matrix (2.16), vertauschen, lässt sich direkt die Existenz eines gemeinsamen Satzes an Eigenfunktionen $\phi_\lambda^{\mathrm{R}}(\mathbf{k})$ folgern. Diese Existenz von gemeinsamen Eigenfunktionen für das gesamte verallgemeinerte Wannierproblem ist natürlich formale Voraussetzung für ein solches Vorgehen, bei dem alle in Gl. (2.6) auftretenden Coulombeffekte inklusive Streuung mit in das exzitonische Eigenwertproblem integriert werden. Bei Einführung eines konkreten Streumodells für $\gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ wird die Frage der Vertauschbarkeit wieder aufgegriffen werden.

Um eine bessere Vorstellung vom Einfluss der Streumatrix $\tilde{\gamma}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ zu bekommen, betrachten wir zunächst beide Teilprobleme – also gewöhnliches Wannier-Eigenwertproblem und Streuungseigenwertproblem – getrennt, was für nicht zu starke Kopplung der beiden Teilprobleme eine realistische Annahme ist, und finden

$$\sum_{\mathbf{k}'} E_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \phi_\lambda^{\mathrm{R}}(\mathbf{k}') \Big|_{\text{Wannier}} = \epsilon_\lambda' \phi_\lambda^{\mathrm{R}}(\mathbf{k}) \big|_{\text{Wannier}} \ , \tag{2.18}$$

sowie

$$\sum_{\mathbf{k}'} \tilde{\gamma}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \phi_\lambda^{\mathrm{R}}(\mathbf{k}') \Big|_{\text{Streuung}} = \epsilon_\lambda'' \phi_\lambda^{\mathrm{R}}(\mathbf{k}) \big|_{\text{Streuung}} \ . \tag{2.19}$$

Multiplikation mit $[\phi_{\lambda'}^{\mathrm{L}}(\mathbf{k})]^\star$, Summation über $\mathbf{k}$ sowie Ausnutzung der Orthonormalitätsrelation liefert

$$\gamma_{\lambda,\lambda} \equiv \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} [\phi_\lambda^{\mathrm{L}}(\mathbf{k})]^\star \gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \phi_\lambda^{\mathrm{R}}(\mathbf{k}') = \epsilon_\lambda'' \ . \tag{2.20}$$

Somit sind die Imaginärteile der Energieeigenwerte jeweils direkt mit der Exzitonbasisdarstellung des Streumatrixelements und damit mit der exzitonresonanzabhängigen Dephasierung (spektrale Verbreiterung) verknüpft.

2.2.3. Spezifikation für Terahertz-Übergänge

Zur Beschreibung von THz-Übergängen in einer Exzitonbasisdarstellung – insbesondere in der verallgemeinerten Form, wo der Streuterm auftritt – ist es sinnvoll, Spezialfälle der Wanniergleichung für s- und p-artige Zustände [58, 59] zu verwenden. Dabei erleichtert die Separation von Wellenfunktionen sowie Coulomb- und Streumatrixelementen in jeweils Produkte

aus einem radialen (nur vom Betrag $|\mathbf{k}|$ abhängigen) und einem richtungsabhängigen (nur vom Orientierungswinkel $\phi_{\mathbf{k}}$ in der Quantenfilmebene abhängigen) Beitrag. Dadurch lassen sich sowohl für den *s*- als auch für den *p*-artigen Fall letztendlich wieder effektiv rein radiale Wanniergleichungen formulieren, was die numerische Auswertung beträchtlich vereinfacht und die Effizienz der Simulationen steigert. Die maßgeblich auf der Grundlage meiner Vorarbeiten in Kooperation mit Christoph Böttge (vormals Marburg) erarbeiteten diesbezüglichen analytischen Zusammenhänge sind im Detail in [59], insbesondere im dortigen Anhang (A.2,B,C), dokumentiert und in die Ausarbeitung der Publikationen (III) und (IV) eingeflossen.

2.2.4. Polarisationsdynamik in Exzitonbasisdarstellungen

Um die Charakteristika der beiden vorgestellten Exzitonbasisdarstellungen – also der Standardbasis und der verallgemeinerten Basis – insbesondere im Hinblick auf die jeweils damit verbundene Behandlung der Korrelationen zu diskutieren, werden die jeweiligen Exzitonbasistransformationen auf die Polarisationsdynamik angewendet und die Resultate verglichen. Wendet man die Entwicklung (2.9) der Polarisation in Exzitonbasiszustände auf die Polarisationsdynamik (2.6) an, ergibt sich

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\sum_{\lambda} p_\lambda \phi_\lambda^{\mathrm{R}}(\mathbf{k}) = \sum_{\lambda} p_\lambda \underbrace{\left[\underbrace{\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}\phi_\lambda^{\mathrm{R}}(\mathbf{k}) - (1-f_{\mathbf{k}}^{\mathrm{e}}-f_{\mathbf{k}}^{\mathrm{h}})\sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}\phi_\lambda^{\mathrm{R}}(\mathbf{k}')}_{(\star)} + \sum_{\mathbf{k}'}\gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}\phi_\lambda^{\mathrm{R}}(\mathbf{k}')\right]}_{(\star\star)}$$
$$-(1-f_{\mathbf{k}}^{\mathrm{e}}-f_{\mathbf{k}}^{\mathrm{h}})d_{\mathrm{cv}}E(t)\,. \tag{2.21}$$

Nun gibt es, wie durch die Kennzeichnung mit ($\star$) bzw. ($\star\star$) angedeutet, zwei Möglichkeiten, Gl. (2.21) weiter zu behandeln, je nachdem welche Exzitonbasis angewendet wird.

Verallgemeinerte Basis

Auswertung des Ausdrucks ($\star\star$) in Gl. (2.21) nach der verallgemeinerten Wanniergleichung (2.12), Multiplikation auf beiden Seiten von Gl. (2.21) mit $[\phi_\lambda^{\mathrm{L}}(\mathbf{k})]^\star$ sowie Summation über alle $\mathbf{k}$ und Ausnutzung der Orthonormalitätsrelation (2.8) liefert schließlich

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}p_\lambda = \epsilon_\lambda p_\lambda - d_{\mathrm{cv}}E(t)F_\lambda\sqrt{S}\,, \tag{2.22}$$

mit

$$F_\lambda \equiv \frac{1}{\sqrt{S}}\sum_{\mathbf{k}}(1-f_{\mathbf{k}}^{\mathrm{e}}-f_{\mathbf{k}}^{\mathrm{h}})[\phi_{\lambda'}^{\mathrm{L}}(\mathbf{k})]^\star\,. \tag{2.23}$$

Fouriertransformation von Gl. (2.22) sowie Übergang zur makroskopischen Polarisation gemäß $P = \frac{d_{\mathrm{cv}}}{S}\sum_{\mathbf{k}} P_{\mathbf{k}}$ führt schließlich auf die verallgemeinerte Elliott-Formel für die lineare optische

Suzeptibilität

$$\chi(\omega) = \frac{P(\omega)}{\epsilon_0 E(\omega)} = \frac{|d_{cv}|^2}{\epsilon_0} \sum_\lambda \frac{F_\lambda \phi_\lambda^R(r=0)}{\epsilon_\lambda - \hbar\omega} = \frac{|d_{cv}|^2}{\epsilon_0} \sum_\lambda \frac{F_\lambda \phi_\lambda^R(r=0)}{\epsilon'_\lambda + i\epsilon''_\lambda - \hbar\omega}$$
$$= \frac{|d_{cv}|^2}{\epsilon_0} \sum_\lambda \frac{F_\lambda \phi_\lambda^R(r=0)}{\epsilon'_\lambda - \hbar\omega - i\gamma_\lambda}\,, \tag{2.24}$$

mit $\epsilon''_\lambda \equiv -i\gamma_\lambda$ und $F_\lambda \equiv \frac{1}{\sqrt{S}} \sum_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}}^e - f_{\mathbf{k}}^h)[\phi_{\lambda'}^L(\mathbf{k})]^\star$ wie schon in Gl. (2.23) eingeführt. Es tritt also explizit im Nenner eine von der Exzitonquantenzahl λ abhängige spektrale Verbreiterung γ_λ auf, die aus dem Imaginärteil des Eigenwertproblems resultiert und somit die im Zusammenhang mit Gl. (2.19) und (2.20) angeschnittenen Überlegungen insbesondere hinsichtlich der spektroskopischen Auswirkungen der Dephasierungseffekte illustriert.

Für den einfachen Fall konstanter Dephasierung mit $\gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = -i\gamma_{\text{const}}\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ vereinfacht sich Gl. (2.24) direkt zur gewöhnlichen Elliottformel [1, 3, 5]

$$\chi(\omega) = \frac{|d_{cv}|^2}{\epsilon_0} \sum_\lambda \frac{|\phi_\lambda^R(r=0)|^2}{\epsilon_\lambda - \hbar\omega - i\gamma_{\text{const}}}\,. \tag{2.25}$$

Standardbasis

Analog zum Vorgehen im Fall der Transformation in die verallgemeinerte Exzitonbasis, nun aber durch Auswertung des Ausdrucks ($\star$) in Gl. (2.21) nach der gewöhnlichen Wanniergleichung (2.7), finden wir wiederum durch Multiplikation auf beiden Seiten von Gl. (2.21) mit $[\phi_\lambda^L(\mathbf{k})]^\star$ sowie Summation über alle $\mathbf{k}$ und Ausnutzung der Orthonormalitätsrelation (2.8) schließlich

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t} p_\lambda = \epsilon_\lambda p_\lambda + \underbrace{\sum_{\lambda'} \gamma_{\lambda,\lambda'} p_{\lambda'}}_{\equiv \Gamma_\lambda} - d_{cv} E(t) F_\lambda \sqrt{S}\,, \tag{2.26}$$

mit $F_\lambda = \phi_\lambda^R(r=0)$ und dem exzitonischen Streumatrixelement

$$\gamma_{\lambda,\lambda'} = \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} [\phi_\lambda^L(\mathbf{k})]^\star \gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \phi_{\lambda'}^R(\mathbf{k}') \equiv \sum_{\mathbf{k}} [\phi_\lambda^L(\mathbf{k})]^\star \underbrace{\sum_{\mathbf{k}'} \gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \phi_{\lambda'}^R(\mathbf{k}')}_{\equiv \Gamma_{\lambda'}(\mathbf{k})} \equiv \sum_{\mathbf{k}} [\phi_\lambda^L(\mathbf{k})]^\star \Gamma_{\lambda'}(\mathbf{k})\,. \tag{2.27}$$

An dieser Stelle wird der wesentliche Unterschied zur verallgemeinerten Basis deutlich: In Gl. (2.26) tritt im Vergleich zur einfacheren Form von Gl. (2.26) der Extraterm $\Gamma_\lambda \equiv \sum_{\lambda'} \gamma_{\lambda,\lambda'} p_{\lambda'}$ auf, der auch unterschiedliche Exzitonresonanzen λ und λ' koppelt und damit auch die Dynamik der entsprechenden Polarisationskomponenten p_λ und $p_{\lambda'}$. Damit ist es nicht möglich, ohne weitere Approximationen die optische Antwort auf eine analytisch so einfache Form wie die verallgemeinerte Elliottformel (2.24) zu bringen. Dies gelingt nur, wenn man beispielsweise annimmt, dass $\gamma_{\lambda,\lambda'}$ näherungsweise diagonal ist, d.h. $\gamma_{\lambda,\lambda'} \equiv \gamma_{\lambda,\lambda}\delta_{\lambda,\lambda'}$, sodass nur eine λ-abhängige Dämpfung, nicht jedoch eine nichtdiagonale Kopplung stattfindet.

Mithilfe dieser Vereinfachung gelangt man dann wieder zur einfachen Form der Elliottformel (2.24), oder bei zusätzlicher Annahme konstanter Verbreiterung wieder zu Gl. (2.25). Diese einfachen Formen gelingen aber wie gesagt nur unter Annahme der genannten Näherungen und enthalten entsprechend weniger Informationsgehalt als Gl. (2.24) in der verallgemeinerten Basis. Wie sich später zeigen wird, kann eine solche Vernachlässigung von Kopplungen zwischen exzitonischen Zuständen problematisch sein, da entsprechende Kopplungseffekte unter geeigneten Bedingungen durchaus eine wichtige Rolle spielen können. Es sollte an dieser Stelle betont werden, dass in der für solche Fälle besser geeigneten verallgemeinerten Exzitonbasis $\gamma_{\lambda,\lambda'}$ automatisch Diagonalform hat und durch die Imaginärteile der komplexen Eigenwerte bestimmt ist, da das Streu-Eigenwertproblem mitdiagonalisiert wurde, wie bereits im Zusammenhang mit Gl. (2.19) und (2.20) motiviert wurde. Man sollte jedoch unbedingt bedenken, dass sich dieser Unterschied nur auf die mathematische Form der Beschreibung derselben physikalischen Situation bezieht: Auch wenn die Resonanzkopplungen in der verallgemeinerten Basisdarstellung nicht explizit offensichtlich werden, so stecken sie nichtsdestotrotz bereits implizit in den problemangepassten Basiszuständen inklusive der komplexen Eigenwerte und müssen nicht wie im zuletzt diskutierten Fall der Standardbasis dann erst in der p_λ-Dynamik explizit ausgewertet werden. Man muss dabei auch bedenken, dass bei der generalisierten Basis auch die reellen Eigenenergien ϵ_λ durch die nichttrivialen Kopplungen des komplexwertigen Eigenwertproblem (Mischen von Real- und Imaginärteil der Matrix über komplexe Eigenfunktionen) i.A. nicht mit den von vorneherein reellen Energieeigenwerten ϵ_λ der Standardbasis übereinstimmen, wie sich bei den numerischen Modellstudien noch konkret bestätigen wird.

Damit lässt sich auch beurteilen, für welche Zielsetzungen die beiden Basisdarstellungen jeweils besser geeignet sind: Die verallgemeinerte Basis ermöglicht – mit der einfachen Form der entsprechenden Elliottformel – eine mathematisch elegante Ermittlung der spektral aufgelösten stationären optischen Antwort, da das Eigenwertproblem insbesondere direkt die Resonanzen mit korrekten Verbreiterungen liefert und vorige Kopplungseffekte durch Streuung bereits in die Eigenzustände, die gegenüber der Standardbasis modifizierten Energiepositionen und die Resonanzverbreiterungen eingeflossen sind. Die Standardbasis eignet sich jedoch beispielsweise besser für den Fall, wenn die Dynamik streubedingter Kopplungseffekte zwischen exzitonischen Zuständen explizit zeitaufgelöst nachvollziehbar gemacht werden sollen, da solche Prozesse eben nicht schon im Eigenwertproblem in ihrem stationären Resultat enthalten sind, sondern explizit – auch analytisch nachvollziehbar – in Form des Kopplungsmatrixelements $\gamma_{\lambda,\lambda'}$ in Gl. (2.26) die gekoppelte Dynamik des exzitonischen Systems enthüllen.

2.3. Behandlung der Korrelationen

Für das zentrale Ziel der Arbeit, nämlich das Verständnis der Coulomb-Streumechanismen ist der Term $\Gamma^{v,c}_{\mathbf{k}}$ in Gl. (2.6) von besonderer Bedeutung, der im Sinne des bereits angeschnittenen Hierarchieproblems [1, 3, 5] die Dynamik der Polarisation als Einteilchengröße (Singlet) an eine Coulomb-korrelierte Zweiteilchengröße (Doublet) koppelt. Als fundamentaler Ansatz zur systematischen Behandlung des Hierarchieproblems ist der Ansatz der Clusterentwicklung [1, 3, 5, 60] zu nennen, die es ermöglicht, die höheren Korrelationen iterativ in Aus-

drücke niedrigerer Ordnungen zu entwickeln und die Ankopplung an höhere Ordnungen auf der gewünschten Genauigkeitsebene abzubrechen. Um die Effekte der höheren Korrelationen jenseits der noch bis zum Abbruch der Entwicklung voll mitgenommenen Ordnung dabei effektiv auf dem Level eines Streuansatzes mitzunehmen, müssen geeignete Streumodelle für diese Beiträge aufgestellt werden, die zwar hinreichend mikroskopisch motiviert sind, aber gleichzeitig effektiv genug, um mit angemessen effizientem Rechenaufwand zu realistischen Ergebnissen zu kommen, die Vergleichen mit experimentellen Resultaten standhalten. Die hinsichtlich Umfang und Systematik über vorige Studien hinausgehende Verfolgung dieser Zielsetzung stellt somit die Kernaufgabe dieser Arbeit dar und spiegelt sich in ihrer Essenz letztendlich in den Publikationen (III) und (IV) wider.

Der Doublet-Term $\Gamma^{v,c}_{\mathbf{k}}$ induziert auf mikroskopischer Ebene Kopplungsmechanismen zu Zweiteilchen-Coulombkorrelationen, die – wie schon in Abschnitt 2.1 erwähnt – Effekte wie Dephasierung, Energierenormierungen und Abschirmung, sowie Relaxation von Ladungsträgerdichten in Richtung stationärer Quasi-Gleichgewichtsverteilungen umfassen [1].

Der Zweiteilchen Coulombstreuterm $\Gamma^{v,c}_{\mathbf{k}}$ in Gl. (2.6) erfüllt den fundamentalen Erhaltungssatz [1, 3]

$$\sum_{\mathbf{k}} \Gamma^{v,c}_{\mathbf{k}} = 0 \,. \tag{2.28}$$

Daraus wird die diffusive Natur der Coulombstreuung bereits ersichtlich, die somit zu einer Umverteilung von Zuständen im Impulsraum führt [1], wie auch nochmal im Detail im Zusammenhang mit einem später noch behandelten dazu analogen Erhaltungsssatz für die Tripletkorrelationen (2.38) an entsprechender Stelle erörtert werden wird. Dort wird auch klar werden, dass einfache konstante Dephasierungsmodelle den durch die Erhaltungssätze gegebenen Erfordernissen an eine realistische Modellierung von Coulombstreuung – ob auf Doublet- oder bis Tripletlevel – nicht gerecht werden, und somit höherwertige Näherungen als pragmatischer Kompromiss zwischen unphysikalisch einfachen und zu aufwändigen Rechnungen gefunden werden müssen.

Um den in Gl. (2.11) bereits in Matrixgestalt umformulierten Streuterm aus Gl. (2.6) nun geeignet und effektiv zu modellieren, wird ein diffusiver Ansatz [1, 3, 8, 58]

$$\Gamma_{\mathbf{k}} = -\mathrm{i}\gamma \left[P_{\mathbf{k}} - \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\theta \, P_{\mathbf{k}+\mathbf{K}} \right] \tag{2.29}$$

eingeführt, der in allgemeinerer Form als Matrixelement

$$\gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = -\mathrm{i}\gamma \left(\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} - \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\theta \, \delta_{\mathbf{k}+\mathbf{K},\mathbf{k}'} \right) \tag{2.30}$$

dargestellt werden kann, sodass er sich in dieser Form sowohl für Gl. (2.11) als auch für die Exzitonbasisdarstellung Gl. (2.12) eignet. Dabei ist θ der Streuwinkel zwischen $\mathbf{K}$ und $\mathbf{k}$, über den integriert wird, um auf einem Kreis mit Radius $K = |\mathbf{K}|$ über die Beiträge aus allen vom Anfangszustand k ausgehenden Streurichtungen von K zu mitteln. Wie der Kronecker-Delta-Ausdruck zeigt, ist also die Streumatrix in gewissem Sinne als Operator zu verstehen, der auf darauffolgende Polarisationen bzw. Wellenfunktionen wirkt und diese im Impulsraum entsprechend verschiebt und umverteilt.

In Abschnitt 2.2.3 wurde bereits auf die *s*- und *p*-artigen Spezialfälle des verallgemeinerten Eigenwertproblems eingegangen. In diesem Zusammenhang ist auch hier nochmal darauf zu verweisen, dass sich daraus entsprechende Spezialfälle für den diffusiven Streuterm ergeben. Auch bezüglich dieser Streumodellspezifikationen sind die maßgeblich auf der Grundlage meiner Vorarbeiten in Kooperation mit Christoph Böttge (vormals Marburg) erarbeiteten Zusammenhänge im Detail in [59], insbesondere im dortigen Anhang (A.2,B,C), nachzulesen. Die explizite Darstellung der entsprechenden Prinzipien iterativer Optimierungsverfahren für die diffusiven Streuparameter anhand voll mikroskopischer Referenzrechnungen in Zweiter Born'scher Näherung ist in Ref. [58] dokumentiert und würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen.

Um anstatt einer dymamischen Lösung der Polarisationgleichung (2.6) die analytische Lösung im Rahmen der Exzitonbasis gemäß Abschnitt 2.2 zu verfolgen, ist es wichtig, das konkrete diffusive Streumodell nach Ansatz (2.29) bzw. (2.30) in die Exzitonbasisdarstellung zu transformieren. Setzt man das diffusive Streumatrixelement (2.30) in die Exzitonbasisdarstellung des Streuterms $\Gamma_\lambda(\mathbf{k})$ gemäß Gl. (2.21) ein, erhält man

$$\begin{aligned}\Gamma_\lambda(\mathbf{k}) &= \sum_{\mathbf{k}'} \gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \phi_\lambda^{\mathrm{R}}(\mathbf{k}') = \sum_{\mathbf{k}'} \left[-\mathrm{i}\gamma \left(\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} - \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\theta \delta_{\mathbf{k}+\mathbf{K},\mathbf{k}'} \right) \right] \phi_\lambda^{\mathrm{R}}(\mathbf{k}') \\ &= -\mathrm{i}\gamma \left(\phi_\lambda^{\mathrm{R}}(\mathbf{k}) - \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\theta \, \phi_\lambda^{\mathrm{R}}(\mathbf{k}+\mathbf{K}) \right) . \end{aligned} \tag{2.31}$$

Das liefert schließlich das diffusive Kopplungsmatrixelement zwischen den exzitonischen Zuständen λ und λ'

$$\begin{aligned}\gamma_{\lambda,\lambda'} \equiv \sum_{\mathbf{k}} [\phi_\lambda^{\mathrm{L}}(\mathbf{k})]^\star \Gamma_{\lambda'}(\mathbf{k}) &= -\mathrm{i}\gamma \sum_{\mathbf{k}} [\phi_\lambda^{\mathrm{L}}(\mathbf{k})]^\star \left(\phi_{\lambda'}^{\mathrm{R}}(\mathbf{k}) - \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\theta \phi_{\lambda'}^{\mathrm{R}}(\mathbf{k}+\mathbf{K}) \right) \\ &= -\mathrm{i}\gamma \left(\delta_{\lambda,\lambda'} - \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\theta \, I_{\lambda'}^{\lambda}(\mathbf{K}) \right) . \end{aligned} \tag{2.32}$$

Dabei ist

$$I_{\lambda'}^{\lambda}(\mathbf{K}) = \sum_{\mathbf{k}} [\phi_\lambda^{\mathrm{L}}(\mathbf{k})]^\star \phi_{\lambda'}^{\mathrm{R}}(\mathbf{k}+\mathbf{K}) \tag{2.33}$$

das elementare Kopplungsmatrixelement für die Coulombstreuung in der Standardexzitonbasis nach Gl. (2.7). Es handelt sich bei $I_{\lambda'}^{\lambda}(\mathbf{K})$ um ein Überlappintegral zwischen zwei im Impulsraum durch Streuung um $\mathbf{K}$ verschobenen Zuständen λ und λ'. Dieses elementare Überlappintegral wird für die weiteren Untersuchungen noch von entscheidender Bedeutung sein, da es auch für die Beschreibung der Coulombstreuung von Korrelationen höherer Ordnung als die bisher betrachteten Doublets eine Rolle spielen wird. Dieses Überlappintegral ist in der Standardbasis für zwei unterschiedliche Zustände $\lambda \neq \lambda'$ nur für $K \neq 0$ nicht verschwindend. Es geht jedoch für $K = 0$ in die Orthonormalitätsrelation (2.12) über, d.h. $I_{\lambda'}^{\lambda}(\mathbf{K}) = \delta_{\lambda,\lambda'}$. Schließlich sei noch erwähnt, dass sich der Streuterm der in die Exzitonbasis transformierten Polarisationsgleichung, Gl. (2.26), darstellen lässt als

$$\Gamma_\lambda \equiv \sum_{\lambda'} \gamma_{\lambda,\lambda'} p_{\lambda'} = -\mathrm{i}\gamma \left(p_\lambda - \sum_{\lambda'} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\theta \, I_{\lambda'}^{\lambda}(\mathbf{K}) p_{\lambda'} \right) . \tag{2.34}$$

Somit ist das diffusive Matrixelement $\gamma_{\lambda,\lambda'}$ also in der Lage, über die Kopplung $I^{\lambda}_{\lambda'}(\mathbf{K})$ unterschiedliche exzitonische Komponenten p_λ der Polarisation $P_\mathbf{k}$ zu koppeln und für $\lambda = \lambda'$ die Dephasierung von p_λ zu beschreiben. In der verallgemeinerten Exzitonbasis, wo $\gamma_{\lambda,\lambda'}$ und damit auch das Überlappintegral $I^{\lambda}_{\lambda'}(\mathbf{K})$ Diagonalform haben, sind – wie schon angesprochen, nun aber im Fall des diffusiven Modells konkret nachvollziehbar – bereits in den komplexen Basiszuständen und Eigenwerten enthalten. Man stellt also fest, dass zum physikalischen Verständnis der Einzelmechanismen die Standardbasis besser geeignet ist, während die verallgemeinerte Basis zu kompakt darzustellenden analytischen Resultaten führt, die jedoch die darin implizierten Details zu einem gewissen Grad verschleiern. Im Falle konkreter Anwendung der Theorie wird dann gegebenenfalls zu entscheiden sein, welche Darstellungsform für die jeweiligen Fragestellungen geeigneter erscheint.

Im Rahmen der weiteren Auswertung der Doubletdynamik, die in vollem Umfang in Ref. [1] diskutiert wird, spielt die exzitonische Zweiteilchenkorrelation

$$c_{\mathrm{X}}^{\mathbf{q},\mathbf{k}',\mathbf{k}} \equiv c_{c,v;c,v}^{\mathbf{q},\mathbf{k}',\mathbf{k}} \equiv \Delta\langle a^{\dagger}_{c,\mathbf{k}} a^{\dagger}_{v,\mathbf{k}'} a_{c,\mathbf{k}'+\mathbf{q}} a_{v,\mathbf{k}-\mathbf{q}}\rangle \equiv \Delta\langle e^{\dagger}_{\mathbf{k}} h^{\dagger}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} h_{\mathbf{k}'} e_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}\rangle \tag{2.35}$$

eine wichtige Rolle, da sie unmittelbar mit der Beschreibung echter gebundener Exzitonen im inkohärenten Bereich zusammenhängt [1, 3], wobei die letzte Identität mithilfe der bereits eingeführten Zweibandnotation im Elektron-Loch-Bild zu verstehen ist. Allgemein symbolisiert die Notation $\Delta\langle\hat{A}\rangle$ eine reine Mehrteilchenkorrelation einer allgmeinen Operatorgröße $\hat{A}$. Gleichung (2.35) beschreibt Korrelationen zwischen erzeugten ($e^{\dagger}h^{\dagger}$) und vernichteten (eh) Elektron-Loch-Paaren – und damit gewissermaßen eine Exzitonenbesetzung – mit Schwerpunktimpuls $\hbar\mathbf{q}$. Dabei charakterisiert die Zweiteilchenkorrelation $c_{\mathrm{X}}^{\mathbf{q},\mathbf{k}',\mathbf{k}}$ die Besetzungsverteilung inkohärenter Exzitonen im Impulsraum und steht in enger Beziehung zur im letzten Abschnitt eingeführten Exzitonwellenfunktion [3] – was in der weiteren Diskussion der Korrelationen in der Exzitonbasis noch deutlicher werden wird.

Die Bewegungsgleichung für die in Gl. (2.35) eingeführte Exzitonkorrelation c_{X} kann ausgehend vom Hamiltonian Gl. (2.1) bzw. (2.2) hergleitet werden, was in Ref. [1] explizit und in vollem Umfang vorgeführt wird. In der sogenannten *main-sum approximation* [1, 3] lautet sie [1]

$$\begin{aligned} \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t} c_{\mathrm{X}}^{\mathbf{q},\mathbf{k}',\mathbf{k}} =& E^{\mathrm{eh}}_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q}} c_{\mathrm{X}}^{\mathbf{q},\mathbf{k}',\mathbf{k}} + (1 - f^{\mathrm{e}}_{\mathbf{k}} - f^{\mathrm{h}}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}) \sum_{\mathbf{l}} V_{\mathbf{l}-\mathbf{k}} c_{\mathrm{X}}^{\mathbf{q},\mathbf{k}',\mathbf{l}} - (1 - f^{\mathrm{e}}_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}} - f^{\mathrm{h}}_{\mathbf{k}'}) \sum_{\mathbf{l}} V_{\mathbf{l}-\mathbf{k}'} c_{\mathrm{X}}^{\mathbf{q},\mathbf{l},\mathbf{k}} \\ &+ T^{\mathbf{q},\mathbf{k}',\mathbf{k}} - \boldsymbol{A}_{\mathrm{THz}}(t) \cdot \boldsymbol{j}_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}-\mathbf{k}} c_{\mathrm{X}}^{\mathbf{q},\mathbf{k}',\mathbf{k}} \,. \end{aligned} \tag{2.36}$$

Dabei enthält $E^{\mathrm{eh}}_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q}}$ die renormierten kinetischen Energien eines Elektron-Loch-Paares, $V_\mathbf{k}$ ist das Coulombmatrixelement, $\boldsymbol{A}_{\mathrm{THz}}(t)$ das Vektorpotential des THz-Pulses, und $\boldsymbol{j}_\mathbf{k} = -|e|\hbar\mathbf{k}/\mu$ ist das Strommatrixelement mit der reduzierten Elektron-Loch-Masse μ. Die Dreiteilchenkorrelationen sind symbolisch mit $T^{\mathbf{q},\mathbf{k}',\mathbf{k}}$ bezeichnet und werden im Folgenden näher erläutert.

In Ref. [1] wird explizit im Detail gezeigt, dass der in Gl. (2.36) nicht explizit notierte Quellterm der c_{X}-Korrelationen und die Streuterme $\Gamma^{v,c}_{\mathbf{k}}$ der Polarisationsgleichung Gl. (2.6), eng miteinander in Beziehung stehen. Die Singlet-Terme in der Korrelationsdynamik wirken nämlich als streuungsbedingte Quellterme zur Erzeugung von Zweiteilchen-Korrelationen [1]. Das Vorhandensein von Ladungsträgerdichten oder inkohärenten Korrelationen verursacht somit anregungsinduzierte Dephasierung für die Kohärenzen, d.h. die Polarisationen, wie in

Ref. [1] näher erläutert wird. Hier sollen nämlich nicht so sehr solche Prozesse der Exzitonenbildung [6, 25–27] im Vordergrund stehen, sondern vielmehr die Situation, dass bereits Exzitonen vorhanden sind, zwischen denen dann durch Stimulation mit Feldern sowie durch unvermeidbare Coulombstreuung Übergänge hervorgerufen werden.

Für niedrige Ladungsträgerdichten – was in den später analysierten Experimenten zumeist der Fall sein wird – sind die dominanten Streubeiträge diejenigen, die mit dem Phasenraumfüllfaktor $(1 - f^{\mathrm{e}} - f^{\mathrm{h}})$ auftreten [1]. Dies rechtfertigt, dass zum Aufstellen von Gl. (2.36) im Rahmen der *main-sum approximation* nur diese dominanten Beiträge der inkohärenten Doublets $[D_{\mathrm{X}}]_{\mathrm{inc}}$ berücksichtigt werden, die zu den entsprechenden zwei Termen mit Phasenraumfüllfaktor und Coulombmatrixelement in der ersten Zeile von Gl. (2.36) geführt haben.

Im Folgenden soll, wie schon erwähnt, der Triplet- d.h. Dreiteilchenkorrelationsterm $T^{\mathbf{q},\mathbf{k}',\mathbf{k}}$ in Gl. (2.36) näher analysiert werden, der in seinen für die Coulombstreueffekte relevanten Beiträgen in Zweibandnäherung explizit gegeben ist durch [1]

$$\begin{aligned} T^{\mathbf{q},\mathbf{k}',\mathbf{k}} = &\sum_{\xi,\mathbf{k}'',\mathbf{l}} V_{\mathbf{l}} \left[\Delta\langle a^{\dagger}_{c,\mathbf{k}} a^{\dagger}_{v,\mathbf{k}'} a^{\dagger}_{\xi,\mathbf{k}''+\mathbf{l}} a_{\xi,\mathbf{k}''} a_{c,\mathbf{k}'+\mathbf{q}} a_{v,(\mathbf{k}-\mathbf{q}+\mathbf{l})} \rangle + \Delta\langle a^{\dagger}_{c,\mathbf{k}} a^{\dagger}_{v,\mathbf{k}'} a^{\dagger}_{\xi,\mathbf{k}''-\mathbf{l}} a_{\xi,\mathbf{k}''} a_{c,\mathbf{k}'+\mathbf{q}-\mathbf{l}} a_{v,(\mathbf{k}-\mathbf{q})} \rangle \right] \\ &- \sum_{\xi,\mathbf{k}'',\mathbf{l}} V_{\mathbf{l}} \left[\Delta\langle a^{\dagger}_{c,\mathbf{k}} a^{\dagger}_{v,\mathbf{k}'+\mathbf{l}} a^{\dagger}_{\xi,\mathbf{k}''} a_{\xi,\mathbf{k}''+\mathbf{l}} a_{c,\mathbf{k}'+\mathbf{q}} a_{v,(\mathbf{k}-\mathbf{q})} \rangle + \Delta\langle a^{\dagger}_{c,\mathbf{k}-\mathbf{l}} a^{\dagger}_{v,\mathbf{k}'} a^{\dagger}_{\xi,\mathbf{k}''+\mathbf{l}} a_{\xi,\mathbf{k}''} a_{c,\mathbf{k}'+\mathbf{q}} a_{v,(\mathbf{k}-\mathbf{q})} \rangle \right] . \end{aligned} \tag{2.37}$$

Der in Gl. (2.37) explizit ausgeführte Beitrag $T^{\mathbf{q},\mathbf{k}',\mathbf{k}}$, der auf mikroskopischer Ebene zu Streubeiträgen für die c_{X}-Dynamik führt, enthält in Gl. (2.36) symbolisch die Ankopplung an das volle Hierarchieproblem [1, 61], sodass keine weiteren Korrelationen höherer Ordnung in der Exzitonkorrelationsdynamik von Gl. (2.36) auftauchen und somit $T^{\mathbf{q},\mathbf{k}',\mathbf{k}}$ formal alle über die Ebene der Zweiteilchenkorelationen hinausgehende Coulombstreubeiträge zur c_{X}-Dynamik impliziert. Daher haben die fundamentalen Symmetrien und Erhaltungssätze hinsichtlich $T^{\mathbf{q},\mathbf{k}',\mathbf{k}}$, die nun in den folgenden Ausführungen betrachtet werden, auch so weitreichende Konsequenzen auf die Natur der auftretenden Streueffekte.

Der für unsere Betrachtungen wichtigste fundamentale Erhaltungssatz ergibt sich aus Summation über alle Indizes von $T^{\mathbf{q},\mathbf{k}',\mathbf{k}}$ – und damit über alle Impulse – und lautet [1]

$$\sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q}} T^{\mathbf{q},\mathbf{k}',\mathbf{k}} = 0 \,, \tag{2.38}$$

was bereits die grundlegende Idee von der diffusiven Natur der Tripletstreuung vermittelt. Von der Gültigkeit dieser Relation kann man sich leicht überzeugen, indem man durch Anwendung einer Indexverschiebung – wie beispielsweise $\mathbf{k} \to \mathbf{k} - \mathbf{l}$ für den ersten Term von Gl. (2.37) und $\{\mathbf{k}' \to \mathbf{k}' + \mathbf{l},\ \mathbf{k}'' \to \mathbf{k}'' + \mathbf{l}\}$ für den zweiten Term – erreichen kann, dass sich der erste und der vierte sowie der zweite und der dritte Term gegenseitig aufheben. Somit muss also T stets eine diffusive Grundbedingung gemäß Gl. (2.38) erfüllen, was verdeutlicht, dass Coulombstreuprozesse lediglich zu einer diffusionsartigen Umverteilung exzitonischer Korrelationen im Impulsraum führen. Damit ist auch klar, dass bei der Modellierung von T mithilfe geeigneter Näherungsansätze unbedingt berücksichtigt werden muss, dass solche vereinfachten Ansätze zumindest als notwendige Bedingung die kritische fundamentale Eigenschaft (2.38)

erfüllen, damit sie mikroskopisch zu motivieren und zu rechtfertigen sind, um zu realistischen Ergebnissen zu kommen.

Um die Auswirkungen von Coulombstreuung auf Exzitonen exakt zu bestimmen, müsste man im Sinne des vollen Hierarchieproblems $T^{\mathbf{q},\mathbf{k}',\mathbf{k}}$ unter dem Einfluss der Ankopplung an alle Korrelationen höherer Ordnung berücksichtigen, was mit endlichem Rechenaufwand unlösbar ist. Allerdings liegt es nahe, bei bekannten Anregungsbedingungen wie z.B., wenn das Vielteilchensystem im Quantenfilm durch ein Gemisch von Elektron-Loch-Plasma und exzitonischen Korrelationen dominiert wird, das Hierarchieproblem mithilfe der Clusterentwicklung wie bereits schon zuvor angedeutet, auf geeigneter Ordnungsebene abzubrechen und die verbliebenen höheren Restbeiträge auf Streulevel zu approximieren [1, 3].

Die zunächst naheliegende weil einfachstmögliche Idee, T pauschal durch eine konstante Dephasierung zu approximieren und damit durch einen einfachen Zerfall gemäß

$$T_{\gamma}^{\mathbf{q},\mathbf{k}',\mathbf{k}} = -\mathrm{i}\hbar\gamma\, c_{\mathrm{X}}^{\mathbf{q},\mathbf{k}',\mathbf{k}} \tag{2.39}$$

zu ersetzen, kommt nicht als geeignete Näherung in Frage, da mit diesem Ansatz Bedingung (2.38) nicht allgemein für alle c_{X} erfüllbar ist, wie man leicht sieht. Denn es ergibt sich

$$\sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q}} T_{\gamma}^{\mathbf{q},\mathbf{k}',\mathbf{k}} = -\mathrm{i}\hbar\gamma \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q}} c_{\mathrm{X}}^{\mathbf{q},\mathbf{k}',\mathbf{k}} \neq 0\,, \tag{2.40}$$

was im Allgemeinen also ungleich Null ist.

Man kann also den Triplet-Streuterm T nicht einfach durch einen konstanten Zerfall ersetzen. Daher muss man somit einen Ansatz verwenden, der die diffusive Natur der Streuung zumindest effektiv gemäß Gl. (2.38) berücksichtigt.

Der in den Refn. [1,8] eingeführten Idee folgend wird nun gewissermaßen als pragmatischer Kompromiss zwischen dem einfachen aber unrealistischen Ansatz (2.39) und aufwändigeren Rechnungen ein diffusives Streumodell eingeführt. Wie sowohl im Hauptteil als auch im SM von Publ. (III) vorgestellt, wird der Tripletterm gemäß der Form

$$T_{\mathrm{diff}}^{\mathbf{q},\mathbf{k}',\mathbf{k}} = -\mathrm{i}\hbar\gamma\left[c_{\mathrm{X}}^{\mathbf{q},\mathbf{k}',\mathbf{k}} - \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \mathrm{d}\theta_{\mathbf{K}}\, c_{\mathrm{X}}^{\mathbf{q},\mathbf{k}'+\mathbf{K},\mathbf{k}+\mathbf{K}}\right] \tag{2.41}$$

behandelt. Dabei ist $\hbar\mathbf{K}$ ein typischer mittlerer Impulsübertrag in einem Coulombstreuprozess [1], $\theta_{\mathbf{K}}$ gibt die Orientierung des Streuimpulsübertrags $\hbar\mathbf{K}$ an, und γ skaliert pauschal die Größe von T und damit die Stärke der durch $\mathbf{K}$ vermittelten Streueffekte. Es lässt sich direkt nachvollziehbar zeigen, dass Ansatz (2.41)

$$\sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q}} T_{\mathrm{diff}}^{\mathbf{q},\mathbf{k}',\mathbf{k}} = 0 \tag{2.42}$$

liefert und damit die fundamentale Bedingung (2.38) erfüllt, was auch anschaulich leicht einsehbar ist, da Gl. (2.41) ganz offenkundig eine diffusive Umverteilung von Exzitonzuständen im Impulsraum beschreibt – wie beispielsweise deutlich wird anhand einer herausgegriffene Impulsänderung von einem alten Zustand mit Impuls $\hbar\mathbf{k}$ hin zu einem neuen Impuls $\hbar(\mathbf{k}+\mathbf{K})$.

Die in Ref. [1] vollzogene Analyse zeigt, dass das diffusive Modell tatsächlich in der Lage ist, die Physik mikroskopischer Coulombstreuprozesse effektiv zu behandeln und zu simulieren. Im Folgenden soll also dann auch der diffusive Tripletansatz (2.41) angewendet werden, um bei geeigneter Anpassung [58] der diffusiven Streuparameter (γ und $K = |\mathbf{K}|$) die grundlegenden Merkmale – insbesondere der aus der experimentellen Analyse heraus motivierten – Coulombstreueffekte im Zusammenspiel mit THz-Übergängen zu modellieren und zu beschreiben.

Um die Einflüsse von $T^{\mathbf{q},\mathbf{k}',\mathbf{k}}$ auf die Exzitonkorrelationen zu untersuchen, ist es von Vorteil, diese mithilfe der Exzitonbasistransformation [1, 3]

$$\begin{aligned} \Delta N_{\mathbf{q}}^{\lambda,\nu} &= \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \phi_{\lambda}^{\mathrm{L}}(\mathbf{k})\,[\phi_{\nu}^{\mathrm{L}}(\mathbf{k}')]^{\star}\, c_{\mathrm{X,CM}}^{\mathbf{q},\mathbf{k}',\mathbf{k}} \Leftrightarrow \\ c_{\mathrm{X,CM}}^{\mathbf{q},\mathbf{k}',\mathbf{k}} &= \sum_{\lambda,\nu} [\phi_{\lambda}^{\mathrm{R}}(\mathbf{k})]^{\star}\, \phi_{\nu}^{\mathrm{R}}(\mathbf{k}')\, \Delta N_{\mathbf{q}}^{\lambda,\nu}\,, \end{aligned} \tag{2.43}$$

in die Exzitonbasis zu transformieren – wahlweise in die Standardbasis oder die verallgemeinerte Basis, daher die möglichst allgemeine Notation. Dabei ist die Transformation in Relativ- und Schwerpunktkoordinaten (*center-of-mass*, CM) gegeben durch

$$c_{\mathrm{X,CM}}^{\mathbf{q},\mathbf{k}',\mathbf{k}} = c_{\mathrm{X}}^{\mathbf{q},\mathbf{k}'-\mathbf{q}_{\mathrm{h}},\mathbf{k}+\mathbf{q}_{\mathrm{e}}}\,, \tag{2.44}$$

mit dem Schwerpunktimpuls $\mathbf{q}$ sowie $\mathbf{q}_{\lambda} \equiv \frac{m_{\lambda}}{M}\mathbf{q}$ und der Gesamtmasse $M = m_{\mathrm{e}} + m_{\mathrm{h}}$ [1].

Die Diagonalelemente $\Delta N_{\mathbf{q}}^{\lambda,\lambda}$ beschreiben Exzitonpopulationen mit Schwerpunktimpuls $\hbar\mathbf{q}$ im Zustand λ, die Nichtdiagonalelemente $\Delta N_{\mathbf{q}}^{\lambda,\nu\neq\lambda}$ hingegen Übergänge – auch Polarisationen genannt, jedoch nicht zu verwechseln mit $P_{\mathbf{k}}$ – zwischen Exzitonzuständen ϕ_{λ} und ϕ_{ν}. Durch Summation über alle Schwerpunktimpulse $\mathbf{q}$ kann man entsprechende makroskopische Exzitongrößen gemäß [1]

$$\Delta n_{\lambda,\nu} \equiv \frac{1}{\mathsf{S}} \sum_{\mathbf{q}} \Delta N_{\mathbf{q}}^{\lambda,\nu} \tag{2.45}$$

definieren, die dann aufgrund der Absummation über die Impulsverteilungen makroskopische Exzitongrößen darstellen. Das Diagonalelement $\Delta n_{\lambda,\lambda} \equiv \Delta n_{\lambda}$ entspricht dann gewissermaßen einer makroskopischen Exzitondichte für den Zustand λ, Nichtdiagonalelemente mit $\lambda \neq \nu$ beschreiben wiederum intraexzitonische Übergänge. In vielen Fällen sind die konkreten $\mathbf{q}$-abhängigen Exzitonverteilungen nicht relevant, zumal nur Exzitonpopulationen nahe $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ optisch aktiv sind, sodass die durch Gl. (2.45) definierten pauschalen Exzitonpopulationen ohne $\mathbf{q}$-Abhängigkeit zumeist zur Beschreibung ausreichen. Nichtsdestotrotz soll die parametrische $\mathbf{q}$-Abhängigkeit der Exzitonkorrelationen zur Aufrechterhaltung der Allgemeinheit der Darstellung zunächst beibehalten werden, auch weil sie insbesondere für Kap. 5 wieder relevant werden.

Für viele Betrachtungen werden darüber hinaus die Wellenfunktionen ϕ_{λ} konkret im Niedrigdichtelimes ausgewertet werden, da die auszuwertenden Experimente vorwiegend entsprechend niedrige Elektron-Loch-Dichten aufweisen. Dies führt zu folgenden Vereinfachungen: Links- und rechtshändige Eigenfunktionen sind damit identisch und zudem reellwertig, da

dann auch Doublet-Streueffekte vernachlässigt werden können, sodass sich das verallgemeinerte Wannier-Eigenwertproblem zum Standardproblem ohne k-abhängigen Streuterm vereinfacht und damit auch auf reelle Eigenwerte ohne Streukorrekturen führt. Da jedoch einzelne Untersuchungen – insbesondere in Kap. 5 – unter Berücksichtigung von Streukorrekturen und damit unter Verwendung der verallgemeinerten Wannierbasis erfolgen, werden die theoretischen Diskussionen weiterhin allgemein gehalten und die Vereinfachungen erst bei der Diskussion der konkreten Ergebnisse verwendet.

Um die Auswirkungen der Coulombstreuung auf die einzelnen Exzitonkorrelationen $\Delta N_{\mathbf{q}}^{\lambda,\nu}$ zu analysieren, wird der Tripletstreuterm aus Gl. (2.41) nun mithilfe der Exzitonbasistransformation (2.43) in die entsprechende Eigenbasis projiziert,

$$T_{\mathbf{q}}^{\lambda,\nu} = \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \phi_{\lambda}^{\mathrm{L}}(\mathbf{k})\,[\phi_{\nu}^{\mathrm{L}}(\mathbf{k}')]^{\star}\, T_{\mathrm{diff}}^{\mathbf{q},\mathbf{k}',\mathbf{k}}\,. \tag{2.46}$$

Auf diese Weise erhält man

$$\frac{1}{\mathrm{i}\hbar} T_{\mathbf{q}}^{\lambda,\nu} \equiv \sum_{\alpha,\beta} r_{\alpha,\beta}^{\lambda,\nu} \Delta N_{\mathbf{q}}^{\alpha,\beta}\,, \tag{2.47}$$

wobei die diffusive Coulombmatrix für die Exzitonstreuung explizit gegeben ist durch

$$r_{\alpha,\beta}^{\lambda,\nu} = \gamma \left[\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\theta_{\mathbf{K}} [I_{\alpha}^{\lambda}(\mathbf{K})]^{\star} I_{\beta}^{\nu}(\mathbf{K}) - \delta_{\lambda,\alpha}\delta_{\nu,\beta} \right], \tag{2.48}$$

mit dem Überlappintegral

$$I_{\alpha}^{\lambda}(\mathbf{K}) = \sum_{\mathbf{k}} [\phi_{\lambda}^{\mathrm{L}}(\mathbf{k})]^{\star} \phi_{\alpha}^{\mathrm{R}}(\mathbf{k}+\mathbf{K})\,. \tag{2.49}$$

Damit kann der Tripletstreuterm in der Exzitonbasis dargestellt werden in der Form

$$T_{\lambda,\nu} = -\mathrm{i}\gamma_{\mathrm{T}} \left[\Delta N_{\lambda,\nu}(\mathbf{q}) - \sum_{\alpha,\beta} \frac{1}{2\pi} \int \mathrm{d}\theta\, [I_{\alpha}^{\lambda}(\mathbf{K})]^{\star} I_{\beta}^{\nu}(\mathbf{K}) \Delta N_{\alpha,\beta}(\mathbf{q}) \right], \tag{2.50}$$

wobei offensichtlich wird, dass es sich um eine Verallgemeinerung des Coulombstreuterms in Gl. (2.32) handelt.

Wir sehen von Gl. (2.49), dass das Überlappintegral eine Übergangsamplitude zwischen den Exzitonzuständen ϕ_{λ} und ϕ_{α} beschreibt, wobei das durch α referenzierte Exziton gestreut wird um eine Impulsdifferenz $\hbar\mathbf{K}$. Dieses nun aus der Tripletauswertung hervorgegangene Überlappintegral ist von der Form her wieder identisch zur im Rahmen der Doubletauswertung erhaltenen Form in Gl. (2.33) und ist somit für die Beschreibung und Modellierung der Coulombstreueffekte – sowohl auf Doublet- als auch auf Tripletlevel – von zentraler Bedeutung.

Nun soll der besondere Fall der zu erwartenden Streuung zwischen den exzitonischen Zuständen $\lambda = 2p$ und $2s$ betrachtet werden, der für die weiteren Untersuchungen noch eine

zentrale Rolle spielen wird. Nach Gl. (2.47) führt die Coulombstreuung zur Änderung der $2s$-Population gemäß

$$\left.\frac{\partial}{\partial t}\Delta N_{\mathbf{q}}^{2s,2s}\right|_T = \sum_{\alpha,\beta} r_{\alpha,\beta}^{2s,2s}\Delta N_{\mathbf{q}}^{\alpha,\beta} = r_{2s,2p}\Delta N_{\mathbf{q}}^{2p,2p} + \sum_{\alpha,\beta\neq 2p} r_{\alpha,\beta}^{2s,2s}\Delta N_{\mathbf{q}}^{\alpha,\beta}, \tag{2.51}$$

wobei die $2p$-$2s$-Konversionsrate sich identifizieren lässt als

$$r_{2s,2p} = \frac{\gamma}{2\pi}\int_0^{2\pi} \mathrm{d}\theta_{\mathbf{K}} \left|I_{2s}^{2p}(\mathbf{K})\right|^2 . \tag{2.52}$$

Zur Vereinfachung der Darstellung wird die Notation

$$r_{\lambda,\nu} \equiv r_{\nu,\nu}^{\lambda,\lambda} \tag{2.53}$$

für das Streumatrixelement zwischen Populationen $\Delta N_{\mathbf{q}}^{\nu,\nu}$ und $\Delta N_{\mathbf{q}}^{\lambda,\lambda}$ nach Gl. (2.47) eingeführt.

Da $\phi_{2s}(\mathbf{k})$ and $\phi_{2p}(\mathbf{k})$ orthogonale Wellenfunktionen sind, muss $I_{2s}^{2p}(\mathbf{K}=\mathbf{0})$ – wie schon erwähnt – für $\mathbf{K}=\mathbf{0}$ verschwinden. Allerdings impliziert die diffusive Natur der Streuung notwendigerweise ein nichtverschwindendes $\mathbf{K}$. Dadurch enthält $\phi_{2s}(\mathbf{k}+\mathbf{K})$ eine durch Coulombstreuung verursachte Verschiebung von $\mathbf{K}$ im Impulsraum, woraus ein nichtverschwindendes Überlappintegral (2.49) resultiert. Somit ist zu erwarten, dass diffusive Coulombstreuung zwangsläufig einen Übergangskanal zwischen $2p$- und $2s$-Zustand ermöglicht. Diese fundamentale Eigenschaft ist – bei entsprechend geeigneter Anregung – in der Lage, durch Coulombstreuung vermittelte Übergänge zu induzieren, die ansonsten aufgrund der gewöhnlichen Dipolauswahlregeln verboten wären. Der physikalische Ursprung eines solchen Effektes ist also der durch Coulombstreuung induzierte Impulsoffset zwischen den Exzitonzuständen. Wenn man solche diffusiven Streueigenschaften vernachlässigt und stattdessen ein konstantes Dephasierungsmodell der Form $T_{\gamma}^{\mathbf{q},\mathbf{k}',\mathbf{k}}$ wie in Gl. (2.39) ansetzt, ist man nicht in der Lage, derartige Übergänge zwischen $2p$- and $2s$-Zustand zu beschreiben. Somit ist es von entscheidender Bedeutung, ein Modell zu verwenden, das die fundamentalen Vielteilchensymmetrieeigenschaften des Gesamtsystems, also insbesondere den Erhaltungssatz aus Gl. (2.38), erfüllt.

2.4. Exzitondynamik mit Terahertz-Anregung

Nachdem die entsprechende Exzitonbasistransformation des Streuterms bereits vorweggenommen wurde, soll nun die Transformation (2.43) auf die volle Exzitonkorrelationsdynamik (2.36) angewendet werden, sodass sich

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Delta N_{\mathbf{q}}^{\lambda,\nu} = \epsilon_{\lambda,\nu}\Delta N_{\mathbf{q}}^{\lambda,\nu} + \underbrace{\mathrm{i}\hbar\sum_{\alpha,\beta} r_{\alpha,\beta}^{\lambda,\nu}\Delta N_{\mathbf{q}}^{\alpha,\beta}}_{=T_{\mathbf{q}}^{\lambda,\nu}\ (\text{Streuung})} + \underbrace{\sum_{\beta}\left[\Omega_{\lambda,\beta}\Delta N_{\mathbf{q}}^{\beta,\nu} - \Omega_{\beta,\nu}\Delta N_{\mathbf{q}}^{\lambda,\beta}\right]}_{\text{THz}} \tag{2.54}$$

ergibt. Dabei enthält $\epsilon_{\lambda,\nu} = \epsilon_{\nu} - \epsilon_{\lambda}$ die Energieeigenwerte des mithilfe der Wanniergleichung (2.7) ausgewerteten exzitonischen Eigenwertproblems, und

$$\Omega_{\alpha,\beta} = A_{\mathrm{THz}}(t)\, J_{\alpha,\beta} \tag{2.55}$$

ist der Beitrag des THz-Feldes $A_{\mathrm{THz}}(t)$ mit dem THz-Übergangsmatrixelement

$$J_{\alpha,\beta} = \sum_{\mathbf{k}} \phi_{\alpha}^{\mathrm{L}}(\mathbf{k}) j(\mathbf{k}) \phi_{\beta}^{\mathrm{R}}(\mathbf{k}) \,, \tag{2.56}$$

das die Exzitonbasisdarstellung des im Zusammenhang mit Gl. (2.36) definierten THz-Strommatrixelements $j(\mathbf{k})$ enthält und symmetrisch ist, d.h. $\Omega_{\alpha,\beta} = \Omega_{\beta,\alpha}$. Das den Streuterm $T_{\mathbf{q}}^{\lambda,\nu}$ bestimmende Kopplungselement $r_{\alpha,\beta}^{\lambda,\nu}$ ist das bereits hergeleitete diffusive Streumatrixlement gemäß Gl. (2.48). Das bereits diskutierte Format des Streuterms ermöglicht – wie nun bei Betrachtung der gesamten Bewegungsgleichung einmal mehr deutlich wird – über dieses Kopplungselement $r_{\alpha,\beta}^{\lambda,\nu}$ Kopplungen zwischen verschiedenen Exzitonkorrelationen $\Delta N_{\mathbf{q}}^{\lambda,\nu}$ und $\Delta N_{\mathbf{q}}^{\alpha,\beta}$. Damit ergibt sich insbesondere auch zwischen solchen Zuständen eine Kopplung, zwischen denen nach den später noch weiter erläuterten Dipolkopplungsregeln keine dipolerlaubten Übergänge existieren. Demnach ist also Coulombstreuung in der Lage, diese Symmetrieregeln zu brechen bzw. zu erweitern und somit insbesondere eine Kopplung zwischen $2p$ und $2s$ zu ermöglichen.

Gleichung (2.54) kann im Hinblick auf ihre rechte Seite folgendermaßen auf Matrixform (bzw. Tensorform) gebracht werden,

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Delta N_{\mathbf{q}}^{\lambda,\nu} = \sum_{\alpha,\beta} M_{\alpha,\beta}^{\lambda,\nu} \Delta N_{\mathbf{q}}^{\lambda,\nu} \tag{2.57}$$

sodass das Matrixelement zur Beschreibung des gesamten gekoppelten Systems die Gestalt

$$M_{\alpha,\beta}^{\lambda,\nu} = (\epsilon_{\alpha\beta}\delta_{\lambda,\alpha}\delta_{\nu,\beta} + \Omega_{\lambda,\alpha}\delta_{\nu,\beta} - \Omega_{\beta,\nu}\delta_{\lambda,\alpha} + \mathrm{i}\hbar r_{\alpha,\beta}^{\lambda,\nu}) \tag{2.58}$$

annimmt.

Für die Simulationen wird ein THz-Puls $A_{\mathrm{THz}}(t)$ mit gaußförmiger Einhüllender der Pulsbreite τ verwendet

$$A_{\mathrm{THz}}(t) = A_0 \exp\{-(t - t_0)/\tau\} \cos(\omega_0 t) \,. \tag{2.59}$$

Die Anregungsfrequenz ω_0 ist resonant zum $1s$-$2p$-THz-Übergang, d.h.

$$\hbar\omega_0 = \epsilon_{2p} - \epsilon_{1s} \,. \tag{2.60}$$

THz-Feldamplitude A_0 und damit die THz-Intensität $I \propto |A_0|^2$ sowie Pulsbreite τ werden aus den experimentellen Gegebenheiten extrahiert.

Um zu erläutern, wie das THz-Feld nichtdiagonale Exzitonkorrelationen und damit Übergänge zwischen Exzitonpopulationen hervorruft, werden an dieser Stelle die Symmetrieeigenschaften der THz-Dipolkopplung $J_{\alpha,\beta}$ näher betrachtet.

Zunächst nehmen wir den Fall an, dass beide durch das Matrixelement gekoppelten Zustände α, β gleiche Symmetrie haben, d.h. beide s-artig (p-artig) sind. In diesem Fall ist auch das Produkt der Eigenfunktionen $\phi_{\alpha}(\mathbf{k})\phi_{\beta}(\mathbf{k})$ insgesamt gerade, während $j(\mathbf{k})$ aufgrund seiner Definition (s.o.) ungerade Symmetrie hat, sodass – bei Konversion der Summe über $\mathbf{k}$ in ein Integral – der gesamte Integrand ungerade Symmetrie besitzt, woraus folgt, dass $J_{\alpha,\beta} = 0$ und somit der Übergang zwischen zwei Zuständen gleichartiger Symmetrie – beispielsweise insbesondere $1s$-$2s$ – dipolverboten ist.

Als nächstes betrachten wir den Fall, dass wir eine Zustandskombination α, β aus einem s- und einem p-artigen Zustand annehmen. In diesem Fall ist das Produkt der Eigenfunktionen $\phi_\alpha(\mathbf{k})\phi_\beta(\mathbf{k})$ insgesamt ungerade. Aufgrund der ungeraden Symmetrie von $j(\mathbf{k})$ ist somit der gesamte Integrand nun gerade und damit die Dipolkopplung $J_{\alpha,\beta}$ insgesamt nichtverschwindend für diesen nichtdiagonalen Fall $\alpha \neq \beta$ ungleicher Symmetrien. Folglich ist eine Kopplung beispielsweise zwischen $1s$ und $2p$ oder $2p$ und $2s$ dipolerlaubt. Es ist anzumerken, dass jedoch die Effizienz einer ausschließlich durch THz-Anregung bedingten $2p$-$2s$-Kopplung äußerst gering da stark nichtresonant ist, wenn man $1s$-$2p$-resonante Anregungsbedingungen voraussetzt.

Somit ist also klar, dass der THz-Quellterm in Gl. (2.54) Exzitonkorrelationen passender Symmetriekombinationen durch Dipolkopplung $\Omega_{\alpha,\beta} = A_{\mathrm{THz}}(t)J_{\alpha,\beta}$ koppeln kann. Es wurde verdeutlicht, dass diese Dipolkopplung nur nichtverschwindend ist für offdiagonale Fälle wie Kombinationen von s- und p-Symmetrien. Das THz-Feld erzeugt also durch Dipolkopplung Polarisationen im Sinne von offdiagonalen Korrelationen. Es ist also insbesondere offensichtlich, dass aufgrund der Symmetrieargumente das THz-Feld nur Übergänge wie z.B. insbesondere $1s$-$2p$ erzeugen kann, wohingegen der direkte $1s$-$2s$-Übergang dipolverboten ist [1].

2.4.1. Exzitondynamik im Dreiniveausystem

Zunächst beschränken wir die Modellierung der Populationsdynamik auf ein Dreiniveausystem aus den für die analysierte Situation am meisten relevanten Zuständen $1s$, $2p$ und $2s$, für die die vereinfachte Notation

$$1\hat{=}1s,\ 2\hat{=}2p,\ 3\hat{=}2s \tag{2.61}$$

verwendet wird. Man beachte, dass sich aufgrund der im letzten Abschnitt diskutierten Dipolauswahlregeln für die THz-Übergangsmatrix $\Omega_{\alpha,\beta} = A_{\mathrm{THz}}(t)J_{\alpha,\beta}$ nur nichtverschwindende Einträge für die Matrixelemente zwischen s- und p-artigen Zuständen, d.h. für $\Omega_{1,2} = \Omega_{2,1}$ und $\Omega_{2,3} = \Omega_{3,2}$, ergeben.

Weiterhin vereinfachen wir die Notation durch Übergang von $\Delta N_{\mathbf{q}}^{\lambda,\nu}$ zu $\Delta n_{\lambda,\nu}$ und behandeln die somit ohne explizite $\mathbf{q}$-Abhängigkeit anderweitig zu berücksichtigende notwendige Unterscheidung zwischen optisch hellen und dunklen Exzitonpopulationsanteilen durch ein effektives Streumodell, wie später noch im Unterabschnitt A.1.2 näher erörtert wird.

Für die weitere kompakte Beschreibung des Formalismus wird folgende formalisierte Vektorschreibweise für die möglichen Kombinationen an Korrelationen im betrachteten Dreiniveausystem eingeführt,

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\Delta n} &= (\Delta n_{1,1}, \Delta n_{1,2}, \Delta n_{2,1}, \Delta n_{2,2}, \Delta n_{2,3}, \Delta n_{3,2}, \Delta n_{3,3}, \Delta n_{1,3}, \Delta n_{3,1}) \\ &\equiv \left(\Delta n^{(1)}, \Delta n^{(2)}, \Delta n^{(3)}, \Delta n^{(4)}, \Delta n^{(5)}, \Delta n^{(6)}, \Delta n^{(7)}, \Delta n^{(8)}, \Delta n^{(9)}\right),\end{aligned} \tag{2.62}$$

was in die eigentlichen Rechnungen als entsprechender Spaltenvektor mit neun Elementen eingeht.

Damit kann das System aus gekoppelten Bewegungsgleichungen, das man aus Gl. (2.54) bzw. (2.57) erhält, folgendermaßen schematisch darstellen:

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Delta n^{(J)} = \sum_{(L)} = M^{(J)}_{(L)}\Delta n^{(L)} \tag{2.63}$$

bzw.

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{\Delta n} = \mathbf{M}\,\mathbf{\Delta n}\,, \tag{2.64}$$

mit den Zustandskombinationen $(J) \in \{(1),(2),(3),(4),(5),(6),(7),(8),(9)\}$ wie in Gl. (2.62) definiert. Dabei ist $\mathbf{M}$ die gesamte 9×9-Kopplungsmatrix des Systems gemäß Gl. (2.58) (als Spezialfall für das Dreiniveausystem). Diese Kopplungsmatrix des Systems, das aus den im Spaltenvektor $\mathbf{\Delta n}$ enthaltenen Korrelationen besteht, enthält wie im Zusammenhang mit Gl. (2.58) eingeführt, exzitonische Energiebeiträge sowie Kopplungsterme im Hinblick auf THz-Übergänge und Coulombstreuung zur Beschreibung der Dynamik des gesamten gekoppelten Systems. Die Dynamik des Systems kann dann numerisch mittels eines Standard-Runge-Kutta-Verfahrens [62] für geeignete Anfangsbedingungen – wie z.B. anfangs fast nur $1s$-Population gefolgt von THz-Anregung von $1s$ nach $2p$ – gelöst werden. Im Laufe der Analyse wird das System noch erweitert und durch zusätzliche Effekte wie Relaxation [26], radiativer Zerfall sowie Streuung zwischen hellen und dunklen Populationen erweitert und entsprechend modifiziert (III).

Während nämlich die p-artigen Populationen insgesamt optisch dunkel sind und somit nicht zur Photolumineszenz (PL) [44, 63] beitragen, muss man bei den s-artigen beachten, dass sie eigentlich auch noch parametrisch vom Schwerpunktimpuls $\mathbf{q}$ abhängen, und aufgrund der notwendigen Realisierung der Impulserhaltung bei Übergängen nur Exzitonen mit sehr kleinem $q \approx \mathbf{0}$ optisch hell sind, jedoch alle anderen mit größerem Impuls optisch dunkel sind [3]. Es ist also nur ein gewisser prozentualer Anteil einer gesamten s-artigen Exzitonpopulation optisch hell.

2.5. Relaxationsmechanismen

Neben Konversionsprozessen von Exzitonpopulationen, die in Abschnitt 2.3 diskutiert wurden, kann die diffusive Coulombstreuung auch Relaxationseffekte [26] hervorrufen, da $T^{\lambda,\nu}_{\mathbf{q}}$ auch andere Terme als Konversionsraten wie $r_{\mathrm{conv}} = r_{2s,2p}$ enthält. So ergeben sich beispielsweise auch Relaxationsraten wie $r_{1s,2s}$ oder $r_{2s,2s}$ etc., die zur Modellierung der Exzitondynamik – insbesondere im Langzeitverhalten – relevant sind und Relaxationsprozesse hinsichtlich von Exzitonzuständen beschreiben. Dies können z.B. nichtstrahlende Relaxation von energetisch höherliegenden Zuständen zu niedrigeren (wie von $2s$ auf $1s$) oder Abklingen von Populationen sein.

Es wurden für die numerischen Studien zwei Relaxationsmodelle verwendet, zum einen das umfassendere – im Folgenden als volles Relaxationsmodell bezeichnete – Modell, das den letztendlich in Publ. (III) vorgestellten Rechnungen zugrundeliegt, zum anderen ist das ein vereinfachtes Modell, mit dem jedoch zahlreiche im Vorfeld der eigentlichen Publikation entstandenen Simulationsergebnisse in bereits sehr zufriedenstellender Übereinstimmung zu den experimentellen Beobachtungen erzielt werden konnten.

Das volle Relaxationsmodell, auf dessen Grundlage auch einige prinzipielle Zusammenhänge diskutiert werden [vgl. auch Publ. (III)SM], wird im Detail in Abschn. A.1.1 erörtert. Das Konzept des vereinfachten Modells, dessen Details für die weitere Gesamtdarstellung ebenfalls nur am Rande interessant sind, wird in Abschn. A.1.2 behandelt.

Wie bereits erwähnt, wurden im Rahmen eines solchen vereinfachten Modells für Relaxation und Hell-Dunkel-Streuung einige Simulationen zu Beginn von Kap. 4 durchgeführt und immerhin qualitativ gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Beobachtungen erzielt. Die endgültig optimierten und in Publ. (III) eingegangen Resultate wurden dann mit dem in dieser Hinsicht umfassenderen Ansatz des vollen Modells modelliert.

Generell sei angemerkt, dass die im Rahmen der beiden Modelle beschriebenen Relaxationsmechanismen zwar für das Erreichen möglichst guter quantitativer Übereinstimmung mit den Experimenten in Publ. (III) relevant sind, aber in Bezug auf die vorliegende Arbeit nicht direkt im Mittelpunkt stehen.

2.6. Zeitaufgelöste Photolumineszenz

Sobald die Dynamik der Exzitonpopulationen $\Delta N_{\mathbf{q}}^{\lambda,\lambda}(t)$ bekannt ist, kann die zeitaufgelöste Photolumineszenz [44] mithilfe der PL-Elliottformel [2, 3]

$$\mathrm{PL}(\omega, t) = \mathrm{Im}\left[\sum_{\lambda} \frac{|\phi_\lambda(\mathbf{r}=\mathbf{0})|^2}{E_\lambda - \hbar\omega - \mathrm{i}\gamma_\lambda}\Big(\Delta N_{\mathbf{q}=\mathbf{0}}^{\lambda,\lambda} + \sum_{\mathbf{k}} |\phi_\lambda(\mathbf{k})|^2 f_{\mathbf{k}}^{\mathrm{e}} f_{\mathbf{k}}^{\mathrm{h}}\Big)\right] \tag{2.65}$$

für Emission in Normalrichtung bestimmt werden. Diese Formel folgt aus einer systematischen Herleitung [3] unter Einbeziehung quantenoptischer Fluktuationen sowie von Vielteilchenkorrelationen im Quasigleichgewicht. Die PL-Resonanzen treten also, wie der Nenner von Gl. (2.65) verdeutlicht, bei Exzitonenergien E_λ von Zuständen λ mit gerader, also insbesondere s-artiger Symmetrie auf. Jede der Resonanzen hat eine von den Streueffekten herrührende individuelle Verbreiterung γ_λ sowie eine zum Exzitonzustand ϕ_λ gehörende Oszillatorstärke $|\phi_\lambda(\mathbf{r}=\mathbf{0})|^2$. Das Auftreten der jeweiligen Resonanz bei E_λ in der PL resultiert entweder aus Exzitonpopulationen $\Delta N_{\mathbf{q}=\mathbf{0}}^{\lambda,\lambda}$ (hier mit verschwindendem $\mathbf{q}$ [16]) oder aus einem von korreliertem Elektron-Loch-Plasma stammenden Quellterm, der definiert ist gemäß $\sum_{\mathbf{k}} |\phi_\lambda(\mathbf{k})|^2 f_{\mathbf{k}}^{\mathrm{e}} f_{\mathbf{k}}^{\mathrm{h}}$, mit dem Produkt aus jeweils Elektron- und Lochverteilungen, $f_{\mathbf{k}}^{\mathrm{e}} = \langle e_{\mathbf{k}}^\dagger e_{\mathbf{k}}\rangle$ und $f_{\mathbf{k}}^{\mathrm{h}} = \langle h_{\mathbf{k}}^\dagger h_{\mathbf{k}}\rangle$.

In den entsprechenden später noch analysierten Experimenten haben wir die Situation einer sehr geringen Elektron-Loch-Dichte $n_{\mathrm{e(h)}} = \frac{1}{(2\pi)^2}\int \mathrm{d}^2k f_{\mathbf{k}}^{\mathrm{e(h)}}$ und $f_{\mathbf{k}}^{\mathrm{e(h)}} \ll 1$, da der Quantenfilm mit einem schwachen optischen Puls angeregt wird, der Dichten im Bereich von größenordnungsmäßig $n_{\mathrm{e(h)}} = 10^9\ \mathrm{cm}^{-2}$ erzeugt. Gleichzeitig ist die optische Anregung zumeist resonant mit dem $1s$-Zustand. In dieser Situation erzeugt die optische Anregung zuerst $1s$-Polarisation, die dann effizient in eine inkohärente $1s$-Exzitonpopulation $\Delta N_{\mathbf{q}}^{1s,1s}$ konvertiert wird, während der Dephasierung und damit dem Zerfall der Polarisation [8]. Somit enthält die PL sowohl einen Populationsbeitrag ($\Delta N_{\mathbf{0}}^{1s,1s}$) als auch einen Beitrag mit Elektron-Loch-Plasmadichten.

Das relative Gewicht von Exziton- und Plasmabeiträgen hängt im Wesentlichen von den Anregungsbedingungen ab [7]. Für die gegenwärtigen Untersuchungen ist $\Delta N_{\mathbf{0}}^{1s,1s}$ relevant,

was linear mit $n_{\mathrm{e(h)}}$ skaliert, da nahezu 100 % der Elektron-Loch-Paare unter den betrachteten inkohärenten Bedingungen zu Exzitonen gebunden sind. Gleichzeitig skaliert der Elektron-Loch-Plasmabeitrag zur PL wie $f^{\mathrm{e}}_{\mathbf{k}} f^{\mathrm{h}}_{\mathbf{k}} \sim n^2_{\mathrm{e(h)}}$, also quadratisch in n. Daher sind die PL-Resonanzen in den analysierten Experimenten dominiert durch Exzitonpopulationen aufgrund der vorliegenden untersuchten Situation einer niedrigen Dichte mit jedoch hohem Exzitonenanteil. Somit kann also der Plasmabeitrag in der zweiten Zeile von Gl. (2.65) vernachlässigt werden, sodass sich als die vereinfachte Elliottformel

$$\mathrm{PL}(\omega, t) = \mathrm{Im}\left[\sum_{\lambda} \frac{|\phi_\lambda(\mathbf{r}=\mathbf{0})|^2}{E_\lambda - \hbar\omega - \mathrm{i}\gamma_\lambda} \Delta N^{\lambda,\lambda}_{\mathbf{q}=\mathbf{0}}\right] \tag{2.66}$$

ergibt und die THz-induzierten Änderungen in der PL direkt aus den Änderungen der entsprechenden Exzitonpopulationen folgen.

3. Modellierung anregungsinduzierter Dephasierungseffekte

Wie im vorangegangenen Kap. 2 bereits theoretisch diskutiert, werden die im Halbleitermaterial mithilfe optischer Anregung mit einem Feld erzeugten Polarisationen und Elektron-Loch-Plasmadichten durch coulombwechselwirkungsbedingte Streueffekte beeinflusst und modifiziert. Man spricht in diesem Zusammenhang, wie schon erwähnt, von anregungsinduzierten Dephasierungseffekten (excitation-induced dephasing, EID) [1–4, 43], die durch impulsabhängige Streuung zwischen den Ladungsträgern bestimmt werden. Nachdem in Kap. 2 die theoretischen Grundlagen zur Modellierung dieser Effekte eingeführt wurden, werden diese nun im Rahmen erster numerischer Modellstudien simuliert und untersucht. Die meisten hier vorgestellten Untersuchungen beziehen sich zunächst noch auf den kohärenten Bereich, wo die Doublet-bezogenen Streueffekte zur anregungsdichtenabhängigen Dephasierung der Polarisationen und somit zu spektralen Verbreiterung sowie Umverteilung und Vermischung von Resonanzen führen. Es wird zumeist die Exzitonbasis verwendet, die wie im Theorieteil angesprochen, auf formaler Ebene ein Bindeglied darstellt zwischen kohärenten Exzitonen, also Polarisationen, und inkohärenten Exzitonen im Sinne von wirklich durch Zweiteilchenkorrelationen gebundenen Elektron-Loch-Paaren. Dies macht auch mathematisch nachvollziehbar, dass somit viele der in diesem Kapitel studierten Effekte – wie Übergänge zwischen exzitonischen Zuständen und Dephasierung sowie Vermischung von Resonanzen – sich auch durch geeignete Analogieschlüsse auf den inkohärenten Bereich übertragen lassen und somit zum Verständnis exzitonischer Coulombstreueffekte auch von allgemeinem Interesse sind.

3.1. Diffusive Streuung im Impulsraum

Mithilfe des diffusiven Ansatzes von Gl. (2.30) lassen sich die Streuung der Polarisation $P_{\mathbf{k}}$ aus Gl. (2.6) sowie äquivalent dazu die Streuung der Wellenfunktion in der verallgemeinerten Exzitonbasis (2.12) effektiv modellieren und für numerische Studien nutzen.

Es lässt sich anhand elementarer vektorgeometrischer und analytischer Überlegungen zeigen, dass sich die Winkelintegration des diffusiven Ansatzes in Gl. (2.30) sogar noch eliminieren lässt, sodass man die vereinfachte, nur noch von den Beträgen der Wellenvektoren abhängige Form

$$\gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = -\mathrm{i}\gamma\left[\delta_{k,k'} - \Theta\left(1 - \left|\frac{k'^2 - k^2 - K^2}{2kK}\right|\right)\right] \equiv \gamma_{k,k'} \tag{3.1}$$

erhält. Dabei ist Θ die Heaviside-Funktion („Stufenfunktion“), die die Bedingung $\left|\frac{k'^2-k^2-K^2}{2kK}\right| \leq 1$ erzwingt, was wiederum $|k' - k| \leq K$ impliziert.

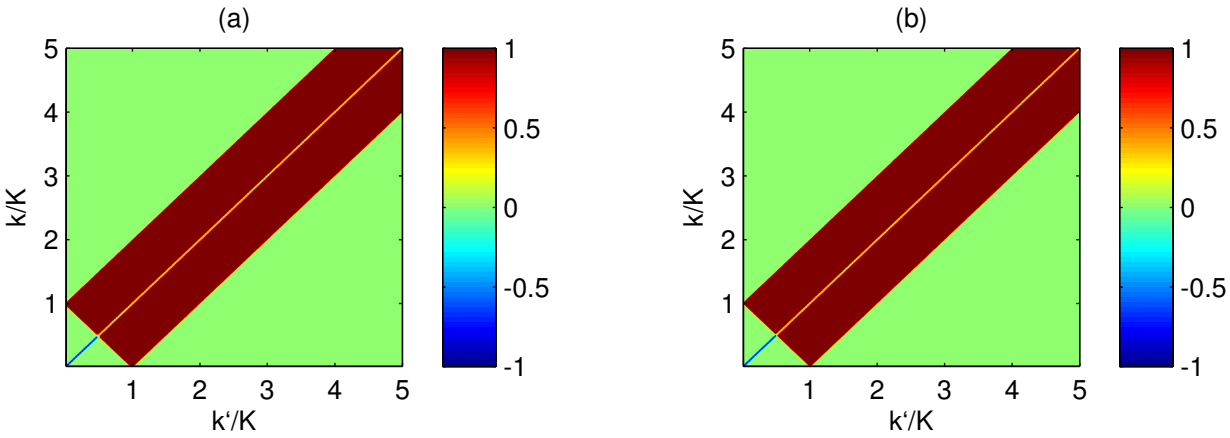


Abbildung 3.1.: Contourplot der diffusiven Streumatrix (auf 1 normiert), (a) direkt aus numerischer Auswertung von Gl. (2.30) und (b) unter Ausnutzung der analytisch vereinfachten Beziehung (3.1).

Eine graphische Veranschaulichung der diffusiven Streumatrix (2.30) ist in Abb. 3.1 zu sehen, und zwar (a) direkt aus numerischer Auswertung von Gl. (2.30) und (b) unter Ausnutzung der analytischen Beziehung (3.1). Es ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung, die die analytischen Überlegungen im Rahmen der Genauigkeit der Betrachtungen bestätigt, sodass der analytisch abgeleitete Ausdruck als Hilfestellung zum Verständnis der numerischen Zusammenhänge sowie zur weiteren Vereinfachung numerischer Auswertungen verwendet werden kann.

Man erkennt deutlich, dass der diffusive Ansatz zu nichtdiagonalen Kopplungen zwischen Impulsen $\hbar\mathbf{k}$ und $\hbar\mathbf{k}'$ führt, solange diese größenordnungsmäßig in einem durch den Streuparameter K gegebenen, von der Diagonale abweichenden, korridorartigen Streifen von rund $|\mathbf{k}-\mathbf{k}'| \leq K$ liegen. Bei Transformation in die Exzitonbasis führt dann diese Kopplung und Vermischung von Zuständen im $\mathbf{k}$-Raum zu entsprechenden Kopplungs- und Vermischungseffekten zwischen exzitonischen Zuständen, wie sich in den nachfolgend präsentierten Studien bei Anwendung des diffusiven Streumodells im Detail zeigen wird.

3.2. Streueffekte exzitonischer Zustände

Grundlage für die Betrachtung der diffusiven Coulomb-Streueffekte auf die exzitonischen Zustände bildet die verallgemeinerte Wanniergleichung (2.12), die in vorteilhafter Weise alle relevanten Effekte der Coulombwechselwirkung in einer problemangepassten Basisdarstellung mathematisch elegant integriert. Es sei mit Verweis auf die theoretischen Diskussionen in Kap. 2 daran erinnert, dass dieses verallgemeinerte exzitonische Eigenwertproblem einerseits den Coulombterm der gewöhnlichen Wanniergleichung (2.7) umfasst, der nur das Coulombpotential enthält und analog zum Wasserstoffproblem zur Ausbildung der klassischen exzitonischen Eigenfunktionen führt. Andererseits enthält sie jedoch zusätzlich auch wie erörtert

den Coulomb-bedingten Streuterm, der bei der Lösung des gesamten verallgemeinerten Eigenwertproblems im Rahmen des diffusiven Ansatzes (2.30) mitberücksichtigt wird. Das daraus resultierende Zusammenwirken von effektivem Coulombpotential und zusätzlichem Streuterm hat bemerkenswerte Konsequenzen auf die resultierenden Eigenzustände, wie nachfolgend illustriert wird.

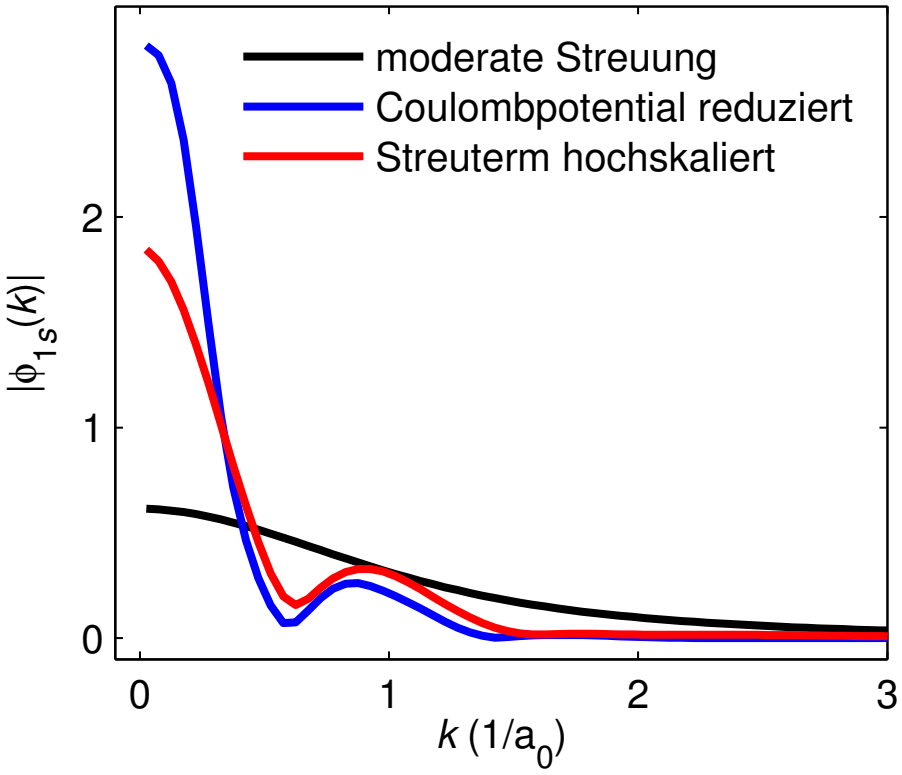
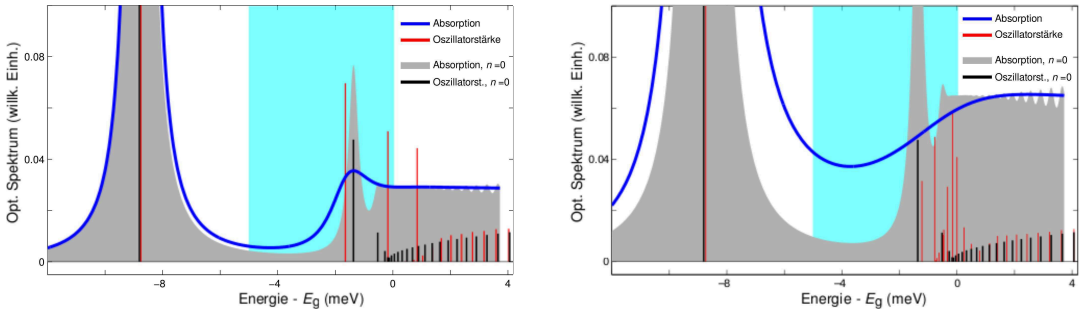


Abbildung 3.2.: Coulombeffekte auf exzitonische 1s-Wellenfunktion (Absolutbetrag) der verallgemeinerten Wannierbasis. Vergleich der Situation moderater diffusiver Streuung (Parameterwert $\mathrm{Im}(\gamma) = -0.7E_\mathrm{B}$, schwarze Linie) sowie stark erhöhter Streuung durch Reduktion des Coulombpotentials mit Faktor 0.08 (blaue Linie) sowie durch Hochskalierung des Streubeitrags (Parameterwert $\mathrm{Im}(\gamma) = -2.0E_\mathrm{B}$, rote Linie). Die übrigen diffusiven Parameterwerte betragen in allen drei Fällen $\mathrm{Re}(\gamma) = 0.7E_\mathrm{B}$ sowie $K = 1\,\mathrm{a}_0^{-1}$. Es werden die exzitonischen Skalierungseinheiten mit Bohr'schem Radius a_0 und Bindungsenergie E_B verwendet.

Abbildung 3.2 veranschaulicht das Zusammenspiel dieser Coulombeffekte auf die exzitonische 1s-Wellenfunktion der verallgemeinerten Wannierbasis. Die Darstellung ermöglicht durch den dargestellten Vergleich verschiedener charakteristischer Testsituationen ein tieferes Verständnis davon, welche Einflüsse die beiden Terme jeweils im einzelnen auf das Gesamtergebnis haben. Zunächst wird der Fall moderater Streuung (schwarze Kurve) betrachtet, bei

der die gewöhnliche $1s$-Gestalt der Wellenfunktion, die sie auch bei kompletter Ausschaltung der Streuung – d.h. bei Auswertung der gewöhnlichen Wanniergleichung besitzt (nicht explizit gezeigt) – kaum modifiziert. In diesem Fall beschränkt sich der Einfluss der Streuung auf eine leichte Modifikation der Verteilung der Funktion hinsichtlich Höhe und Ausdehnung im **k**-Raum ohne signifikante Formänderung. Der Einfluss moderater Streuung ist also im Hinblick auf die Wellenfunktionen relativ gering und manifestiert sich eher spektral in den durch die Imaginärteile der komplexwertigen Eigenwerte beschriebenen exzitonresonanzabhängigen Verbreiterungseffekten, die später noch diskutiert werden. Bemerkenswert wird jedoch die Situation, wenn der Einfluss der Streueffekte im Vergleich zu dem des Coulombpotentials dominant wird. Diese Situation lässt sich auf zwei letztendlich im Ergebnis äquivalente Arten testen: Zum einen durch Reduzierung des effektiven Coulombpotentials (blaue Kurve), was physikalisch beispielsweise durch starke Abschirmeffekte realisiert werden kann. Zum anderen kann diese Situation direkt durch Hochskalierung des Streuterms (rote Kurve), d.h. physikalisch durch stark erhöhte Aktivität von Streuprozessen, realisiert werden. In diesen beiden Fällen, wo die Streuwirkung über die bindende Wirkung der Coulombwechselwirkung dominiert, ergibt sich eine mit einem Interferenzmuster vergleichbare oszillierende Struktur, mit der die Wellenfunktion moduliert wird. Im Extremfall bei völliger Vernachlässigung des Coulombpotentials würden die resultierenden Lösungen schließlich in die Eigenfunktionen des reinen Streuproblems übergehen (wie in ähnlicher Weise in Publ. (III)SM analytisch für den inkohärenten Bereich diskutiert). Beide Realisierungmöglichkeiten dieser Situation dominanter Streuung lassen sich physikalisch durch entsprechende Erhöhung der Anregungsdichte der Ladungsträger umsetzen, da auf diese Weise sowohl Abschirmeffekte das effektive Coulombpotential reduzieren als auch die erhöhten Dichten – wie im Zusammenhang der EID-Effekte diskutiert – zu erhöhter Streuaktivität führen. Ähnliche streuungsbedingte Oszillationseffekte werden auch noch – dann unter Fouriertransformation in den Ortsraum – im Rahmen von Kap. (IV) diskutiert werden, wo auch der unmittelbare Zusammenhang des diffusiven Streuparameters K mit den Oszillationseffekten verdeutlicht wird, der sich bereits auch hier erkennen lässt. Weiterhin wird in diesem Zusammenhang in Kap. (IV) auch nachvollziehber werden, dass beispielsweise auch mittels eines Magnetfeldes gezielt die Stärke der Coulombstreuung kontrolliert und somit die in Abb. 3.2 veranschaulichten Situationen durch diesen Kontrollmechanismus selektiv eingestellt werden können. Festzuhalten bleibt als Erkenntnis mit besonderer Bedeutung für die weiteren in dieser Arbeit präsentierten Studien: Die Coulombstreuung ist in der Lage, Gestalt und Symmetrieeigenschaften der exzitonischen Zustände zu modifizieren. Die ursprünglichen nur aus dem Coulombpotential resultierenden Wellenfunktionen werden somit durch die Streueffekte gestört und entsprechend in neue Eigenzustände versetzt, die sich fundamental von den ungestörten unterscheiden können. Somit wird auch bereits eine Idee davon vermittelt, dass daraus Konsequenzen hinsichtlich der Modifikation von Symmetrieübergangsregeln zwischen den Zuständen resultieren können, weil die Rollen der ursprünglichen Zustände aufgehoben und die Symmetrieeigenschaften vermischt werden. Derartige Effekte ermöglichen schließlich im inkohärenten Bereich die bemerkenswerten Coulomb-vermittelten intraexzitonischen Übergänge, die in Kap. (4) noch im Detail Gegenstand der Betrachtungen sein werden [vgl. auch Publ. (III)]. In mathematisch-formaler Hinsicht ist noch anzumerken, dass bemerkenswerterweise alle erörterten Coulombeffekte intrinsisch auf effektive Weise mithilfe der verallgmeinerten Basisdarstellung elegant



(a) Wenig Streuung: $K = 0.2/a_0$ (b) Mehr Streuung: $K = 0.7/a_0$

Abbildung 3.3.: Einfluss des Streuparameters beim diffusiven Modell. (a) Kleines K, also wenig Streuung, im Vergleich zu (b) erhöhtem K und damit mehr Streuung (K jeweils in Einheiten des inversen Bohr'schen Radius [1,5]). Aufgetragen sind die mit (ohne) Einbeziehung von Dichte und Streuung berechneten Oszillatorstärken an den Positionen der exzitonischen Resonanzen als vertikale rote (schwarze) Linien. Das jeweils entsprechende optische Absorptionsspektrum mit (ohne) Dichte/Streuung ist als blaue Kurve (grau schattierte Fläche) gezeigt. Der Fall ohne Dichte/Streuung dient als Vergleichsreferenz, um die dichtenbedingten Streueffekte in Abhängigkeit des Streuparameters zu identifizieren. Der zyanfarben markierte Spektralbereich in der Umgebung der ursprünglichen Nulldichte-$2s$-Resonanz dient zur Auswertung des streuungsbedingten Clustering-Effekts.

beschrieben werden können, ohne dass es nötig ist, die ungestörten Eigenzustände in einem zusätzlichen Rechenschritt – wie es im Fall der Standardbasis ohne Streuterm nötig wäre – durch externe Behandlung der streuungsbedingten Kopplungen zu modifizieren. Somit leistet der Aspekt der problemangepassten Exzitonbasisdarstellung einen wesentlichen Beitrag zum Konzept für eine effektive Behandlung der Coulombstreueffekte.

Im Folgenden werden Ergebnisse von Berechnungen mithilfe des diffusiven Streumodells mit korrespondierenden Ergebnissen aus Rechnungen in Zweiter Born'scher Näherung [57,64] miteinander verglichen. Somit kann der Frage nachgegangen werden, inwieweit das diffusive Modell, das immerhin wie im Theorieteil ausführlich diskutiert, mikroskopisch aufgrund von Symmetrieeigenschaften zu motivieren ist, in der Lage ist, Resultate von vollen oder zumindest in noch höherem Maße mikroskopischen Rechnungen zu reproduzieren.

Ein wichtiges streuungsbedingtes Phänomen ist das bei erhöhten Anregungsdichten und dadurch verstärkter Streuung auftretende *Clustering* [57] von höheren exzitonischen Resonanzen um die ursprüngliche (Niedrigdichte-)$2s$-Position, sodass sich dadurch im optischen Absorptionsspektrum ein kollektiver Resonanzpeak ausbildet [57].

Abbildung 3.3 zeigt zwei Beispielfälle um zu illustrieren, wie der Clusteringeffekt von niedrigen zu höheren Streuimpulsparametern $|\mathbf{K}| \equiv K$ zunimmt. Dargestellt sind jeweils die mit (ohne) Einbeziehung von Dichte und Streuung berechneten Oszillatorstärken an den Positionen der exzitonischen Resonanzen als vertikale rote (schwarze) Linien. Das jeweils entsprechende optische Absorptionsspektrum mit (ohne) Dichte/Streuung ist als blaue Kurve

(grau schattierte Fläche) gezeigt. Der Fall ohne Dichte/Streuung dient als Vergleichsreferenz, um die dichtenbedingten Streueffekte in Abhängigkeit des Streuparameters zu identifizieren. Der zyanfarben markierte Spektralbereich in der Umgebung der ursprünglichen Nulldichte-$2s$-Resonanz dient zur Auswertung des streuungsbedingten Clustering-Effekts. Offensichtlich gibt es für kleine Werte wie $K = 0.2\,{}^{1}/_{a_0}$ [Fig. 3.3(a)] immer noch zwei klar voneinander getrennt aufgelöste Einzelresonanzen, die den $2s$-Peak bilden, während für $K = 0.7\,{}^{1}/_{a_0}$ [Fig. 3.3(b)] immerhin schon ungefähr neun als Cluster auftretende Resonanzen, die gemeinsam einen kollektiven $2s$-Peak bilden, zu beobachten sind.

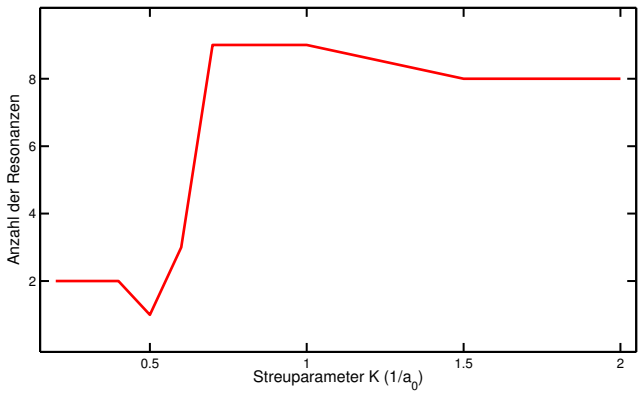


Abbildung 3.4.: Clustering-Effekt als Funktion des diffusiven Streuparameters K.

Um den Clusteringeffekt zusammenzufassen, stellt Abb. 3.4 die Zahl der geclusterten $2s$-Resonanzen als Funktion des diffusiven Streuimpulsparameters K für eine Ladungsträgerdichte von $n = 6 \cdot 10^9\,{}^{1}/_{\mathrm{cm}^2}$ dar. Man kann deutlich erkennen, dass der Clusteringeffekt stark an Bedeutung gewinnt oberhalb eines Schwellenwertes von $K \approx 0.7\,{}^{1}/_{a_0}$ und nahezu gesättigt ist bei ungefähr $1.5\,{}^{1}/_{a_0}$ auf einem Niveau von ungefähr acht geclusterten Resonanzen.

Abb. 3.5 zeigt Ergebnisse, die berechnet wurden mithilfe der mikroskopischen EID-Rechnungen in Zweiter Born'scher Näherung, die im Weiteren als „volle" Rechnungen bezeichnet werden. Die Zuordnung der dargestellten Größen ist analog zu Abb. 3.3. Der Vergleich mit den zuvor präsentierten Resultaten des diffusiven Modells zeigt, dass für jeweils vergleichbare Dichten wie z.B. $n = 6 \cdot 10^9\,{}^{1}/_{\mathrm{cm}^2}$, der Clusteringeffekt bei den vollen Rechnungen viel stärker als in der diffusiven Näherung ist. In Zweiter Born'scher Näherung streuen die kollektiven $2s$-Resonanzen relativ weit in die Bandlücke hinein in Richtung der darunter liegenden $1s$-Resonanz. Dies geschieht zu einem höheren Grad als im Falle der diffusiven Näherung, wo es auch eine kollektive $2s$-Resonanzenansammlung gibt, die jedoch mehr um die ursprüngliche (Niedrigdichte-) $2s$-Position herum clustert, sodass kein so deutliches Auffächern in Richtung $1s$ auftritt.

Im Vergleich zum vollen EID-Modell, ist also der diffusive Ansatz nur eingeschränkt in der Lage, das stark dichteabhängige Auffächern der kollektiven Resonanzen in die Bandlücke hinein Richtung $1s$-Position zu reproduzieren, zumindest solange man – im Rahmen von Gl. (2.16) mit Ansatz (2.30) – bei einer rein imaginären diffusiven Streumatrix $\gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ und somit einem rein reellwertigen diffusiven Vorfaktor γ bleibt. Die in den diffusiven Rechnun-

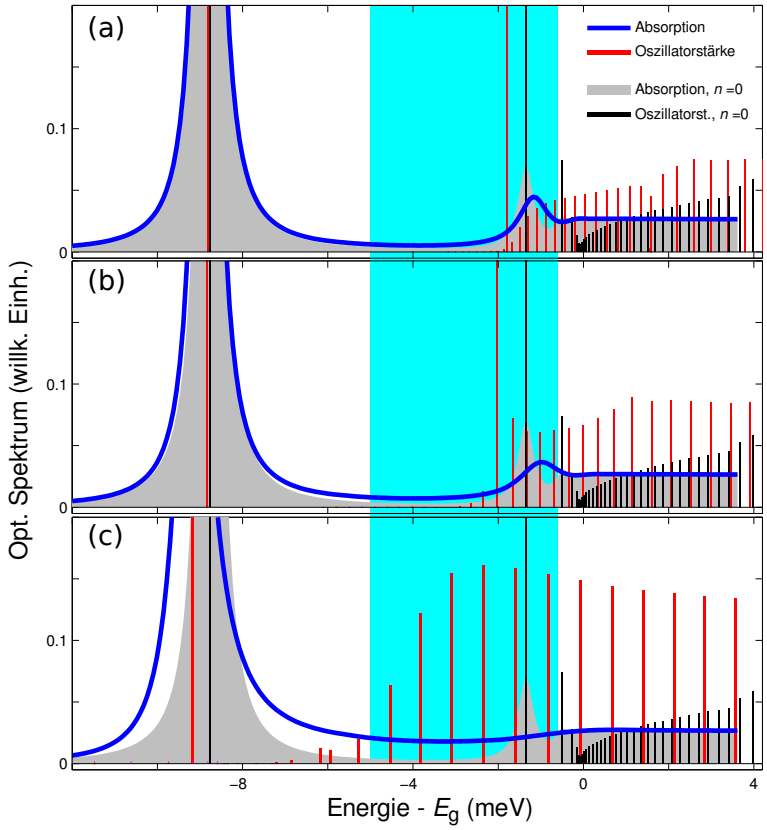


Abbildung 3.5.: Volle Rechnungen bei Variation der Anregungsdichte (a) $n = 5 \times 10^8\,\mathrm{cm}^{-2}$, (b) $n = 1 \times 10^9\,\mathrm{cm}^{-2}$ und (c) $n = 6 \times 10^9\,\mathrm{cm}^{-2}$. Zuordnung der dargestellten Größen analog zu Abb. 3.3.

gen intrinsisch enthaltene dichtenabhängige Modifikation der EID-Effekte ist sehr schwach, weil im Gegensatz zu den vollen Rechnungen das diffusive Modell keine explizite Dichtenabhängigkeit im Streuterm aufweist. Die einzige explizite Dichtenabhängigkeit der diffusiven Rechnungen ist enthalten in dem Term der verallgemeinerten Wanniergleichung (2.12), der den Phasenraumfüllfaktor und die Coulombrenormierung enthält. Ansonsten gibt es beim diffusiven Ansatz nur die parametrische K-Abhängigkeit, die den streuungsbedingten Impulsaustausch und damit den Grad der Streuung charakterisiert, indem höhere K-Werte einem höheren Grad an Streuung entsprechen, da mehr Impulsübertragung bei Streuprozessen beschrieben wird. Da nun aber physikalisch mehr Streuung implizit höhere Ladungsträgerdichten voraussetzt, damit überhaupt mehr Ladungsträger untereinander durch Streuung Impulse austauschen können, muss dieser Tatsache im diffusiven Modell durch ein dichtenangepasstes K Rechnung getragen werden. Oder anders herum ausgedrückt: Ein höheres K impliziert effektiv auch die Annahme höherer Dichten. In den vollen Rechnungen ist dieser physikalische Zusammenhang, dass höhere Dichten tendenziell zu mehr Coulombstreuung führen, durch das Auftreten explizit impulsabhängiger Ladungsträgerdichteverteilungsterme,

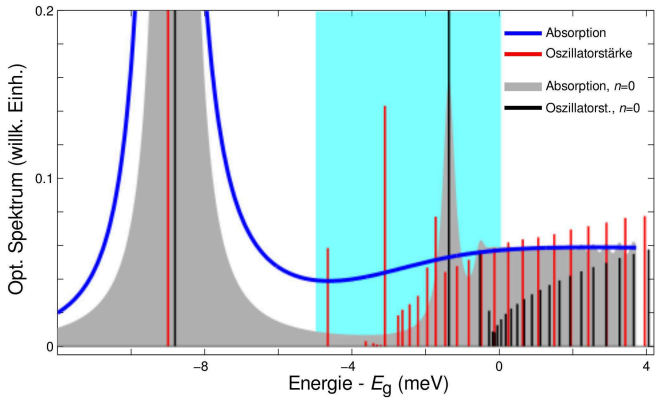


Abbildung 3.6.: Diffusives Modell mit komplexem $\gamma = 0.7 \cdot (1 - \mathrm{i})E_\mathrm{B}$ sowie $K = 0.7\,\mathrm{a}_0^{-1}$ für $n = 6 \cdot 10^9\,{}^1/_{\mathrm{cm}^2}$.

die $f_\mathbf{k}$ und Kopplungen dazwischen enthalten, automatisch mit eingeschlossen.

Wie in Abb. 3.6 zu sehen ist, können die Resultate des diffusiven Modells weiter verbessert werden durch Einführung eines komplexwertigen Vorfaktors γ. Das führt dann zu einem Auffächern der kollektiven $2s$-Resonanzen in die Bandlücke Richtung $1s$-Resonanz in qualitativer Übereinstimmung mit den vollen Rechnungen, sogar bis unter -4 meV. Vorher, mit rein reellwertigem diffusiven γ, verblieben die $2s$-Resonanzen in einem Bereich bis höchstens -2 meV.

Um die Ergebnisse zusammenzufassen, vergleichen wir schließlich die Resultate der vollen [Abb. 3.5] und diffusiven [Abb. 3.7] Rechnungen für drei Beispieldichten in jeweils direkter Gegenüberstellung. Für das diffusive EID, muss der Streuparameter K angepasst werden als Funktion der Dichte, um die fehlende explizite $f_\mathbf{k}$-Abhängigkeit zu ersetzen und die Resultate der vollen Rechnungen, die diesen Aspekt automatisch ohne weitere Parametermodifikation außer der Dichte selbst enthält, zu reproduzieren. Man stellt fest, dass das dichteabhängige Clustering von Resonanzen um den ursprünglichen $2s$-Peak zumindest qualitativ von beiden Modellen gut beschrieben werden kann. Allerdings ist der Hauptunterschied, dass mithilfe des diffusiven Modells die Verstreuung und das Auffächern der kollektiven Resonanzen nicht so einfach wie im Fall des vollen Modells simuliert werden kann. Immerhin kann ein moderater Auffächerungs- und Verschiebungseffekt in Richtung $1s$ mithilfe des diffusiven Modells reproduziert werden, sodass auch dieser Aspekt zumindest qualitativ im Rahmen des diffusiven Modells darstellbar ist. Um die Ergebnisse in dieser Hinsicht weiter zu verbessern, müsste man eine Erweiterung des diffusiven Modells vornehmen, beispielsweise durch Einbeziehung von mehr als nur einem charakteristischen Streuimpuls K, der für die resultierenden Zustandsaustauschprozesse gewisse Limitationen nach sich zieht, oder durch explizite Einbeziehung einer Dichtenabhängigkeit.

Für die weiteren Einsatzzwecke des diffusiven Modells im weiteren Verlauf dieser Arbeit sind die bestehenden Möglichkeiten zur effektiven Modellierung der Coulombstreueffekte – wie insbesondere Dephasierungs- und Zustandskopplungsphänomene – mithilfe des bestehenden Ansatzes allerdings völlig ausreichend, zumal das diffusive Modell im Vergleich zu

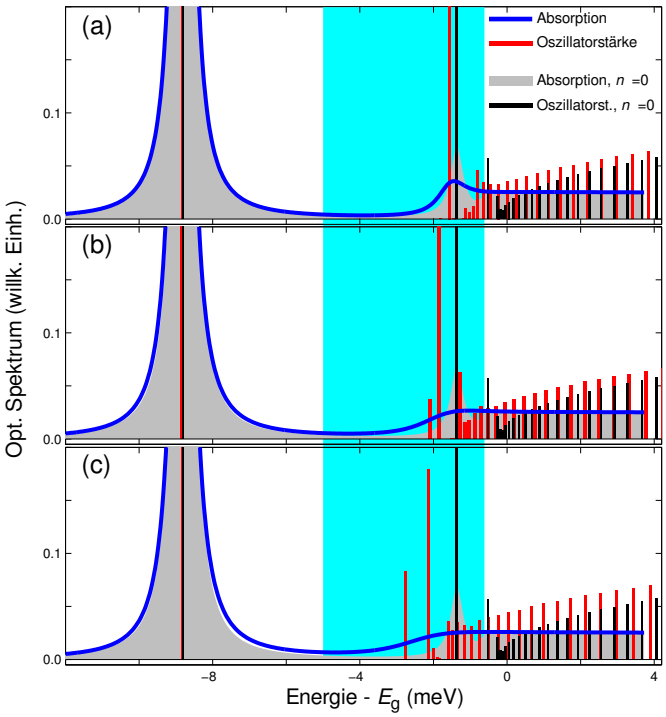


Abbildung 3.7.: Diffusives Modell mit dichteangepasstem K. (a) $K = 0.2\,\mathrm{a}_0^{-1}$, (b) $K = 0.4\,\mathrm{a}_0^{-1}$ und (c) $K = 0.5\,\mathrm{a}_0^{-1}$, korrespondierend zu den Anregungsbedingungen (a)-(c) in Abb. 3.5.

den vollen Rechnungen wesentlich effizienter (mit weniger Rechenaufwand) zu relativ realistischen Ergebnissen führt. Zudem wurden bisher keine vollen Rechnungen für die Streuung p-artiger Zustände, die für die nachfolgenden Untersuchungen von Streu- und Dephasierungseffekten in der THz-Spektroskopie relevant sind, durchgeführt. Somit stellt der diffusive Streuansatz im Rahmen der verallgemeinerten Wanniergleichung eine solide und effiziente Grundlage für physikalisch realistische Simulationen dar.

3.3. Anregungsdichteabhängige Terahertz-Spektroskopie

Bevor im nächsten Kapitel THz-Übergänge an inkohärenten Exzitonpopulationen diskutiert werden, soll hier anregungsdichtenabhängige polarisationsinduzierte THz-Spektroskopie im kohärenten Bereich betrachtet werden. Es wird $1s$-resonante optische Pump-Voranregung zur Erzeugung von $1s$-Polarisation und Ladungsträgerdichten angenommen. Im Unterschied zu der Situation im nächsten Kapitel wird jedoch nicht gewartet, bis durch Polarisations-Populations-Konversion die kohärente Polarisation in eine inkohärente Population umgewandelt wurde, sondern es wird unmittelbar nach dem optischen Pump-Puls die THz-Abfrage (*probe*) durchgeführt und somit das THz-Spektrum unter kohärenten Bedingungen aufgenommen. Um die THz-Antwort des Systems auf derartige Anregung unter anregungsdichteabhängigem

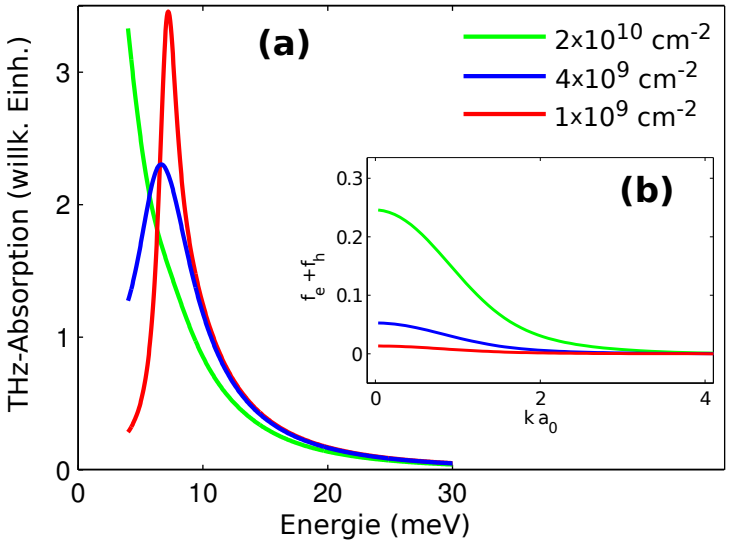


Abbildung 3.8.: THz-EID-Effekte: (a) THz-Spektren für Ladungsträgerdichten (Fermiverteilungen vgl. Teilbild (b)) von $1 \times 10^9\,\mathrm{cm}^{-2}$ (rot), $4 \times 10^9\,\mathrm{cm}^{-2}$ (blau), und $2 \times 10^{10}\,\mathrm{cm}^{-2}$ (grün).

Coulombstreueinfluss zu simulieren, wird die verallgemeinerte Wanniergleichung Gl. (2.12) für *s*- und *p*-artige Zustände ausgewertet und daraus mithilfe der entsprechend verallgemeinerten THz-Elliottformel [1, 58] die dichteabhängige THz-Absorption bestimmt. Die dichteabhängig angepassten diffusiven Streuparameter wurden ähnlich wie in Ref. [58] anhand von Referenzrechnungen optischer Absorptionsspektren in Zweiter Born'scher Näherung [64] extrahiert und zur Auswertung der verallgemeinerten Wanniergleichung und damit der THz-Elliottformel [1, 58] verwendet.

Abbildung 3.8 zeigt mit steigender Ladungsträgerdichte im Trend eine klare Rotverschiebung und eine zunehmende mit Intensitätsabschwächung verbundene Verbreiterung – und somit Dephasierung – der Resonanz des THz-induzierten exzitonischen $1s$-$2p$-Übergangs. Diese Beobachtungen stehen in Übereinstimmung mit früheren Studien wie z.B. Ref. [65].

4. Coulomb-korrelierte Terahertz-Übergänge von Exzitonen

Schon im vorigen Teil dieser Arbeit konzentrierte sich der Hauptschwerpunkt auf Vielteilcheneffekte mit besonderer Berücksichtigung von Terahertz- und Coulombaspekten. Allerdings waren die vorgestellten Modellstudien noch aus einem sehr allgemeinen und grundlegenden Blickwinkel motiviert. Der nächste Schritt, der in diesem Kapitel vollzogen wird, besteht aus der Anwendung und weiteren Modifikation des mikroskopischen Ansatzes im Hinblick auf experimentelle Beobachtungen, was schließlich den Weg zur Publikation (III) geebnet hat.

In der hier beschriebenen Studie, deren Ergebnisse in Publikation (III) vorgestellt werden, dienen THz-Pulse dazu, Übergänge zwischen den Eigenzuständen von Exzitonpopulationen herbeizuführen und die dabei auftretenden Coulombstreueffekte zu analysieren.

Die grundlegende Idee des experimentell untersuchten Aufbaus kann folgendermaßen zusammengefasst werden: Zunächst wird das Quantenfilmmaterial der qualitativ hochwertigen Proben durch einen optischen Pump-Puls vorangeregt, um auf diesem Wege durch Abwarten der Polarisations-Populations-Umwandlung schließlich Exzitonpopulationen zu erzeugen. Die entsprechenden Exzitoneigenzustände werden dann im nächsten Schritt mit einem THz-Puls angesprochen, um so durch die entsprechend resonante THz-Anregung Übergänge zwischen den exzitonischen Vielteilchenzuständen zu induzieren. Die von den optisch aktiven Exzitonpopulationen ausgehende Photolumineszenz [63] wird dann zeitaufgelöst als physikalische Kenngröße zur Beobachtung der entsprechenden Populationen sowie der Übergänge zwischen diesen analysiert und somit als Visualisierungsmethode der Populationen und intraexzitonischen Übergänge verwendet [44]. Dabei beobachtet man in der so gemessenen exzitonischen PL eine vorübergehende Intensitätsabschwächung (*Quenching*) der von der $1s$-Exzitonpopulation ausgehenden PL-Emission [28,66]. Dieses bekannte Phänomen kann leicht nachvollziehbar dem THz-induzierten $1s$-$2p$-Übergang zugeschrieben werden, bei dem Exzitonpopulationen vom optisch aktiven $1s$- zum optisch dunklen $2p$-Zustand transferiert werden [28, 66]. Damit einhergehend beobachtet man gleichzeitig – und das ist die über vorige Studien hinausgehende neue Beobachtung – eine bemerkenswerte und auffällig ausgeprägte Erhöhung der $2s$-Exzitonenemission (III). Im Gegensatz zum erwartungsgemäßen $1s$-Quenching tritt dieses Phänomen auf den ersten Blick völlig unerwartet auf, da der direkte $1s$-$2s$-Übergang nach den bekannten in Kap. 2 erörterten Dipolauswahlregeln verboten ist und zudem der $1s$-$2p$-resonante THz-Puls zu stark nichtresonant zum $2p$-$2s$-Übergang ist, um als Erklärung infrage zu kommen. Somit scheidet also eine ausschließlich auf THz-Antwort basierte Erklärung für den unerwarteten $2s$-PL-Überschuss aus, sodass die Ursache des Phänomens anderweitig erklärt werden muss (III).

Auf Basis der in Kap. 2 vorgestellten mikroskopischen Vielteilchentheorie kann diese experimentell beobachtete Situation dann erfolgreich beschrieben und erklärt werden. Es wird dort

gezeigt, wie aufgrund von einer aus der diffusiven Natur der Coulombstreuung resultierenden Vermischung von $2s$- und $2p$-Zuständen ein – über die gewöhnlichen Dipolauswahlregeln hinausgehender – effektiver THz-induzierter Übergang zwischen $1s$- und $2s$-Populationen postuliert werden muss (III). Im aktuellen Kapitel wird nun demonstriert, wie der somit theoretisch postulierte Mechanismus im direkten Vergleich mit den experimentellen Resultaten auch quantitativ erfolgreich modelliert und simuliert werden kann. Es ist zu beachten, dass der unerwartete Zustandstransfer zwar THz-induziert und somit ein klares THz-Phänomen ist, da er nur bei THz-Anregung in Erscheinung tritt, aber gleichzeitig nur aufgrund von Coulombstreuung erklärt werden kann, da er nur in derartigen durch Coulombwechselwirkung korrelierten exzitonischen Systemen auftritt (III).

In diesem Sinne kann man den Zustandstransfer als eine Art THz-stimulierte Coulombstreuung oder andersherum betrachtet als Coulomb-korrelierten THz-Übergang charakterisieren, was somit einmal mehr verdeutlicht, wie eng THz- und Coulomb-bedingte Vielteilcheneffekte zusammenhängen und als kombinierte Mechanismen zusammenwirken können.

Es wurde bereits in Kap. 2 detailliert gezeigt, dass das THz-Feld durch die Dipolkopplung Polarisationen im Sinne von nichtdiagonalen exzitonischen Korrelationen $\Delta n_{\lambda,\nu}$ erzeugen kann. Insbesondere wurde dort im Detail gezeigt, dass der direkte $1s$-$2s$-Übergang dipolverboten ist, wohingegen THz-Strahlung dipolerlaubte Übergänge zwischen $1s$ und $2p$ hervorrufen kann. Darüberhinaus hat sich gezeigt, dass Dreiteilchen-Coulombstreuung, die durch den Tripletbeitrag T beschrieben wird, diese Übergangssymmetrieregeln brechen kann und somit eine effektive Streuung zum $2s$-Zustand hervorrufen kann. In diesem Zusammenhang wurde auch motiviert, warum ein einfaches Dephasierungsmodell nicht in der Lage ist, diese Übergangssymmetrien zu brechen und daher ein diffusiver Ansatz zur Erklärung benötigt wird. Insbesondere wurden die Einzelheiten des zur Approximation der Tripletstreuung verwendeten diffusiven Streumodells diskutiert. Auf dieser Grundlage können nun die konkreten numerischen Simulationsergebnisse vorgestellt und erörtert werden.

Die analysierten Experimente wurden bei niedrigen Temperaturen durchgeführt, bei denen die optischen Eigenschaften von qualitativ hochwertigen Halbleitern überwiegend durch Exzitonen im Sinne von durch Coulombwechselwirkung wasserstoffähnlich gebundenen Elektron-Loch-Paaren maßgeblich bestimmt werden [3]. In Halbleitern mit direkter Bandlücke sind die energetischen Abstände intraexzitonischer Übergänge typischerweise im THz-Frquenzbereich. Dabei folgen die entsprechenden intraexzitonischen Übergänge im Wesentlichen den gleichen Auswahlregeln wie die Dipolübergänge im Wasserstoffatom [1]. Daher kann man das Vorhandensein von Exzitonpopulationen in geeigneter Weise durch Analyse der Resonanz des $1s$-$2p$-Übergangs detektieren und auswerten [6, 30, 67–73].

Wie im Abschnitt 2.6 von Kap. 2 im Zusammenhang mit der Diskussion der PL-Elliottformel (2.66) diskutiert, ist eine besonders geeignete Beobachtungsmethode zur Nachverfolgung der Dynamik von Exzitonpopulationen und THz-induzierten Exzitonübergängen die zeitaufgelöste PL-Spektroskopie nach kombinierter Anregung mit optischem Pump-Puls und nachfolgendem THz-Feld [74]. Da wie erläutert ausschließlich optisch aktive („helle“) s-artige Zustände zur PL beitragen (s. Kap. 2), kann ein THz-induzierter intraexzitonischer Populationstransfer von optisch aktiven zu optisch dunklen Zuständen wie der $1s$-$2p$-Übergang als deutliche Intensitätsabschwächung (Quench) der PL des Anfangszustands, also im konkreten Fall der $1s$-PL, beobachtet werden [28, 29, 66].

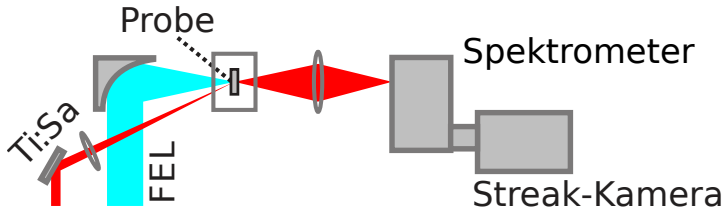


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus für beide ausgewerteten Experimente (Exp. 1 und Exp. 2, vgl. Abschn. 4.1). Der Ti:Sa-Laser erzeugt den optischen Pump-Puls, der FEL die dazu verzögerte THz-Anregung am Ort der Probe, deren emittierte PL-Spektren zeitaufgelöst durch Spektrometer und Streak-Kamera detektiert und aufgezeichnet werden. Die Darstellung orientiert sich an Abb. 1(a) von Publ. (III).

Wie in Publikation (III) dargestellt, wird diese Methode der zeitaufgelösten PL-Spektroskopie in der dort präsentierten Studie verwendet, um nachzuvollziehen, wie ein THz- Puls Änderungen in der zeitaufgelösten PL bewirkt, um so Rückschlüsse auf die Dynamik der zugrundeliegenden Exzitonpopulationen zu ziehen. Die THz-Anregung erfolgt dabei hinreichend lange Zeit nach der Voranregung durch den resonanten optischen Pump-Puls, um auf diese Weise sicherzustellen, dass nach erfolgter Polarisations-Populations-Umwandlung der THz-Puls im Wesentlichen nur noch auf inkohärente Exzitonpopulationen im Materialsystem trifft. Neben dem Quenching der $1s$-PL beobachtet man den bemerkenswerten zeitweisen Anstieg der $2s$-PL, was wie erläutert als Anzeichen für den effektiv stattfindenden „Nettoübergang“ von $1s$ nach $2s$ interpretiert werden muss. Mithilfe der in Kap. 2 dargelegten systematischen Vielteilchentheorie [1] wird offensichtlich, dass der THz-induzierte $1s$-$2p$-Übergang von einem durch Coulombstreuung bedingten $2p$-$2s$-Übergang begleitet wird. Dieser durch Coulombstreuung ermöglichte aber durch THz-Anregung stimulierte letztendlich stattfindende $1s$-$2s$-Transfer ist eine ausgesprochene Besonderheit, die wechselwirkende Vielteilchensysteme in Halbleitern auszeichnet und die in dieser Form in atomaren Systemen nicht möglich sind [1](III).

4.1. Zugrundeliegende Experimente

Schematisch wird in Abb. 4.1 gezeigt, wie in den dieser Arbeit zugrundeliegenden Experimenten die zeitaufgelöste PL nach aufeinanderfolgender Anregung durch den optischen Puls eines Titan:Saphir(Ti:Sa)-Lasers und einen THz-Puls aus einem Freie-Elektronen-Laser (FEL) gemessen wird (III). Es wurden zwei Experimente ausgewertet und mit entsprechenden Simulationen der intraexzitonischen Übergänge verglichen: Zum einen sind das Messungen aus der Gruppe von Junichiro Kono (Rice University Houston, USA), auf denen die gesamten im Rahmen dieses Kapitels vorgestellten Vorarbeiten zur Publ. (III) und dem zugehörigen Zusatzmaterial (SM) basieren. Diese experimentellen Daten werden im Folgenden als Exp. 1

bezeichnet. Zum anderen gab es kurz darauf dazu analoge Messungen aus der Gruppe um Sangam Chatterjee (Marburg) an Proben mit höherem Reinheitsgrad und somit reduzierten Unordnungseffekten. Diese Daten, an denen die Beobachtungen mit noch größerer Klarheit reproduziert und bestätigt werden konnten, liegen dem Hauptteil von Publ. (III) zugrunde und werden im Folgenden als Exp. 2 bezeichnet.

In Exp. 1 wurden die intraexzitonischen Übergänge in einer Mehrfachquantenfilmstruktur (Probe 1) aus fünfzehn undotierten 8 nm dicken und durch 15 nm dicke Barrieren getrennten Quantenfilmen untersucht [(III)SM]. Die $1s$-Exzitonresonanz in der PL liegt bei 1.331 eV bei einer Linienbreite von 7.8 meV (volle Halbwertsbreite), was mit einem Faktor von 3.4 wesentlich größer ist als die in Exp. 2 beobachtete Linienbreite von 2.3 meV. Dies legt im Vergleich die Annahme nahe, dass Exp. 1 durch deutlich mehr Probenunordnung charakterisiert ist [vgl. (III) u. SM].

Experiment 1 wurde bei einer Gittertemperatur von 5 K durchgeführt und der Ti:Sa-Laser hatte eine Pulsbreite von 5 ps sowie eine Zentralfequenz, die einer Wellenlänge von 850 nm (1.460 eV) entspricht. Aufgrund der Anregungsbedingungen liegen die auftretenden Ladungsträgerdichten im Bereich von schätzungsweise deutlich unter $10^{10}\,\mathrm{cm}^{-2}$ (III), sodass die später vorgestellten Simulationen in guter Näherung im Niedrigdichtelimes durchgeführt werden können. Die Photonenenergie der optischen Anregung ist so gewählt, dass oberhalb der $1s$-Exzitonresonanz (1.331 eV), aber unterhalb der Bandkante von GaAs (1.519 eV bei 5 K) angeregt wird. Unter den vorliegenden Anregungsbedingungen ist sichergestellt, dass die Elektron-Loch-Paare ausschließlich in den Quantenfilmen angeregt werden und darüber hinausgehende Effekte ausgeschlossen werden können. In den Simulationen kann also ohne Einschränkungen ein herausgegriffener Quantenfilm als vereinfachtes Modellsystem betrachtet werden, ohne die Vorhersagekraft der Rechnungen einzuschränken. Der THz-Puls mit einer Pulsdauer von rund 30 ps hat eine Anregungsfrequenz, die $\hbar\omega_{\mathrm{THz}} = 10.5\,\mathrm{meV}$ entspricht, was nahezu resonant mit dem $1s$-$2p$-Übergang ist.

Die Referenz-PL (ohne THz-Einwirkung) wurde gemessen durch hinreichend lange Verzögerung des FEL-Pulses (um rund 2 ns) gebenüber dem Ti:Sa-Laserpuls, sodass dieser Fall im Hinblick auf die theoretische Modellierung effektiv einer Situation „ohne THz“ entspricht (und im Folgenden z.T. auch so benannt wird). Der Fall mit wirksamer THz-Anregung zur Beobachtung der unmittelbaren THz-induzierten Effekte wurde hingegen gemessen durch Verzögerung des FEL-Pulses von nur rund 200 ps gegenüber dem Ti:Sa-Puls.

In den Messungen von Exp. 2, die dem Hauptteil von Publ. (III) zugrundeliegen, wurden ebenfalls eine Mehrfachquantenfilmstruktur (Probe 2) verwendet, allerdings bestehend aus 20 $In_{0.06}Ga_{0.94}As$- Quantenfilmen untersucht. Die Quantenfilme der bei einer Gittertemperatur von 10 K untersuchten Heterostruktur haben eine Dicke von jeweils 8 nm und sind von 130 nm dicken GaAs-Barrieren voneinander getrennt. Durch diese Schichtstrukturzusammensetzung kann man auch bei dieser Probe davon ausgehen, dass alle nicht trivialen Kopplungseffekte zwischen den Schichten in guter Näherung vernachlässigbar sind [75](III). Somit kann man die Struktur auch in diesem Fall wieder im Modell effektiv als einen einzigen Quantenfilm behandeln, bei dem sich die Stärke der PL einfach nur additiv aus den Beiträgen der einzelnen Quantenfilme zusammensetzt, sodass die Mehrfachstruktur nur dazu dient, die PL-Intensität mit der Anzahl der Filme hochzuskalieren [76]. Aufgrund der Gegebenheiten hinsichtlich der materialspezifischen Exzitonresonanzen ist eine Situation gegeben, die effektiv gut im Rah-

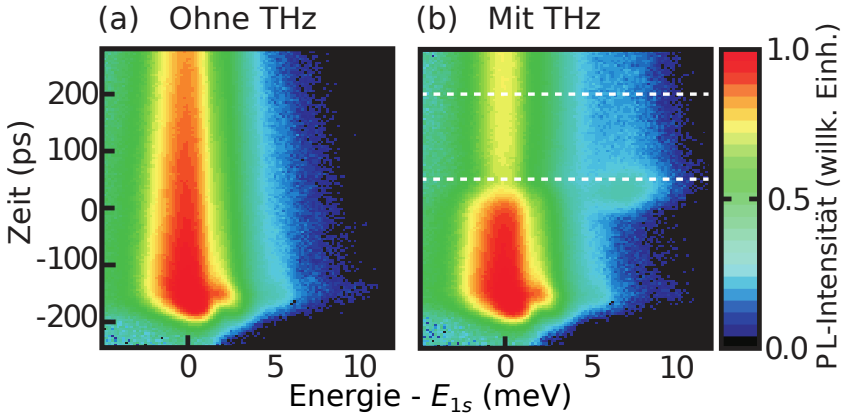


Abbildung 4.2.: Spektral und zeitlich aufgelöste gemessene PL-Intensitätsverteilung (a) ohne und (b) mit THz-Anregung (Daten aus Exp. 2). Die weißen gestrichelten horizontalen Linien markieren Zeitpunkte für im Folgenden analysierte Momentaufnahmen (s. Abb. 4.3). Eine ähnliche Darstellung findet sich in Publ. (III).

men der Zweibandnäherung beschreibbar ist [7, 77].

Die probenspezifische $1s$-$2s$-Energiedifferenz beträgt schätzungsweise 6.7 meV und die entsprechende $1s$-$2p$-THz-Übergangsenergie 6.9 meV.

Der Ti:Sa-Laser populiert durch $1s$-resonante Anregung (bei 1.471 eV) den $1s$-Exzitonzustand. Der FEL emittiert Pulse mit Pulsdauern von 30 ps und einer Wellenlänge von 191 μm, was wiederum $1s$-$2p$-resonanter THz-Anregung entspricht, sodass die THz-Anregungsbedingungen äquivalent zu Exp. 1 sind.

Im Falle beider Experimente werden die Pulse der zwei Strahlungsquellen (Ti:Sa-Laser und FEL) mit jeweils gewünschter Verzögerung zueinander (zur Ein- bzw. Ausschaltung der THz-Effekte, s.o.) synchronisiert und auf die Probe fokussiert. Die unter den jeweiligen Anregungsbedingungen von der Probe emittierte PL wird dann schließlich sowohl spektral als auch zeitlich aufgelöst mittels eines Spektrometers in Kombination mit einer angefügten *Streak*-Kamera („Schmierbild-Kamera“) detektiert und analysiert. Alle weiteren für die theoretische Analyse nicht unmittelbar erforderlichen experimentellen und technischen Gegebenheiten [78] werden im Detail in Publikation (III) erläutert.

4.2. Beobachtungen und Diskussion

Der relativ schwache optische Puls (III) koppelt resonant (Exp. 2) bzw. etwas oberhalb der Resonanz (Exp. 1) an das $1s$-Niveau, sodass $1s$-Polarisation angeregt wird, die dann schließlich in eine inkohärente $1s$-Exzitonpopulation umgewandelt wird. Dieser Prozess der Umwandlung von Polarisationen in Populationen geschieht im Wesentlichen mit charakteristischen Zeitskalen von etwa <10 ps, wie in Ref. [8] gezeigt wird (III). Somit ist sichergestellt, dass die THz-Anregung in beiden Experimenten und für beide Fälle erst nach erfolgter Polarisation-Populations-Konversion stattfindet – sowohl im Fall mit kurzer Verzögerung von rund 200 ps zur Analyse der THz-Effekte als auch erst recht für den Referenzfall.

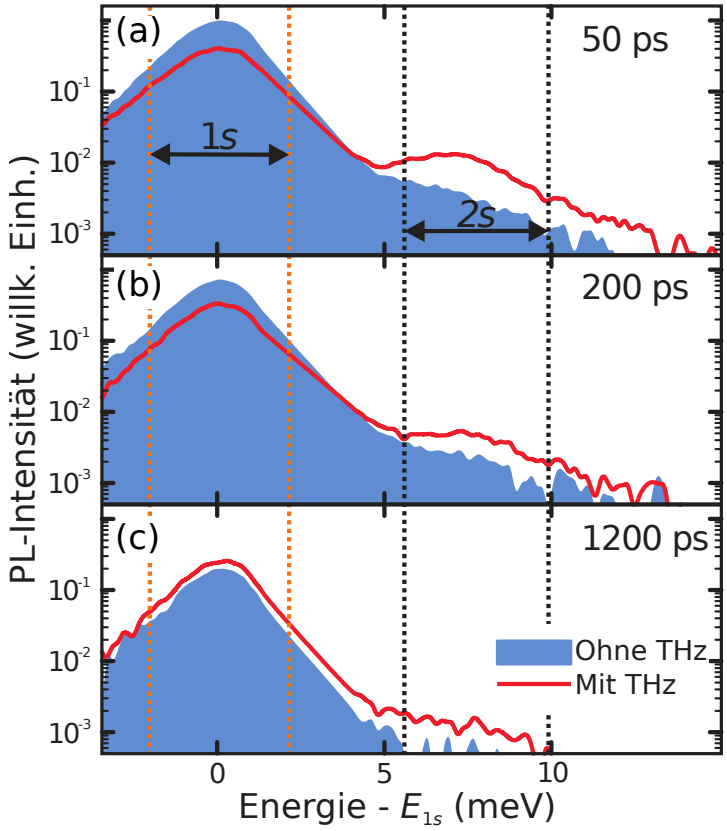


Abbildung 4.3.: Gemessene PL-Spektren (Exp. 2): Referenz-PL „ohne THz“(blau schattierte Fläche) im Vergleich zur PL mit THz-Anregung (rote durchgezogene Linie) auf halblogarithmischer Skala aufgetragen, für drei verschiedene Zeiten t (a)-(c) nach der THz-Anregung. Die beiden ersten Zeitpunkte [(a) und (b)] sind in Abb. 4.2 durch horizontale gestrichelte Linien markiert. Eine ähnliche Darstellung findet sich in Publ. (III).

Beispielhaft sind in Abb. 4.2 PL-Messdaten (aus Exp. 2), die (a) ohne THz-Anregung gemessen wurden, dem entsprechenden Fall (b) mit kombinierter Anregung, d.h. mit Wirksamkeit der THz-Einflüsse, vergleichend gegenübergestellt. Die zeitlich (y-Richtung) und spektral (x-Richtung) aufgelöste PL-Intensitätsverteilung ist jeweils als entsprechende Farbverteilung (s. Farbskalalegende) wiedergegeben.

Die Zeitskala t der Darstellung ist so gewählt, dass der Nullpunkt im Zentrum des THz-Pulses liegt. Wie man in Abb. 4.2(a) sieht, fällt die PL-Intensität nach anfänglicher Anregung durch den optischen Puls ohne THz-Auswirkung exponentiell auf einer Zeitskala von ungefähr 600 ps ab. Der THz-Puls in Abb. 4.2(b) kommt, wie in Abschnitt 4.1 bei der Charakterisierung der experimentellen Bedingungen erwähnt, rund 200 ps nach dem optischen Puls an. Damit ist wie bereits erläutert sichergestellt, dass der Polarisations-Populations-Transfer bereits abgeschlossen ist und somit bei der THz-Anregung nur noch inkohärente $1s$-Populationen überwiegend in den $2p$-Zustand und teilweise in das Ionisationskontinuum angeregt werden [40]. Ein solcher Populationstransfer vernichtet $1s$-Populationen, sodass die entsprechen-

de PL-Intensität der $1s$-Resonanz abgeschwächt wird, in Übereinstimmung mit Vorhersagen aus den Refn. [28, 66]. Zusätzlich zu diesem Quenching der $1s$-PL beobachtet man eine deutliche zeitweise Intensitätserhöhung im Bereich der $2s$-Emission, die zeitlich mit dem Wirken des THz-Pulses aus dem FEL zusammenfällt. Nach dem $1s$-PL-Quench zeichnet sich eine Regeneration der $1s$-PL ab, die sich jedoch auf einer deutlich langsameren Zeitskala als das Quenching abspielt.

Um ein besseres quantitatives Nachvollziehen der THz-induzierten Veränderungen zu ermöglichen, sind in Abb. 4.3(a)-(c) Momentaufnahmen von gemessenen PL-Emissionsspektren für drei repräsentative Zeitpunkte t mit (rote durchgezogene Linie) und ohne (blau schattierte Fläche) THz-Anregung dargestellt. Innerhalb einer relativ kleinen Zeitspanne von $t = 50\,\mathrm{ps}$ unmittelbar nach dem THz-Puls beobachtet man, wie in Abb. 4.3(a) zu sehen, einen Abfall der $1s$-PL-Intensität um 46 %, was erwartungsgemäß dem bekannten THz-Feld-induzierten Quenching-Mechanismus entspricht (III).

Allerdings kommt es – wie in Abb. 4.3(a), d.h. zum Zeitpunkt $t = 50\,\mathrm{ps}$, ebenfall deutlich zu sehen – zusätzlich zu dem gut zu verstehenden $1s$-PL-Quenching dazu, dass die THz-Anregung eine deutliche Erhöhung der $2s$-Resonanz verursacht. Diese Beobachtung ist – wie einleitend bereits motiviert – zunächst unerwartet, da der direkte $1s$-$2s$-Übergang nach den optischen Dipolauswahlregeln dipolverboten ist. Dass dies der Fall ist, lässt sich im gegebenen Fall der betrachteten InGaAs-Quantenfilme damit begründen, dass optisches Dipolmatrixelement, Coulombmatrixelement und Bandenergien für Anregungen nahe dem Γ-Punkt, die für unsere Studien relevant sind, Rotationsymmetrie besitzen, wie in Ref. [79, 80] gezeigt wird (III). Die Details zu den Kopplungsregeln wurden in Kap. 2 erläutert [vgl. auch Publ. (III)].

Zum Zeitpunkt $t = 200\,\mathrm{ps}$ ist dann in Abb. 4.3(b) zu erkennen, wie die THz-bedingt reduzierte $1s$-PL (rotes Spektrum) sich im Vergleich zu $t = 50\,\mathrm{ps}$ wieder in Richtung der Referenz-PL (blaue Fläche) regeneriert (Quench-Rückgang) und wie der THz-induzierte $2s$-Überschusspeak abklingt.

Für $t = 1200\,\mathrm{ps}$ – also bereits sehr lange Zeit nach der THz-Anregung, dem $1s$-Quench und dem $2s$-Überschuss – beobachtet man, wie in Abb. 4.3(c) gezeigt, ein anderes bemerkenswertes Phänomen: Die $1s$-PL übertrifft in ihrer Intensität sogar die Referenz-PL (ohne THz-Anregung), woraus man schließen kann, dass zu diesem späten Zeitpunkt auch mehr leuchtende, d.h. optisch aktive, $1s$-Exzitonen als Quelle der PL im System verfügbar sind. Die Erklärung für dieses Phänomen liegt in einer Art Speichereffekt, den der THz-induzierte Transfer von Exzitonen in optisch dunkle Zustände [81] wie $2p$ bewirkt, die aufgrund der Dipolauswahlregeln nicht radiativ zerfallen können (III). Im Vergleich zum Referenzfall, dass ohne THz die entsprechenden Populationen im $1s$-Zustand verbleiben und von da strahlend in den Grundzustand rekombinieren, werden somit Populationen in den dunklen Zuständen vor radiativem Zerfall bewahrt und somit ihre Lebensdauer hinausgezögert. Diesen Effekt bezeichnet man auch als *Shelving* (III). Wenn die so angeregten und durch den Shelving-Effekt in ihrem Zerfall verzögerten Populationen nun auf längeren Zeitskalen in den energetisch niedrigeren $1s$-Zustand relaxieren (nicht-radiativ), kommen im $1s$-Zustand dann im Vergleich zum Referenzfall ohne THz-induziertes Shelving (d.h. mit fortschreitendem radiativen Zerfall) mehr Populationen an, was zu dem letztendlichen Überschuss im $1s$-Zustand im Langzeitverhalten führt. Der THz-Puls führt somit also zum einen zu den beschriebenen Populationstrans-

ferprozessen und zum anderen zu einem dadurch bedingten insgesamt verminderten radiativen Zerfall während des Gesamtprozesses aus THz-Anregung und Relaxation. Man sollte sich vor Augen führen, dass nichtstrahlende Rekombination (in den Grundzustand) in den untersuchten Proben unter den experimentell realisierten Anregungsbedingungen keine maßgebliche Rolle spielt und somit vernachlässigt werden kann (III).

4.3. Theoretische Erklärung und Modellierung

Das Ziel besteht nun darin, auf der Basis der experimentell motivierten Beobachtungen Simulationen der analysierten THz- und Coulombprozesse auf der Grundlage der in Kap. 2 vorgestellten theoretischen Konzepte zu erarbeiten und diese mit den experimentellen Ergebnissen zu vergleichen.

Um die THz-induzierten Veränderungen in der PL – sowohl im Hinblick auf die experimentellen Daten also auch auf die Simulationen – direkt zu analysieren, bietet sich die Bestimmung der Differenz-PL an, die definiert wird als

$$\Delta\mathrm{PL}(E,t) = \mathrm{PL}_{\mathrm{THz}}(E,t) - \mathrm{PL}_{\mathrm{ref}}(E,t)\,, \tag{4.1}$$

d.h. als Differenz zwischen der Situation mit ($\mathrm{PL}_{\mathrm{THz}}$) und dem Referenzfall ($\mathrm{PL}_{\mathrm{ref}}$) ohne THz-Anregung. Die THz-bedingten Veränderungen können also durch Abzug des Referenz-PL-Hintergrundes unmittelbar visualisiert werden.

Schließlich kann man ΔPL noch spektral in Umgebungen um den jeweils interessanten Bereich (*region of interest*, ROI) von $1s$- und $2s$-Resonanz integrieren, um die Veränderungen innerhalb dieser ROI besser aufzulösen und diese jeweils für Experiment und Theorie zu vergleichen.

$$\Delta\mathrm{PL}_{\lambda}(t) = \int_{\mathrm{ROI}(\lambda)} \mathrm{d}E\; \Delta\mathrm{PL}(E,t)\,, \tag{4.2}$$

mit $\lambda = 1s, 2s$.

Die theoretischen Grundlagen für die Simulationen sind im Wesentlichen in Kap. 2 eingeführt und diskutiert worden, daher werden an dieser Stelle nur nochmals im Überblick die wichtigsten Eckpunkte des theoretischen Rahmenkonzepts für die Modellierung aufgegriffen und zusammengefasst.

Um das unerwartete Auftreten des Anstiegs in der $2s$-PL im Detail theoretisch zu erklären, gehen wir der Frage nach, wie die Coulombwechselwirkung die THz-induzierten Exzitonenübergänge und die daraus resultierende PL verändert. Dabei konzentrieren wir uns auf die Betrachtung der Anregungsdynamik in einem einzelnen herausgegriffenen Quantenfilm – was aufgrund der bereits vorher erwähnten Eigenschaften der Mehrfachquantenfilmstruktur, die sich im Ergebnis additiv verhält, keine signifikante Einschränkung im grundlegenden Verständnis darstellt. Die mikroskopischen Eigenschaften der Exzitonen sind definiert über die Zweiteilchenkorrelationen $c_{\mathrm{X}}^{\mathbf{q},\mathbf{k}',\mathbf{k}}$ gemäß Gl. (2.35), deren Dynamik (unter THz-Einfluss sowie unter Einbeziehung der Coulombstreuung) im Impulsraum durch Gl. (2.36) bzw. in der Exzitonbasis durch Gl. (2.54) gegeben ist.

Wie in Ref. [1] gezeigt, wird der an die Zweiteilchenkorrelationsdynamik ankoppelnde – in Kap. 2 eingehend diskutierte – Tripletstreuterm T vorwiegend durch Coulombstreuung

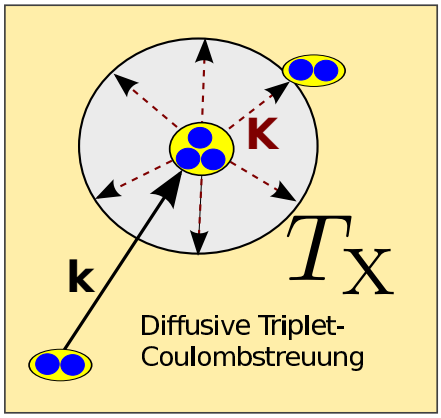


Abbildung 4.4.: Schematische Darstellung der Wirkung von Coulombstreuung bis zum Tripletlevel auf Zweiteilchenkorrelationen (Doublets).

im Sinne von Boltzmann-Streuung bestimmt, wobei die jeweiligen Exzitonkorrelationen Impulsüberträge mit Plasma und anderen Zweiteilchenkorrelationen austauschen. Daraus folgt, dass T aufgrund der involvierten nichttrivialen Quantenkinetik ein kompliziertes Funktional von Exzitonpopulationen darstellt (III). Nichtsdestotrotz braucht man die Quantenkinetik nicht in ihrem vollen Umfang explizit nachzuvollziehen um die Auswirkungen der mit T zusammenhängenden Coulomb-Streumechanismen auf die THz-Übergänge schlüssig zu modellieren und zu erklären. Stattdessen braucht man nur in Betracht zu ziehen, dass die eintreffenden Exzitonen (im reziproken Raum betrachtet) in neue Impulszustände gestreut werden. Dies geschieht mit der Randbedingung, dass die Gesamtzahl der hinein- und herausgestreuten Korrelationen c_X (vorher und nachher) konstant bleibt (III). Somit erzeugt also T *diffusive* Coulombstreuung der Exzitonen untereinander, wie in Kap. 2 im Detail gezeigt wurde. Daher können also Exzitonkorrelationen, die durch THz-Anregung im Zustand $c_X^{\mathbf{q},\mathbf{k}',\mathbf{k}}$ erzeugt wurden, durch Streuung in einen neuen Zustand wie beispielsweise $c_X^{\mathbf{q},\mathbf{k}'+\mathbf{K},\mathbf{k}}$ oder $c_X^{\mathbf{q},\mathbf{k}',\mathbf{k}+\mathbf{K}}$ gelangen, wobei der als Streuparameter auftretende Wellenvektor $\mathbf{K}$ einem typischen mittleren Impulsübertrag im Streuprozess entspricht (III). Die Auswirkungen des diffusiven Charakters der Coulombstreuung auf die bereits durch THz-Übergänge gekoppelten Exzitonkorrelationen lassen sich somit effektiv durch den diffusiven Ansatz (2.41) modellieren.

In sehr schematischer Weise lässt sich die Wirkungsweise der diffusiven Coulombstreuung auf Tripletlevel, d.h. bis hin zu Dreiteilchenkorrelationen, als Ursache für Zustandsänderungen von Zweiteilchenkorrelationen im $\mathbf{k}$-Raum wie in Abb. 4.4 anschaulich motivieren – wobei hier deutlich einschränkend betont werden muss, dass es sich wirklich nur um eine anschauliche Motivation handelt, die in den Details der Darstellung nicht die volle physikalische Situation widerspiegelt sondern nur die prinzipielle Idee vermittelt.

Der so definierte Streuansatz T_{diff} stellt eine Verallgemeinerung des diffusiven Modells nach Gl. (2.29) [8] dar, das bereits theoretisch in Kap. 2 diskutiert und dann praktisch für numerische Studien in Kap. 3 verwendet wurde, um die nur jenseits der Näherung mit konstanter Dämpfung erklärbaren Effekte der anregungsinduzierten Dephasierung (*excitation-induced dephasing*, EID) [1] zu simulieren und in ihren wesentlichen Eigenschaften schlüssig zu er-

klären.

Um die Wirkung der diffusiven Coulombstreuung auf die durch den THz-Puls erzeugten $2p$-Populationen zu analysieren, benutzen wir die Exziton-Basistransformation Gl. (2.43), die es uns ermöglicht, die Korrelationen in ihre zu den spektralen Resonanzen gehörigen Komponenten zerlegt zu betrachten. Die jeweiligen Exzitonpopulationen sind dann gegeben durch die Diagonalelemente $\Delta N_{\mathbf{q}}^{\lambda,\lambda}$ – und damit bestimmt durch die Exzitonwellenfunktionen $\phi_\lambda(\mathbf{k})$ – , wohingegen die Nichtdiagonalelemente $\Delta N_{\mathbf{q}}^{\lambda,\nu\neq\lambda}$ die Exzitonübergänge beschreiben (Details s. Kap. 2). Die diffusive Streuung von $2p$ nach $2s$ kann somit in der Exzitonbasis durch Betrachtung des $2p$-Beitrages aus Gl. (2.51) bestimmt werden. Damit ergibt sich

$$\frac{\partial}{\partial t}\Delta N_{\mathbf{q}}^{2s,2s}\bigg|_{2p} = \Delta N_{\mathbf{q}}^{2p,2p}/\tau_{\mathrm{conv}} \,, \tag{4.3}$$

mit $\tau_{\mathrm{conv}} = 1/r_{\mathrm{conv}}$, wodurch sich die Streurate r_{conv} bzw. Zeitkonstante τ_{conv} für den streuungsbedingten Übergang bestimmen lässt (s. Kap. 2):

$$\frac{2\pi}{\tau_{\mathrm{conv}}} \equiv \gamma \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\theta_{\mathbf{K}} \left|\sum_{\mathbf{k}} \phi_{2p}(\mathbf{k})^\star \, \phi_{2s}(\mathbf{k}+\mathbf{K})\right|^2 . \tag{4.4}$$

Es ist anzumerken, dass aufgrund der experimentell vorliegenden Niedrigdichtesituation die Simulationen in guter Näherung auf Basis des Nulldichtelimes (d.h. insbesondere auch ohne Streuterm in der Wanniergleichung) durchgeführt werden und somit ein reellwertiges Eigenwertproblem mit Identität zwischen links- und rechtshändigen Wellenfunktionen vorliegt, was diesbezügliche Notationen vereinfachen kann.

Wie man sieht, ist die Kopplung zwischen $2p$- und $2s$-Zuständen vorhanden, sofern $\mathbf{K}$ nicht der Nullvektor ist, da die Orthonormalität von $2s$- and $2p$-Wellenfunktionen nur für $\mathbf{K} = 0$ (d.h. für den Fall ohne Streuung) gilt, aber für endliche Impulsüberträge verletzt wird und zu nichtverschwindenden Übergangsraten führt.

Abgesehen von der Coulomb-bedingten $2p$-$2s$-Kopplung führt die Coulomb-Wechselwirkung auch zur Relaxation der $2s$-Populationen ins Quasigleichgewicht auf einer Zeitskala, die durch die Zeitkonstante τ_{rel} gegeben ist. Der kombinierte Effekt von τ_{conv} und τ_{rel} erzeugt neue Coulomb-bezogene Eigenzustände, bei denen $2s$- und $2p$-Zustände vermischt werden (s. Kap. 2 sowie (III)SM). Man beachte, dass die dipolerlaubten $1s$-$2p$- und $2p$-$2s$-Übergänge alleine ohne Coulombstreuung keinen effizienten Populationstransfer von $1s$ nach $2s$ bewirken können, da der THz-Puls nicht resonant mit dem $2p$-$2s$-Übergang ist.

Bedingt durch die Eigenschaft, dass die $2s$-$2p$-Vermischung von Streueffekten herrührt, zerfällt die so erzeugte $2s$-Population mit einer Zerfallsrate von $\tau_{2s}^{-1} = \tau_{\mathrm{rel}}^{-1} - \tau_{\mathrm{conv}}^{-1}$, die dann folglich auch den schnellen Zerfall der $2s$-Überschuss-PL bestimmt, wie in Publ. (III)SM gezeigt. Für spätere Zeiten erreicht die $2s$-Population ein Quasi-Gleichgewicht, sodass sich auf der Zeitskala des durch Phononen-bedingte Relaxation im Langzeitverhalten ein langsamerer Zerfall mit τ_{phon} ergibt [(III)SM] .

Die THz-Dynamik gemäß Gl. (2.54) wird numerisch gelöst unter Einbeziehung aller relevanten Exzitonzustände – sowohl optisch helle als auch optisch dunkle – und unter Berücksichtigung der diffusiven Coulombstreuung gemäß dem Ansatz aus Gl. (2.48. Die Schwerpunktsimpulse von dunklen und hellen Exzitonen werden dabei mitberücksichtigt – zunächst im

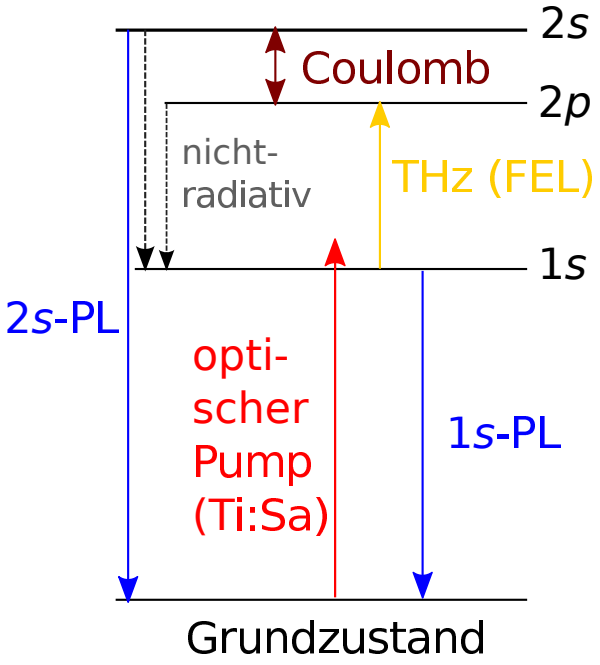


Abbildung 4.5.: Schematische Darstellung des betrachteten exzitonischen Dreiniveausystems mit Einzeichnung der wichtigsten Anregungs- und Übergangsprozesse. Der optische Ti:Sa-Pump-Puls (rot) kann wahlweise – wie aktuell dargestellt – leicht oberhalb der $1s$-Resonanz (Exp. 1) oder – abweichend von der graphisch angedeuteten Situation – $1s$-resonant (Exp. 2) anregen.

Rahmen eines vereinfachten Modells (vgl. Abschn. A.1.2), später in den Publ. (III) zugrundeliegenden vollen Rechnungen explizit. Darüber hinaus wird der radiative Zerfall der hellen Exzitonen sowie die Relaxation der Exzitonen in Richtung thermodynamisches Gleichgewicht mitberücksichtigt, der sich – in Übereinstimmung mit unabhängigen mikroskopischen Berechnungen [1, 6] – auf einer Zeitskala von $\tau_{\text{phon}} = 900\,\text{ps}$ abspielt (III). Auf diese Weise kommt man unter Einbeziehung der experimentellen Gegebenheiten zu folgenden Zeitkonstanten für die Coulombstreueffekte: $\tau_{2s} = 120\,\text{ps}$ ($\tau_{\text{conv}} = 56.0\,\text{ps}$, $\tau_{\text{rel}} = 38.2\,\text{ps}$) [vgl. Publ. (III)]. Diese Zeitskala ist signifikant schneller als τ_{phon}. Aus der numerisch gelösten Exzitonpopulationdynamik werden dann zeitaufgelöst die PL-Spektren mithilfe der PL-Elliottformel Gl. (2.66) berechnet (s. Kap. 2).

Zunächst beschränken wir für erste Simulationen der Populationsdynamik das Modellsystem auf ein Dreiniveausystem (vgl. Abschnitt 2.4.1) aus den für die beobachtete Situation am meisten relevanten Zuständen $1s$, $2p$ und $2s$ – wie in Abb. 4.5 schematisch skizziert. Neben den untersten drei exzitonischen Zuständen sowie dem Grundzustand (Valenzbandkante) sind zudem die wichtigsten Anregungs- und Übergangsprozesse zwischen den Zuständen eingezeichnet (Details s. Beschriftung der Abb.).

Im Rahmen des Dreiniveausystems werden Rechnungen für die volle Coulomb-Streumatrix r [vgl. Gl. (2.48)] sowie die auf Diagonalform reduzierte Version gegenübergestellt. Bei den Rechnungen mit voller Matrix enthalten also die Streumatrixelemente $\mathbf{r}^{\lambda,\nu}_{\alpha,\beta}$ alle möglichen Zu-

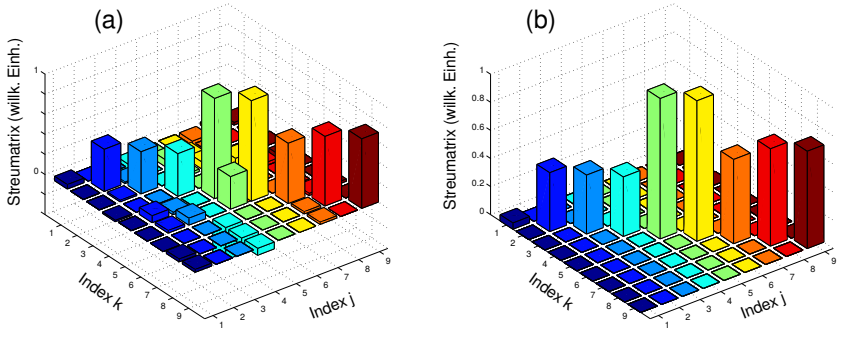


Abbildung 4.6.: Vergleich zwischen (a) voller und (b) auf Diagonalelemente reduzierter Streumatrix.

standskopplungen des durch die Matrix M gemäß Gl. (2.63) beschriebenen Dreiniveausystems. Sie ist also eine 9×9-Matrix, die sich durch Hinzunahme der Hell-Dunkel-Streuung (vgl. Abschn. A.1.2) auf eine 10×10-Matrix erweitert. Beim durchgeführten Ausschalttest werden dann alle nichtdiagonalen Kopplungselemente unterdrückt, sodass sich die Streumatrix auf Diagonalform reduziert.

Mit beiden Versionen der Streumatrix (voll und reduziert) werden dann dynamische Rechnungen nach Gl. (2.63) ausgeführt und die Populations- und PL-Dynamik aus den Ergebnissen beider Rechnungen – wie im Experiment – jeweils mit und ohne THz-Einfluss betrachtet, um die gegenseitigen Einflüsse von THz-Feld und Streuung zu identifizieren. Schließlich werden die jeweiligen Ergebnisse noch den experimentellen Beobachtungen (Exp. 1) gegenübergestellt, um auf diese Weise die physikalischen Bedingungen im Zusammenspiel von THz- und Streueffekten im Experiment zu charakterisieren. Der Ausschalttest dient dabei insbesondere als Konsistenztest, um die Ursachen des experimentell beobachteten Zustandstransfers zu analysieren. Somit ist es also möglich, zu überprüfen, inwiefern der Zustandstransfer wirklich notwendigerweise von den vermuteten ausschlaggebenden Nichtdiagonalelementen stammt. Dies betrifft also insbesondere die Wirksamkeit der Kopplungselemente $r(4,7) \equiv r_{2p,2s}$ bzw. $r(7,4) \equiv r_{2s,2p}$, die $2p$ und $2s$-Populationen miteinander koppeln.

Um die Beschaffenheit und die daraus zu erwartenden Kopplungseffekte dieser Matrix zu veranschaulichen, wird die für die weiteren numerischen Studien verwendete Matrix in beiden Versionen, d.h. voll und reduziert, über der Indexebene dargestellt.

Abbbildung 4.6(a) zeigt die volle Streumatrix mit allen, d.h. auch den nichtdiagonalen Elementen. In Abb. 4.6(b) ist zum Vergleich entsprechend die (bis zur Dimension 9) rein diagonale Streumatrix, d.h. mit ausgeschalteten Nichtdiagonalelementen, dargestellt. Falls nicht anders explizit hervorgehoben, basiert die Rechnung im Regelfall auf der vollen Streumatrix.

Im folgenden Abschnitt werden auf Basis dieser nun eingeführten formalen Grundlagen zur Beschreibung des zu untersuchenden Systems nun die Ergebnisse der numerischen Simulationen im Vergleich zu denen der Experimente präsentiert – zunächst für die Grundlagenstudie im Rahmen des Dreiniveausystem, später unter Verwendung des durch einen allgemeineren Multilevelansatz charakterisierten vollen Modellsystems [vgl. Publ. (III)].

4.4. Simulationsergebnisse

In diesem Abschnitt werden auf Basis der zuletzt erläuterten formalen Grundlagen zur Beschreibung des zu untersuchenden Systems nun die Ergebnisse der numerischen Simulationen präsentiert und den experimentellen Ergebnissen vergleichend gegenübergestellt. Dabei werden zuerst die Simulationsergebnisse im Rahmen des Dreiniveausystems verbunden mit den Ausschalttests der Streumatrix vorgestellt und mit den Messergebnissen von Exp. 1 verglichen. Später wird das Rahmenkonzept für die Simulationen dann auf das Publ. (III) zugrundeliegende erweiterte und optimierte Modellsystem ausgeweitet und die damit erzielten Ergebnisse [vgl. auch Publ. (III)] im Hinblick auf beide Experimente (Exp. 1 und 2) ausgewertet.

4.4.1. Dreiniveaumodell

Wie angekündigt werden hier zunächst die Simulationsergebnisse im Rahmen des Dreiniveausystems verbunden mit den Ausschalttests der Streumatrix vorgestellt und mit den Messergebnissen von Exp. 1 verglichen. Zunächst wird die volle Streumatrix verwendet und die Analyse der entsprechenden Populationsdynamik sowie der daraus resultierenden PL mit und ohne THz-Einfluss vorgenommen und dabei Experiment und Theorie verglichen.

Populationsdynamik

Bei der numerischen Auswertung der Exzitonpopulationsdynamik werden die Exzitonpopulationen mit dem jeweils quasistationären Zustand nach optischer Anregung und unmittelbar vor dem Zeitpunkt des THz-Pulses initialisiert. Aufgrund der experimentellen Anregungsbedingungen wird die $1s$-Population auf 100% initialisiert, $2p$ und $2s$ auf dagegen sehr kleine – nur aufgrund thermischer Anregungsprozesse vorhandene – Werte gesetzt. Dann wird zuerst der Referenzfall ohne THz-Anregung betrachtet und anschließend zum Vergleich eine THz-Anregung simuliert, die resonant zum $1s - 2p$-Übergang ist. Man beachte nochmals, dass im Sinne des hier noch verwendeten vereinfachten Modells zwischen optisch hellen und dunklen Populationen unterschieden werden muss, wobei durch Streuung dazwischen ein Austausch realisiert werden kann (vgl. Abschn. A.1.2).

Abbildung 4.7 zeigt die simulierte Exzitonpopulationsdynamik im Vergleich zwischen den Fällen (a) ohne (Referenzfall) und (b) mit THz-Anregung. Die Populationen von $1s$ (schwarze Linie, Initialisierung auf 1 normiert), $2p$ (blau gestrichelt), $2s$ (rot) und hellem $1s$-Anteil (zyanfarben) sowie die Einhüllende des anregenden THz-Pulses (blau schattierte Fläche) sind als Funktionen der Zeit (in ps) aufgetragen. Um die auftretenden Effekte in Bezug auf den THz-Puls zu analysieren, ist das Maximum des THz-Pulses als Nullpunkt der Zeitskala gewählt. Die Initialisierung der Populationen ist auf die experimentell beobachtete Situation abgestimmt: Durch den optischen Ti:Sa-Pump-Puls (in der gewählten Zeitskala bei rund -200 ps und daher vor dem gezeigten Zeitfenster der Abbildung) ist eine fast nur aus $1s$ bestehende Anfangspopulation präpariert. Da nur Populationsanteile mit Schwerpunktimpuls $\mathbf{q} \approx \mathbf{0}$ optisch hell sind und der überwiegende Rest dunkel, wird die durch die schwarze Linie symbolisierte $1s$-Population unter Skalierung auf eins initialisiert, während nur der kleine zyanfarben dargestellte $1s$-Anteil optisch hell ist. Diese helle $1s$-Population wird im Rahmen der Hell-Dunkel-

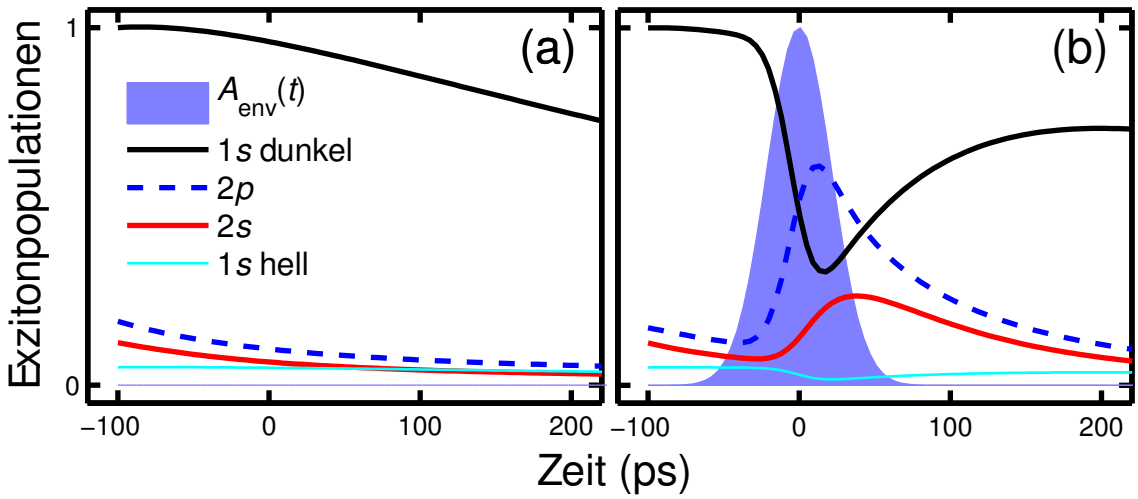


Abbildung 4.7.: Simulierte Populationsdynamik von $1s$ (schwarze Linie), $2p$ (blau gestrichelt), $2s$ (rot) und hellem $1s$-Anteil (zyanfarben), Vergleich zwischen (a) ohne und (b) mit THz-Anregung (Einhüllende des THz-Pulses blau schattiert).

Streuung (vgl. Abschn. A.1.2) an die den Großteil der gesamten $1s$-Population ausmachende dunkle $1s$-Population angekoppelt, sodass diese effektiv deren Verlauf im Wesentlichen auf quantitativ niedrigerem Niveau folgt. Ergänzt wird diese Behandlung der $1s$-Populationen durch sehr kleine – in Relation zu $1s$ fast vernachlässigbare – thermisch bedingte $2p$- und $2s$-Komponenten, die gemäß Boltzmannverteilungen initialisiert werden.

Der Referenzfall (a) ohne THz-Anregung weist das erwartungsgemäße Verhalten auf: Alle Populationen zerfallen langsam aufgrund gewöhnlicher Relaxationseffekte inklusive dem bei s-artiger Symmetrie auftretendem radiativem Zerfall, der für $1s$ am größten ist [1]. Im Fall (b) mit THz-Anregung erkennt man anfangs bis zum Eintreffen des THz-Pulses erwartungsgemäß das gleiche Verhalten wie in (b). Mit dem Eintreffen des Pulses ändert sich die Populationsdynamik jedoch signifikant: Die $1s$-Population (schwarze bzw. zyanfarbene Kurve) bricht ein – erfährt also Quenching – und gleichzeitig baut sich $2p$-Population (blau gestrichtelte Kurve) auf, was völlig erwartungsgemäß direkt dem THz-Übergang von $1s$ nach $2p$ zugeordnet werden kann. Darüberhinaus baut sich aber in Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen – begleitend zur $2p$-Population – auch zusätzliche $2s$-Population (rote Kurve) auf.

Die Simulation reproduziert also deutlich den Populationstransfer, der durch die volle Coulomb-Streumatrix ermöglicht wird. Auch die Regeneration der $1s$-Population nach dem Quench sowie das Wiederabklingen des $2s$-Überschusses wird durch das Modell der Simulation wiedergegeben.

Abbildungen 4.8(a) und (b) zeigen die gleiche Dynamik (analoge Auftragung), nun jedoch in einem größeren Zeitraum (bis ca. 2000 ps), um das Langzeitverhalten zu erkennen. Dort wird dann auch deutlich, dass sich die interessanten THz-induzierten Effekte wie $1s$-Quench sowie $1s \rightarrow 2p \rightarrow 2s$-Transfer auf einer deutlich kürzeren Zeitskala abspielen als die im

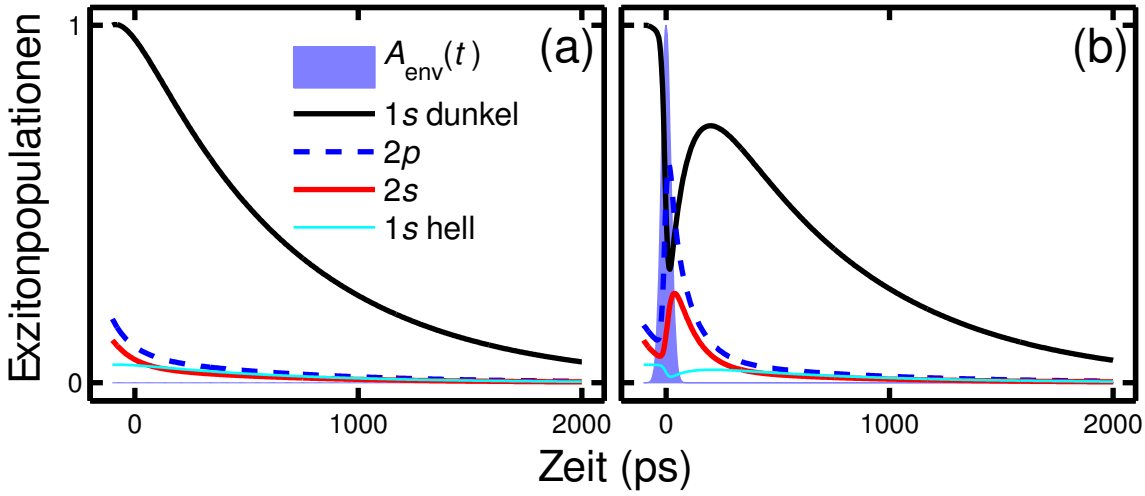


Abbildung 4.8.: Langzeit-Populationsdynamik (a) ohne und (b) mit THz-Anregung. Auftragung ansonsten analog zu Abb. 4.7.

Langzeitverhalten für beide Fälle (a) und (b), also sowohl ohne als auch mit THz-Anregung ein relativ ähnliches relaxationsbedingtes Abklingverhalten aufweisen, sodass die jeweiligen Effekte auch in dieser Hinsicht gut identifizierbar und voneinander unterscheidbar sind.

Zeitaufgelöste Photolumineszenzspektren

Nun kann die bekannte Populationsdynamik in die PL-Elliottformel (2.66) eingesetzt werden und somit die zeitaufgelöste PL simuliert werden [44], um diese dann mit den zeitaufgelösten PL-Spektren aus dem Experiment vergleichen zu können.

Abbildung 4.9 zeigt (a) die gemessene im Vergleich zur (b) simulierten zeitaufgelösten PL (i) ohne und (ii) mit THz-Anregung (angedeutet durch den weißen Pfeil, Details s. Abb.). Man erkennt nun im Überblick sowohl zeit- als auch energieaufgelöst schon recht gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation. Das THz-induzierte Quenching und anschließende Wiederkommen der PL – spektral im Bereich um $1s$ (d.h. um 0 in der gewählten Auftragung, s. Abb.) bzw. zeitlich im Bereich der weißen Pfeilmarkierung – ist in der durch die Farbverteilung wiedergegebene Intensitätsverteilung sowohl in den gemessenen (a-ii) als auch in den simulierten PL-Daten (b-ii) gut aufgelöst. Selbst der PL-Überschuss im $2s$-Bereich ist als asymmetrisches Feature im energetischen Bereich oberhalb (rechts) von $1s$ anhand der simulierten PL-Intensitätsverteilung (b-ii) bereits zu identifizieren. Dies ist in dieser direkten Art der PL-Auftragung für die gemessenen Daten (a-ii) – aufgrund des nicht optimalen Signal-Rausch-Verhältnisses der durch Probenunordnung charakterisierten Messungen von Exp. 1 – nicht deutlich genug in Bezug auf den Hintergrund aufzulösen. Dies wird jedoch noch mithilfe diesbezüglich sensiblerer Auftragungen der integrierten Differenz-PL doch noch möglich werden.

In Abb. 4.10 ist die $1s$-PL – jeweils als Schnitt durch die zeitaufgelöste PL entlang der $1s$-Position (d.h. der vertikalen Linie durch die Energieposition 0 in Abb. 4.9) – (a) ohne und (b)

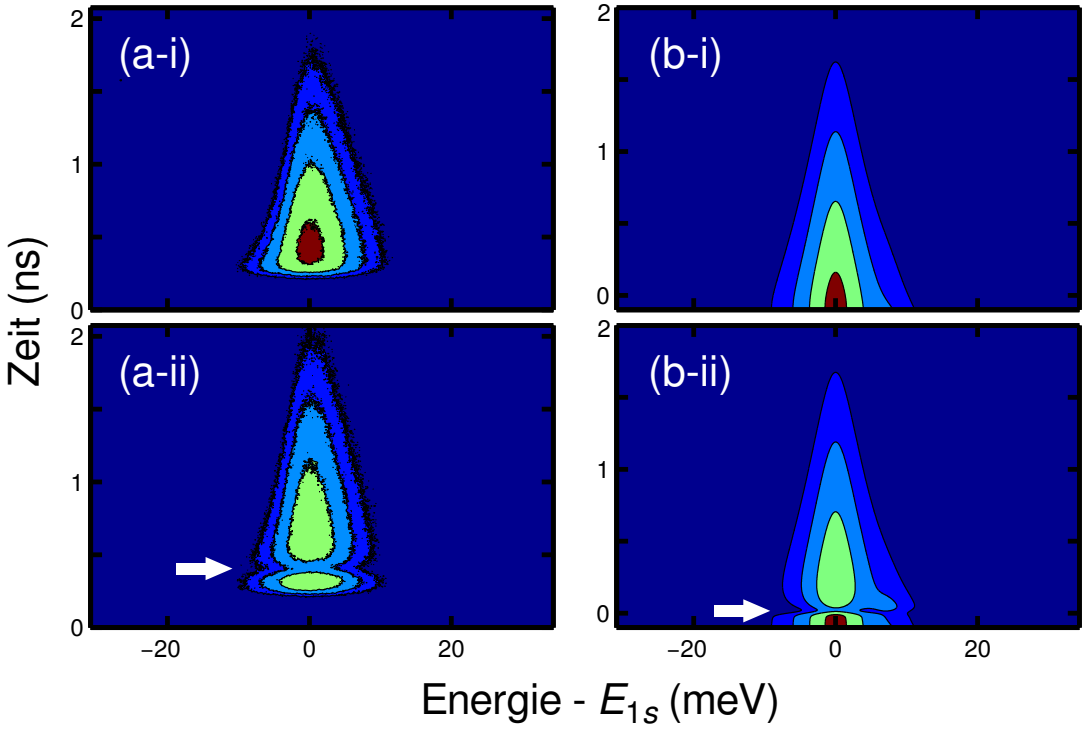


Abbildung 4.9.: (a) Gemessene (Exp. 1) im Vergleich zur (b) simulierten zeitaufgelösten PL (i) ohne und (ii) mit THz-Anregung (Farbskala für aufsteigende PL-Werte von dunkel über blau und grün bis rot). Der weiße Pfeil deutet die zeitliche Einordung der THz-Anregung an und bringt die zueinander verschobenen Zeitskalen von Experiment und Theorie in Einklang. Der konstante Shift der Zeitskalen bedeutet jedoch keine signifikante Einschränkung der Aussagekraft, da die absoluten Zeitpunkte für den Vergleich nicht relevant sind. Die Energieskalen (Energie − E_{1s}) von (a) und (b) sind übereinstimmend so gewählt, dass die $1s$-Position im Nullpunkt liegt.

mit THz-Anregung dargestellt. Dabei ist die Kurve der Simulation (rote Linie) jeweils im direkten Vergleich zum Experiment (blau schattiert) aufgetragen (Details s. Abb.). Man erkennt sowohl im Fall (a) ohne THz- als auch im Fall (b) mit THz bereits eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie, insbesondere auch was das Quench- und anschließende Erholungsverhalten der $1s$-PL in (b) angeht. Wie zu erwarten, spiegelt das Verhalten der $1s$-PL in erster Linie unmittelbar das Verhalten der $1s$-Populationen in Abb. 4.8 wider, sodass auf Ebene der PL, durch die eine direkte Vergleichbarkeit zwischen Theorie und Experiment gewährleistet wird, die im Zusammenhang mit der Populationsdynamik (Abb. 4.7 bzw. 4.8) angestellten Überlegungen konsistent bestätigt werden.

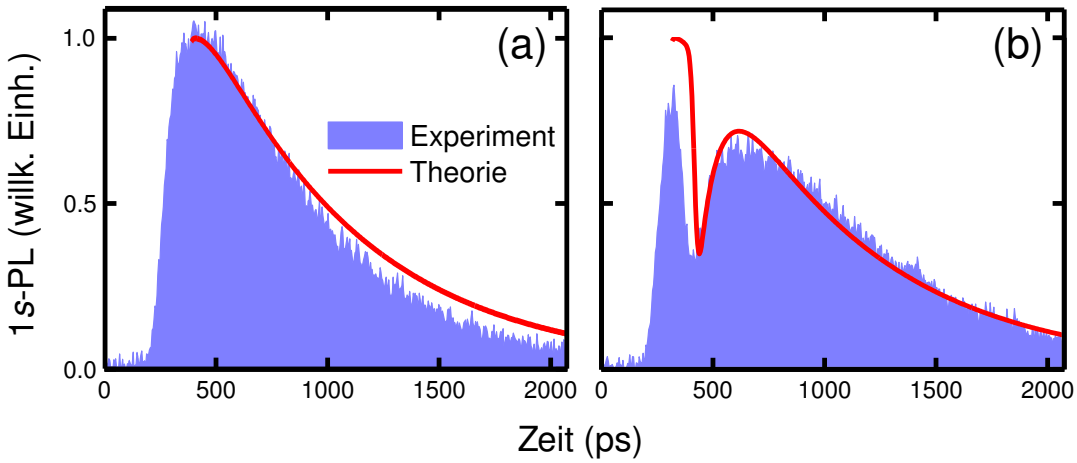


Abbildung 4.10.: 1s-PL (a) ohne und (b) mit THz-Anregung, jeweils Theorie (rote Linie) im Vergleich zum Experiment (blau schattierte Fläche). Die PL ist auf den Maximalwert zum Startzeitpunkt der Simulation normiert. Zum direkten Vergleich wird nun als gemeinsame Zeitskala die des Experiments (Exp. 1) verwendet.

Differenz-Photolumineszenz

Um die THz-bedingten Veränderungen im Detail zu analysieren, ist es, wie schon angedeutet, sinnvoll, den von THz-Einflüssen freien Untergrund abzuziehen, und somit die Differenz-PL gemäß Gl. (4.1) zu analysieren.

In Abb. 4.11 werden die zeitaufgelösten Differenz-PL-Spektren aus der Simulation (b) mit denen aus dem Experiment (a) verglichen. Die vertikalen gestrichelten Linien markieren die interessanten Bereiche um 1s- (gelb) und 2s-Resonanz (zyan). Man erkennt deutlich das Quenching in Form von negativer Differenz-PL (dunkel wiedergegebener negativer Bereich in der Verteilung) und das anschließende Wiederkommen der 1s-PL (Wiedererreichen des rötlichen Farbbereichs nach dem dunkel erscheinenden Quench). Während im 2s-Bereich im Contourplot der simulierten PL der 2s-PL-Überschuss erkennbar ist (fleckartiger dunkelrot erscheinender positiver Bereich oberhalb des 1s-Bereichs), ist dieser in den experimentellen Daten in der Farbverteilung nicht aufgelöst.

Um die Auflösung und Erkennbarkeit der 1s- und vor allem der 2s-bezogenen interessanten Effekte zu verbessern, wird die Differenz-PL wie zuvor beschrieben nach Gl. (4.2) über spektrale ROI-Bereiche (s. Abb. 4.11) überintegriert.
Abbildung 4.12 zeigt (a) die gemessene im Vergleich zur (b) berechneten jeweils um die 1s-Resonanz ROI-integrierte PL. Man erkennt wieder deutlich den 1s-Quench als negativen Einbruch der integrierten Differenz-PL. Neu ist jedoch, dass nun auch in der Phase nach dem Quench und dem Wiederkommen der PL sowohl in (a) als auch in (b) deutlich wird, dass das Wiederkommen der PL das Niveau von vor dem Quench sogar übertrifft (Shelving-Effekt, vgl. Abschn. 4.2), wie anhand des positiven Wertebereichs nach dem Wiederkommen und vor dem

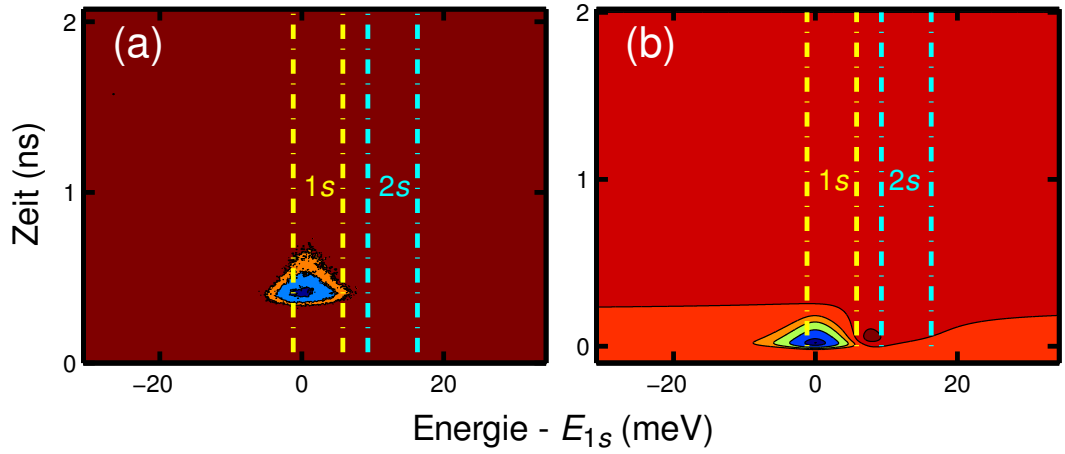


Abbildung 4.11.: Differenz-PL-Spektren aus dem Experiment (a) im Vergleich zur entsprechenden Simulation (b). Man beachte wieder wie bei Abb. 4.9 die zueinander verschobenen absoluten Zeitskalen. Die vertikalen gestrichelten Linien markieren die interessanten Bereiche um 1s- (gelb) und 2s-Resonanz (zyan). Die genaue Farbskala ist für die qualitative Diskussion nicht relevant und daher nicht explizit gezeigt.

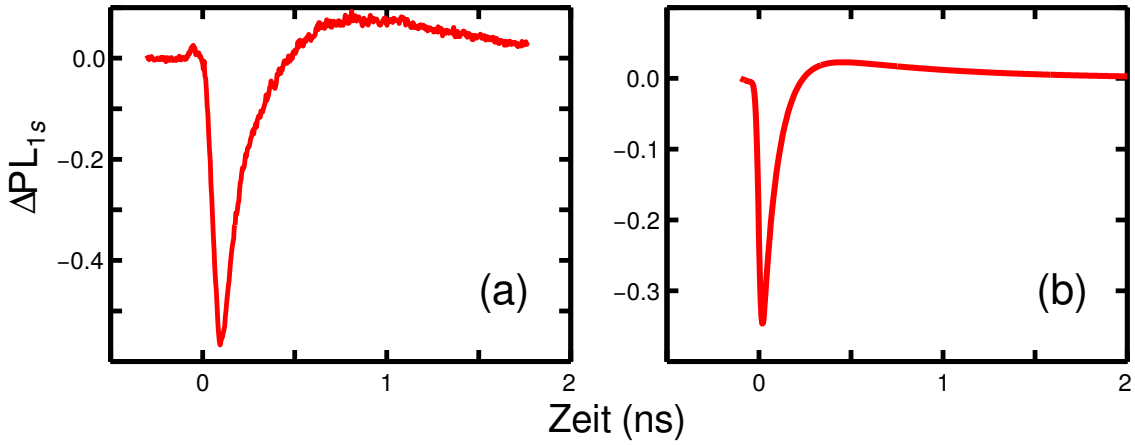


Abbildung 4.12.: Um 1s-Resonanz integrierte Differenz-PL-Spektren, (a) Experiment im Vergleich zu (b) Theorie. Die gemeinsame Zeitskala ist so gewählt, dass der Nullpunkt durch den THz-Puls definiert wird.

dann folgenden Abklingen zu sehen ist.

In Abb. 4.13 ist analog dazu (a) die gemessene im Vergleich zur (b) berechneten nun jeweils um die 2s-Resonanz ROI-integrierte PL aufgetragen. Dank dieser Darstellungsform wird nun

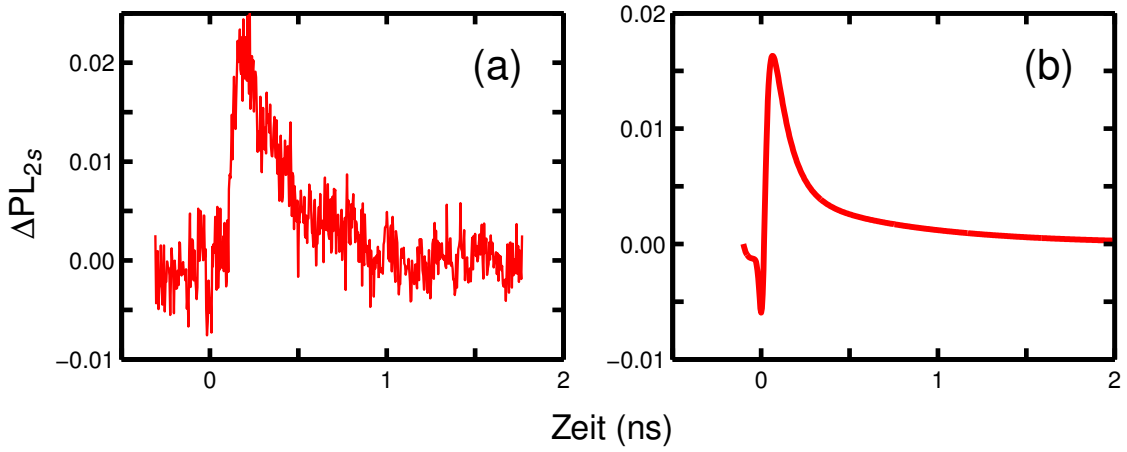


Abbildung 4.13.: Um 2s-Resonanz integrierte Differenz-PL-Spektren, (a) Experiment im Vergleich zu (b) Theorie. Die gemeinsame Zeitskala ist mit der von Abb. 4.12 identisch.

sowohl in der Simulation (b) als auch im Experiment (a) – was bei einfacher Auftragung der Differenz-PL nicht möglich war – der THz-induzierte zeitweise 2s-PL-Überschuss deutlich erkennbar aufgelöst. Trotz der nach wie vor verrauschten Signalqualität der 2s-Daten aus Exp. 1 hebt sich der peakartige Anstieg des 2s-Transienten deutlich vom Hintergrund ab und es ergibt sich in dieser Auftragung letztendlich eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment.

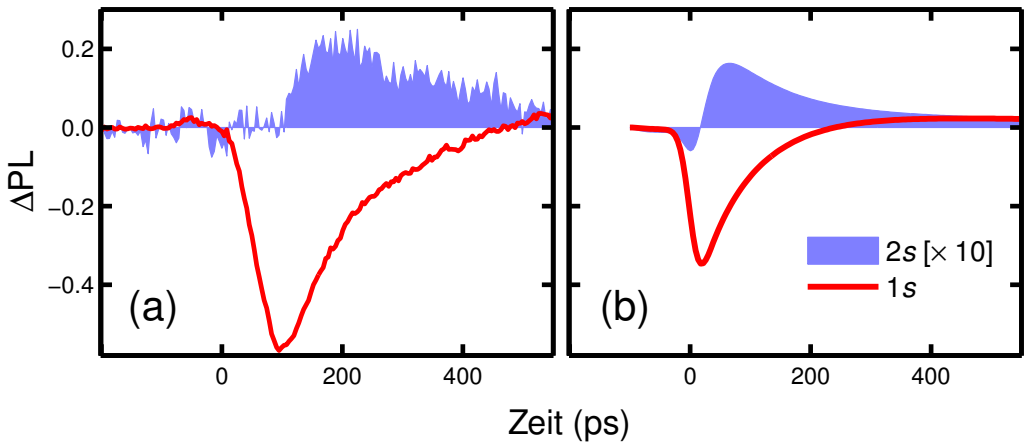


Abbildung 4.14.: Integrierte Differenz-PL um 1s (rote Kurve) und 2s (zur besseren Sichtbarkeit mit Faktor 10 hochskaliert, blau schattierte Fläche), (a) Experiment und (b) Theorie mit voller Streumatrix.

Abbildung 4.14 ist schließlich eine zusammenfassende Gesamtdarstellung für die integrierte Differenz-PL-Dynamik von $1s$ (rote Kurve) und $2s$ (blau schattierte Fläche) im Vergleich von (a) Experiment und (b) Theorie (Details s. Abb.). In dieser Gesamtdarstellung wird die gemeinsame Dynamik von $1s$-Quench und $2s$-Überschuss nochmal besonders deutlich, und man kann zudem Experiment und Simulation auf der gleichen PL-Skala direkt quantitativ miteinander vergleichen.

Hier in der integrierten Differenzdarstellung der Dynamik werden somit die interessanten durch das Zusammenwirken von THz- und Coulombeffekten auftretenden Phänomene, vor allem im Hinblick auf das $2s$-Verhalten – aber auch im Hinblick auf den Shelving-Effekt auf die $1s$-PL, schon wesentlich augenfälliger. Man erkennt also sowohl das THz-induzierte $1s$-Quenching-, Erholungs- und Shelving-Verhalten als auch die Coulomb-vermittelte Erzeugung von $2s$-Überschuss-PL. Insgesamt ergibt sich sogar in quantitativer Hinsicht, was den Betrag von $1s$-Quenchtiefe und $2s$-Überschuss angeht, schon eine erstaunlich gute Übereinstimmung. Tendenziell sind $1s$ Quenchtiefe und $2s$-Überschuss in der Simulation etwas kleiner als im Experiment, was auf die momentan noch vorhandene Beschränkung der Modellierung auf das Dreiniveausystem sowie auf das vereinfachte Modell für Relaxation und Hell-Dunkel-Streuung zurückzuführen ist. Diese für das Hauptziel der Studie unerheblichen minimalen Einschränkungen ändern jedoch nichts an der prinzipiellen Qualität und Aussagekraft der Modellierung hinsichtlich des im Fokus stehenden Coulomb-korrelierten THz-Übergangs zwischen den Exzitonzuständen – zumindest wenn man wie bis hierhin das Modell der vollen Streumatrix mit allen Coulombkopplungen zugrunde legt.

Vergleich mit reduzierter Streumatrix

Nun wird der in Abschn. 4.3 motivierte Ausschalttest durchgeführt, bei dem die nichtdiagonalen Matrixeinträge der Streumatrix ausgeschaltet werden und die Matrix somit auf rein diagonale Form reduziert wird. Mit dieser reduzierten Matrix wird dann die Simulation der Populationsdynamik, der zeitaufgelösten PL mit und ohne THz-Einfluss wiederholt und diese dann wiederum im Experiment-Theorie-Vergleich sowie im Abgleich mit den Rechnungen des vollen Streumodells analysiert. Der Fokus liegt dabei auf der Betrachtung der THz-Auswirkungen im Zusammenwirken mit den Streueffekten beider Streumodelle im Vergleich. Der Fall ohne THz-Einwirkung ist hingegen in dieser Hinsicht irrelevant, da ohne THz-Stimulation – abgesehen von einfachen Dämpfungseffekten – keine bemerkenswerten Coulombstreueffekte auftreten, sodass in diesem Fall kein Modellvergleich von Interesse ist.

Abbbildung 4.15 zeigt die Populationsdynamik unter THz-Einfluss im Vergleich zwischen (a) voller und (b) reduzierter Streumatrix. Der Fall (a) ist identisch zu Abb. 4.7(b) und somit im Zusammenhang damit schon im Detail diskutiert. Fall (b) mit reduzierter Streumatrix weist zunächst auch ein THz-induziertes Quenching der $1s$-Populationen auf, das begleitet wird durch entsprechenden Aufbau der $2p$-Population. Im Unterschied zum vollen Streumodell (a) ergibt sich jedoch hier kein damit verbundener Aufbau zusätzlicher $2s$-Population und auch kein Wiederkommen der $1s$-Population auf ein so hohes Niveau wie im Fall (a) nach dem Quench. Man beobachtet also den reinen THz-induzierten $1s$-$2p$-Übergang, lediglich verbunden mit einfachen Relaxations- und Abklingeffekten der beteiligten Populationen. Es treten jedoch keinerlei zusätzliche Übergänge auf.

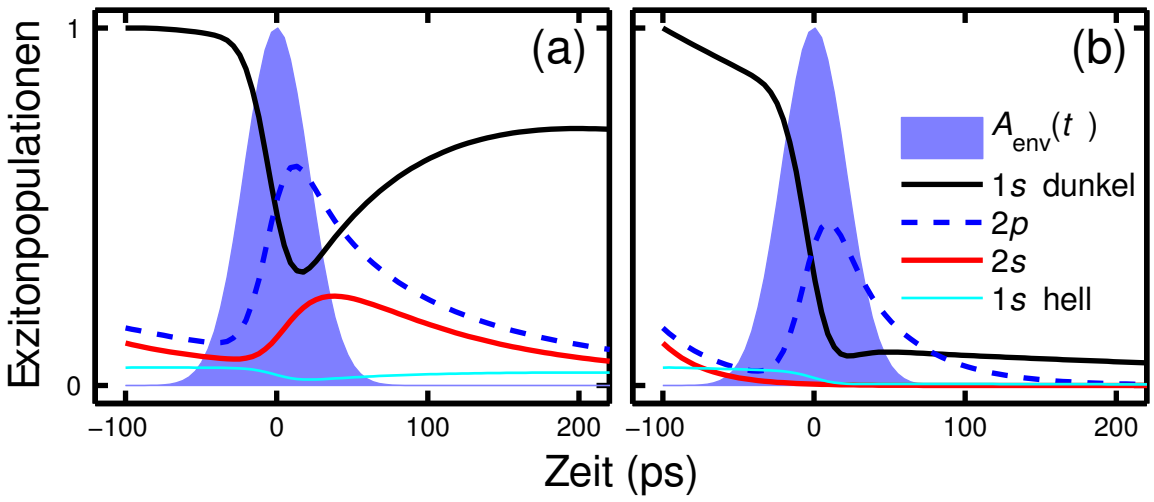


Abbildung 4.15.: Populationsdynamik unter THz-Einfluss mit (a) voller und (b) reduzierter Streumatrix im Vergleich. Auftragung ansonsten analog zu Abb. 4.7.

Dies wird noch deutlicher, wenn man wieder zur ROI-integrierten Differenz-PL übergeht und beide Modellrechnungen – volle im Vergleich zur beim Ausschalttest reduzierten Streuung – mit den experimentellen Resultaten abgleicht.

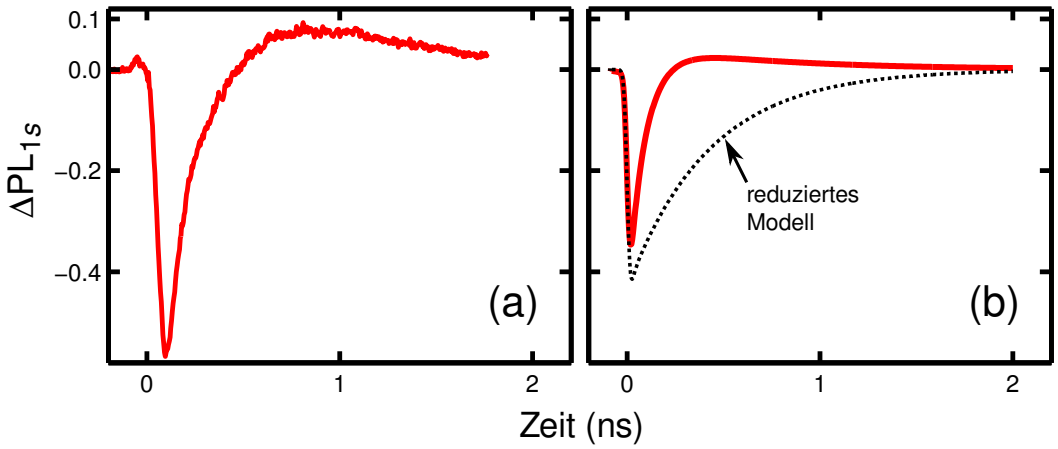


Abbildung 4.16.: Integrierte Differenz-PL um $1s$, (a) Experiment und (b) Theorie mit beiden Streumatrixversionen im Vergleich (volle Matrix als rote Linie, reduzierte Matrix schwarz gepunktet).

Abbildung 4.16 zeigt die um $1s$ integrierte Differenz-PL für (a) Experiment und (b) Theorie mit beiden Streumatrixversionen im Vergleich (volle Matrix als rote Linie, reduzierte Matrix schwarz gepunktet). Es ergibt sich also im reduzierten Modell zum einen ein langsameres

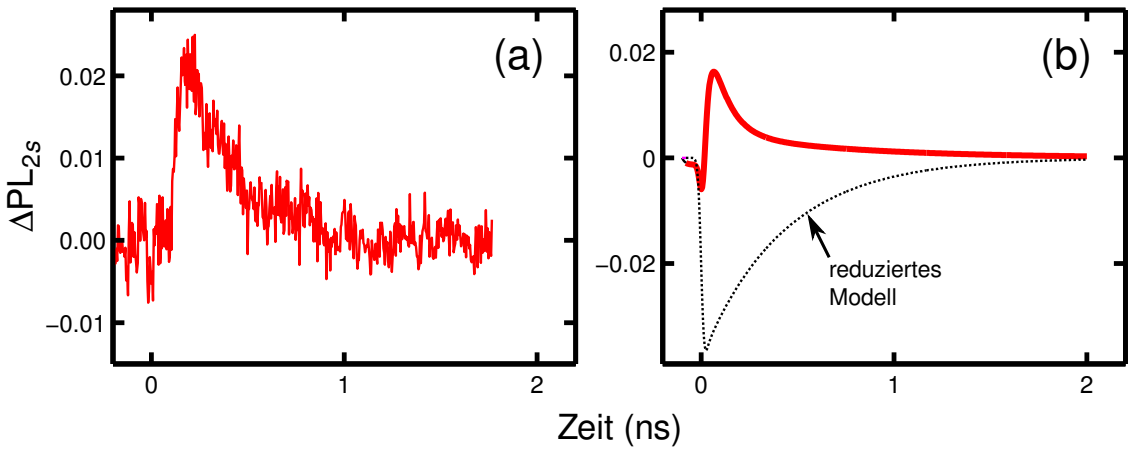


Abbildung 4.17.: Integrierte Differenz-PL um $2s$, (a) Experiment und (b) Theorie mit beiden Streumatrixversionen im Vergleich (volle Matrix als rote Linie, reduzierte Matrix schwarz gepunktet).

Wiederkommen nach dem Quench, das zum anderen nicht in den positiven Bereich führt, d.h. also das Niveau von vor dem Quench nie übertrifft wie dies mit vollem Modell der Fall ist. Nur das volle Modell gewährleistet also ähnliches Verhalten wie im Experiment (a).

In Abb. 4.17 ist in formal analoger Weise zu Abb. 4.16 nun die entsprechend integrierte differenzielle $2s$-PL dargestellt. Hier zeigt sich, dass die $2s$-Dynamik des reduzierten Modells sogar im Gegensatz zum Experiment und der vollen Rechnung (wo der korrekte positive $2s$-Überschuss auftritt) durchweg negatives Vorzeichen aufweist und somit – als Folge der im Fall (b) weiterhin vorhandenen einfachen Relaxationsprozesse – im Verhalten fälschlicherweise dem $1s$-Quench folgt.

Damit lässt sich also durch die Konsistenztests des Modellvergleichs eindrucksvoll und unmissverständlich bestätigen, dass der beobachtete Populationstransfer also wirklich kein reines THz-Phänomen ist. Denn wenn das so wäre, würde er auch im Fall (a) auftreten. Es zeigt sich aber stattdessen, dass der Zustandstransfer nur mit voller Berücksichtigung der durch die Coulombstreuung bedingten Kopplungen realisierbar ist, die sich durch den Ausschalttest nun zweifelsfrei als ausschlaggebende Ursache identifizieren lassen.

Nun sind die wesentlichen Grundlagen zum Verständnis anhand der theoretischen Modellierung und den ersten Simulationen gelegt und können noch im Hinblick auf bessere quantitative Übereinstimmung mit den Experimenten verfeinert werden. Alle weiteren im zweiten Teil von Abschnitt (4.3) bereits vorbereiteten Modifikationen wie z.B. Verbesserung der Relaxationsmodelle (inklusive Hell-Dunkel-Streuung und radiativem Zerfall etc.) sowie die Erweiterung in Richtung Multilevel-System dienen dann nur noch zur besseren Quantifizierung einzelner Phänomene im Experiment.

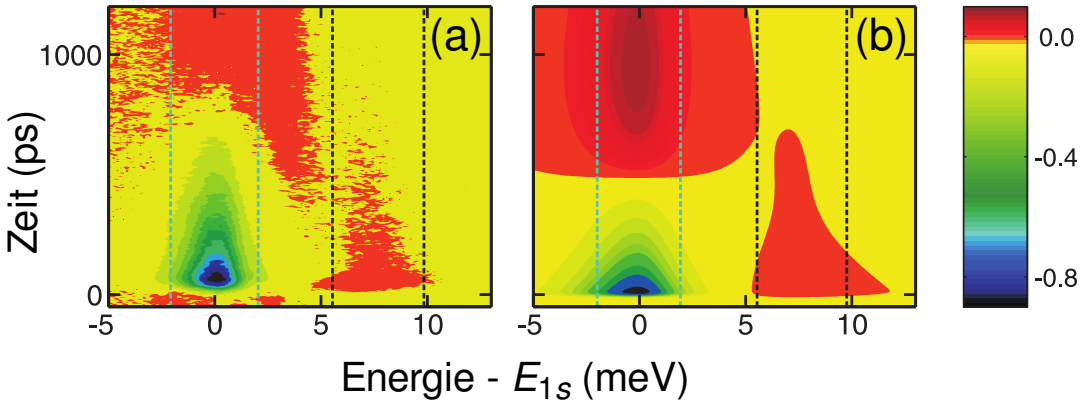


Abbildung 4.18.: (a) Gemessene (Exp. 2) im Vergleich zur (b) berechneten zeitaufgelösten Differenz-PL. Eine ähnliche Darstellung findet sich in Publ. (III).

4.4.2. Volles Modellsystem

In diesem Abschnitt wird die Diskussion der Simulationen auf das Publ. (III) zugrundeliegende erweiterte und optimierte Modellsystem ausgeweitet. Auf dieser Grundlage werden die damit weiter quantitativ optimierten Ergebnisse [vgl. auch Publ. (III)] im Hinblick auf beide Experimente (Exp. 1 und 2) ausgewertet. Es wird also im Wesentlichen analog zu den Auswertungsschritten des letzten Abschnitts – nun jedoch mit den weiter optimierten Simulationen – vorgegangen.

Die gemessenen Differenz-PL-Spektren (Exp. 2) ΔPL sind in Abb. 4.18(a) als Contour-Plot gezeigt und werden den analog dazu aufgetragenen Simulationsergebnissen in Abb. 4.18(b) gegenübergestellt. Es lassen sich so die durch die THz-Anregung und unter Einbeziehung der Coulombstreuung hervorgerufenen Änderungen in der PL direkt im Überblick nachvollziehen. Wiederum sind $1s$-Quench (frühe Zeiten) und $2s$-Überschuss sowie $1s$-Shelving (später) in der zeitaufgelösten PL gut zu erkennen.

Um die Dynamik der Differenz-PL ΔPL im Einzelnen nachzuvollziehen, zeigt Abb. 4.19 den (a) gemessenen und (b) simulierten zeitlichen Verlauf der (i) $1s$- sowie der (ii) $2s$-PL, und zwar als energieintegrierte Größen $\Delta\mathrm{PL}_{1s}$ and $\Delta\mathrm{PL}_{2s}$. Der starke negative Einbruch von $\Delta\mathrm{PL}_{1s}$ resultiert aus dem Quenching der $1s$-PL, wohingegen bei späten Zeiten lange nach dem THz-Puls der aus dem Shelving-Effekt resultierende Überschuss in den positiven Bereich hinein zu erkennen ist. Der THz-Puls ruft ein durchweg postives $\Delta\mathrm{PL}_{2s}$ hervor: Es steigt nach der THz-Anregung stark an und erreicht bei $t = 50$ ps sein Maximum. Darüberhinaus beobachtet man keine signifikante Verzögerung zwischen dem $1s$-Quench und dem $2s$-Überschuss. Daher kann man folgern, dass die THz-Anregung einen gleichsam direkten $1s$-$2p$-Übergang bewirken kann, indem durch die diffusive Coulombstreuung effektiv eine Vermischung von $2s$- und $2p$-Zustand stattfindet, wie in Kap. 2 ausführlich im Detail diskutiert. Nach dem Erreichen des Maximums beobachtet man bei $\Delta\mathrm{PL}_{2s}$ ein Zerfallsverhalten, das von zwei verschiedenen Zeitskalen gekennzeichnet ist: Ein anfänglich schneller Zerfall wird gefolgt von einem langsamen exponentiellen Abfall mit einer Relaxationskonstante von rund 900 ps. Daran sieht man, dass der THz-induzierte $2s$-PL-Überschuss ein verglichen mit der Größenordnung der von

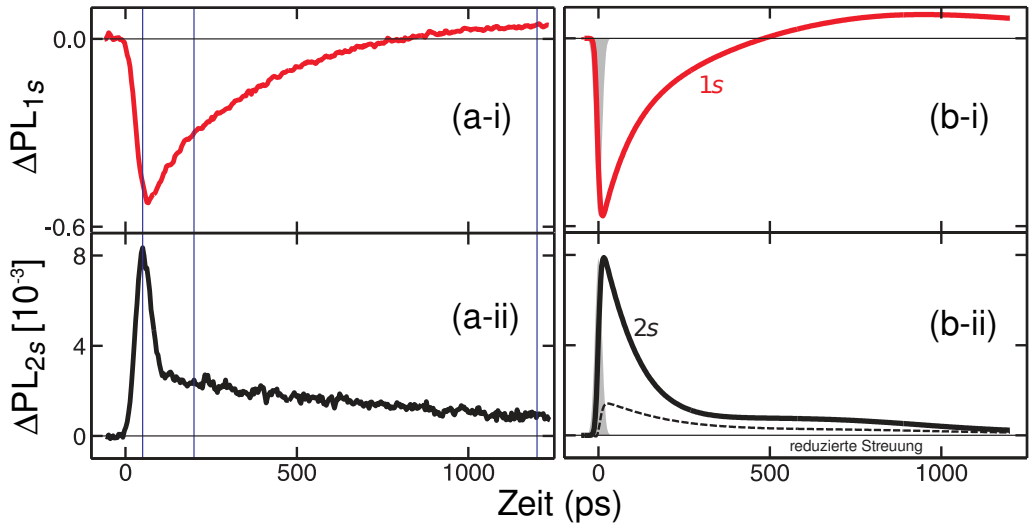


Abbildung 4.19.: Integrierte Differenz-PL $\Delta\mathrm{PL}_\lambda(t)$ für (i) $\lambda = 1s$ und (ii) $\lambda = 2s$ im Vergleich von (a) Experiment und (b) Theorie. Die aufgetragenen Datensätze werden auch in Publ. (III) in anderem Arrangement graphisch dargestellt.

der THz-Dynamik unabhängigen Relaxationszeitskala relativ schnell vorübergehendes dynamisches Phänomen ist. Die Berechnungen erklären nicht nur qualitativ das Verhalten von $1s$-Quench, Shelving-Effekt und Überschuss der $2s$-PL. Sie erlauben vielmehr auch quantitative Aussagen über die Größenordnungen des $1s$-PL-Quench und des $2s$-Überschusses. Es wurde zustätzlich auch eine Vergleichsrechnung der c_X-Dynamik und der daraus resultierenden PL mit 20-fach reduzierter Coulomb-Konversionsrate $1/\tau_\mathrm{conv}$ durchgeführt. Die gestrichelte Linie in Abb. 4.19(b-ii) vergleicht die damit berechnete $\Delta\mathrm{PL}_{2s}$ mit dem Ergebnis der vollen Rechnung (durchgezogene Linie). Man erkennt deutlich, dass die PL-Resultate aus voller und mit reduzierter Konversionsrate durchgeführter Rechnung zumindest ein ähnliches Langzeitverhalten im Zerfall aufweisen. Man beachte auch, dass trotz reduzierter Coulombstreuung noch ein wenig $2s$-Überschuss-PL übrigbleibt aufgrund der thermischen Relaxation von ionisierten Exzitonen herunter auf $1s$- und $2s$-Zustände (III). Allerdings ist deutlich hervorzuheben, dass nur die volle Rechnung den charakteristischen starken schnell ansteigenden und schnell zerfallenden dyamischen Zeitverlauf von $\Delta\mathrm{PL}_{2s}$ reproduzieren kann. Daraus muss gefolgert werden, dass das auffällige Kurzzeitverhalten in der Dynamik von $\Delta\mathrm{PL}_{2s}$ nicht etwa von Relaxationseffekten herrühren kann, sondern wie gezeigt unmittelbar hervorgerufen wird durch den durch Coulombstreuung induzierten Populationstransfer und das anschließende Streben des Systems in ein (Quasi-)Gleichgewicht (III). Zudem erfolgt der Anstieg zum Maximum der unter Coulomb-Mitwirkung entstandenen $\Delta\mathrm{PL}_{2s}$-Überschuss-PL auf einer Zeitskala, die sich ähnlich wie die der THz-Anregung verhält und durch die THz-Pulsdauer von in unserem Fall 20-30 ps bestimmt wird. Somit lässt sich also folgern, dass die Coulombwechselwirkung mit der THz-Anregung interagiert und zusammenwirkt, sodass ein neuartiger durch THz-Einstrahlung initiierter, aber nur durch Zusammenwirken mit der Coulombstreuung ermöglichter, effektiver $1s$-$2s$-Übergang hergestellt wird. Man kann also von einem THz-

induzierten und gleichzeitig Coulomb-assistierten Übergang sprechen (III).

4.5. Zusammenfassung der Ergebnisse

Zusammenfassend lässt sich somit feststellen, dass die auf Grundlage des direkten Experiment-Theorie-Vergleiches basierende in diesem Kapitel vorgestellte (und in Publikation (III) veröffentlichte) Analyse erfolgreich gezeigt hat, dass es Coulomb-assistierte THz-Übergänge gibt, die in der Lage sind, $1s$- in $2s$-Exzitonpopulationen umzuwandeln. Da dieser Prozess nach den gewöhnlichen Dipolauswahlregeln nicht realisierbar ist, ist dies ein Beweis dafür, dass die Auswahlregeln als unmittelbare Auswirkung der Coulomb-dominierten Natur von wechselwirkenden Vielteilchensystemen erweitert und modifiziert werden müssen, sodass Coulombstreuprozesse durch Analyse eben dieser Modifikationen quantitativ spektral und dynamisch aufgelöst beobachtbar und nachvollziehbar werden. Der Coulomb-assistierte THz-Übergang übersteht sogar einen signifikanten Grad an Unordnung im Materialsystem, wie in Publ. (III)SM gezeigt wird. Der entsprechende $2p$-$2s$-Transfer ist, wie offenkundig gezeigt werden konnte, deutlich schneller als alle weiteren Relaxationsprozesse, sodass die Dynamik der Coulombstreuprozesse sich zum einen deutlich in der zeitaufgelösten Spektroskopie von den übrigen Zerfalls- und Abklingprozessen unterscheidet und zum anderen aufgrund der energetisch und zeitlich passenden Größenordnung in ihrer Wirkung an die dazu passenden THz-Übergangsmechanismen ankoppelt. Sie wird somit zu einem aktiven Teilnehmer an den THz-induzierten Prozessen (III). Darüber hinaus sollte an dieser Stelle noch hervorgehoben werden, dass die in Publikation (III) dargestellte Studie somit zum einen eine klare Grenze der gerne angeführten Analogie von Exzitonen zu Atomen aufzeigt, da die beschriebenen Effekte bei Atomen nicht möglich wären. Sie zeigt zum anderen auch Perspektiven auf, wie neue Mechanismen zur gezielten Kontrolle und Manipulation von Exzitonen – und somit von Vielteilchenzuständen und Korrelationen in wechselwirkenden Vielteilchensystemen – denkbar werden, indem Coulomb-bedingte Vielteilcheneffekte und THz-Übergangsmechanismen geeignet kombiniert werden.

Die Coulombwechselwirkung wird dabei im Rahmen der vorgestellten Modellierungskonzepte zwar in ihrer besonderen, im reziproken Raum diffusiv umverteilenden Natur, berücksichtigt. Es ist dabei deutlich geworden, dass dieser Aspekt jedoch nicht notwendigerweise in vollem Umfang mikroskopisch detailliert umgesetzt werden muss, sondern vielmehr durch geschickte effektive Behandlung in einem Modell zur Beschreibung der wesentlichen Eigenschaften erfolgreich simuliert werden kann. Dies zeigt die nicht von der Hand zu weisende physikalische Aussagekraft und Relevanz des mikroskopisch motivierten und dennoch praktikabel zu handhabenden diffusiven Streumodells.

Die in diesem Kapitel erlangten Erkenntnisse [vgl. auch Publ. (III)] bilden die Basis für die weiteren Untersuchungen im nächsten Kapitel, bei denen das Verständnis der Coulomb-assistierten THz-Übergänge zwischen den Exzitonpopulationen zusätzlich durch Hinzunahme eines äußeren Magnetfeldes erweitert wird.

5. Kontrolle von Exzitonübergängen durch Magnetfelder

Wie auch im letzten Kapitel werden anhand zeitaufgelöster PL-Spektren Analysen von Exzitonübergängen unter THz-Einstrahlung durchgeführt, wobei nun zusätzlich der Einfluss externer Magnetfelder auf die Exzitonen – man spricht in diesem Fall auch von Magnetoexzitonen [5, 82] – untersucht wird. Wiederum wird aufbauend auf der Theorie zum letzten Kapitel eine mikroskopische Theorie zur Analyse der experimentellen Daten verwendet und um die entsprechenden Magnetfeldbeiträge erweitert. Anhand eingehender Experiment-Theorie-Vergleiche, die im Detail auch in Publikation (IV) vorgestellt werden, wird gezeigt, dass das Magnetfeld eine bemerkenswerte Kontrollfunktion haben kann, um die im letzten Kapitel vorgestellten kombinierten THz- und Coulomb-Übergänge zwischen den Exzitonpopulationen im System zu manipulieren. Wie in der Einleitung dieser Arbeit (Kap. 1) erwähnt, entstanden die entsprechenden Theorieergebnisse in Kooperation mit Lukas Schneebeli und Christoph Böttge [59].

Exzitonen haben als gebundene Elektron-Loch-Paare, wie schon im letzten Kapitel diskutiert, neben in einiger Hinsicht unbestreitbaren Analogien zu Wasserstoffatomen [3] auch einige spezifische Eigenschaften, die darüber hinausgehen – insbesondere was die Dipolauswahlregeln unter Coulomb-Einfluss usw. angeht (III). Exzitonische Effekte haben, wie in der Einleitung (Kap. 1) motiviert maßgebliche Auswirkungen auf die charakteristischen Eigenschaften optoelektronischer und photonischer Bauelemente [14–19]. Aus diesem Grund besteht im Hinblick auf neue Anwendungsmöglichkeiten in der Nanotechnologie und in damit verbundenen Wissenschaftszweigen ein starkes Interesse an der näheren Erforschung von systematischen Kontrollmechanismen zur Manipulation von Exzitonzuständen und dazugehörigen Wechselwirkungen.

Ein Magnetfeld kann sowohl elektronische als auch exzitonische Eigenschaften beträchtlich ändern. So werden beispielsweise zuvor (quasi-)freie Elektronen gebunden und bilden sogenannte Landau-Niveaus aus, die in Form des Quanten-Hall-Effektes [83, 84] beobachtet werden können. Darüber hinaus verstärkt das Magnetfeld die Bindungen der Elektron-Loch-Paare und führt somit zu vergrößerten Bindungsenergien der Exzitonen. Die so erzeugten Magnetoexzitonen haben reduzierte Bohrradien und weisen verminderte Streuung auf.

Wie einleitend in Kap. 1 angedeutet und im vorigen Kapitel (Kap. 4) konkretisiert, können Exzitonen selber direkt durch THz-Spektroskopie [23, 24] zugänglich gemacht werden, um damit sowohl die Dynamik der Exzitonenbildung [6, 25–27] als auch Übergänge zwischen Exzitonen bzw. entsprechenden Populationen zu detektieren [28–30]. In diesem Zusammenhang sei nochmals daran erinnert, dass die Coulombwechselwirkung in der Lage ist, entsprechend geeignet angeregte Exzitonzustände effektiv zu koppeln und damit unerwartete – da in nicht-wechselwirkenden Systemen dipolverbotene – Übergänge zu realisieren (III).

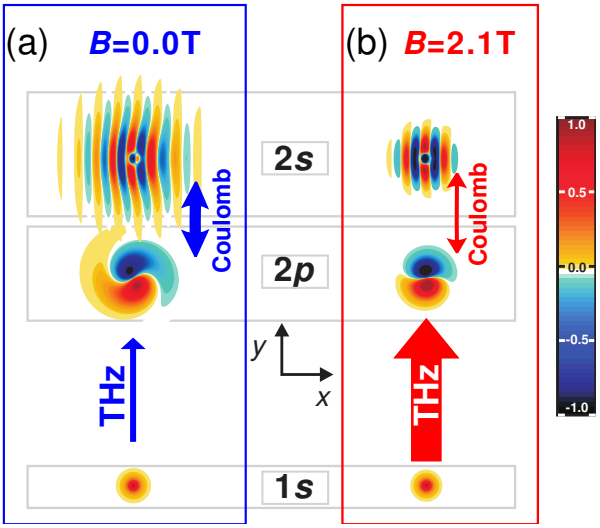


Abbildung 5.1.: Einfluss eines Magnetfeldes auf THz- und Coulomb-Wechselwirkungen. Berechnete $\lambda = (1s, \mathbf{0})$- (unten), $\lambda = (2p, \mathbf{0})$- (Mitte) und $\lambda = (2s, \mathbf{K})$-Exzitonwellenfunktionen (oben) Exzitonwellenfunktionen (a) ohne und (b) mit Magnetfeld $B = 2.1$ T. Eine ähnliche Darstellung findet sich in Publ. (IV).

Im Laufe dieses Kapitels wird gezeigt, dass bestimmte Kombinationen von THz- und Magnetfeldern (B-Feldern) benutzt werden können, um die Wechselwirkungen zwischen Exzitonen sowie die Ionisation von Exzitonen genau zu kontrollieren. Es wird dabei ein B-Feld verwendet, um Magnetoexzitonen [5, 82] zu erzeugen, und ein THz-Feld, um Übergänge zwischen den so erzeugten Magnetoexzitonen herbeizuführen. Die Situation entspricht also prinzipiell der im vorigen Kapitel (Kap. 4) diskutierten, allerdings unter Hinzunahme des Magnetfeldes. Die so erzeugten Magnetoexzitonen weisen modifizierte Eigenenergien und Wellenfunktionen im Vergleich zu gewöhnlichen Exzitonen auf und zeigen zudem analog zur Aufspaltung beim Zeeman-Effekt eine Aufhebung der Entartung von Exzitonzuständen mit verschiedenen Magnetquantenzahlen m [5, 82].

Abbildung 5.1 veranschaulicht das Zusammenspiel von B-Feld, Coulomb-Streuung und THz-induzierten Übergängen anhand des $1s$-Zustandes und den beiden angeregten Zuständen $2p$ und $2s$. Gezeigt werden die räumlich über der (x, y)-Ebene als Farbverteilungen dargestellten stationären $\lambda = (1s, \mathbf{0})$- (unten) und $\lambda = (2p, \mathbf{0})$-Exzitonwellenfunktionen (Mitte) sowie die im $\mathbf{k}$-Raum verschobenen $\lambda = (2s, \mathbf{K})$-Exzitonwellenfunktionen (oben), und zwar (a) ohne Magnetfeld (blauer Rahmen) im Vergleich zum entsprechenden Fall (b) mit Magnetfeld $B = 2.1$ T (roter Rahmen). Die jeweiligen B-feldabhängigen THz- und Coulombkopplungsstärken, die nach Kap. 2 gemäß Gln. (2.56) und (2.48) definiert werden, sind farblich zugeordnet und anhand ihrer Dicke quantifiziert. In der Darstellung wurden die $1s$-, $2p$- und $2s$-Wellenfunktionen in der y-Richtung verschoben, um die Erkennbarkeit der dargestellten Details zu erhöhen. Die entsprechenden theoretischen Hintergründe dazu wurden – bis auf den neu hinzugekommenen Aspekt der jeweiligen Magnetfeldabhängigkeit der Übergänge – bereits in den Kapiteln 2 und 4 und damit auch in Publikation (III) analysiert. Es ist somit klar, dass die Coulombstreuung in der Lage ist, mit den THz-Übergängen zusammenzuwir-

ken und somit einen effizienten Populationstransfer zwischen $2p$- und $2s$-Exzitonen hervorzurufen, wenn das THz-Feld resonant zum $1s$-$2p$-Übergang ist. Im Detail heißt das, dass die Coulombstreuung im reziproken Raum betrachtet den Relativimpuls der $2s$-Exzitonen verschiebt. Wie bereits im letzten Kapitel (und in Publ. (III)) gezeigt, ist die Streurate dieses Coulombstreuprozesses bestimmt durch den Überlapp zwischen einer stationären $2p$- und einer im Hinblick auf den Impuls verschobenen $2s$-Exzitonwellenfunktion. Der Begriff *stationär* soll in diesem Zusammenhang signalisieren, dass die entsprechende Wellenfunktion hinsichtlich der Coulombstreuung einen verschwindenden Impulsübertrag $\mathbf{K} = \mathbf{0}$ aufweist, während die relativ dazu im $\mathbf{k}$-Raum verschobene Wellenfunktion einen Impulsübertrag $\hbar\mathbf{K}$ aufnimmt und damit eine durch Streuung bedingte Änderung ihres Impulszustandes – also im Ortsraum betrachtet eine stoßbedingte Bewegung – zugeordnet bekommt. Im Laufe des aktuellen Kapitels soll gezeigt werden, dass die effektive $2p$-$2s$-Streurate beträchtlich durch das Anlegen eines externen Magnetfeldes modifiziert werden kann, wie bereits durch die graphische Darstellung schematisch angedeutet ist.

Die Coulombstreuung verursacht also einen Impulsübertrag $\hbar\mathbf{q}$ im Hinblick auf die $2s$-Wellenfunktion [Publ. (III)] (vgl. Kap. 4, d.h. es ergibt sich dadurch explizit für die in den Ortsraum fouriertransformierte Wellenfunktion (IV)

$$\varphi_{2s,\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \varphi_{2s,\mathbf{0}}(\mathbf{r})\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \,. \tag{5.1}$$

Vor diesem Hintergrund sind die in Abb. 5.1 veranschaulichten Zusammenhänge verständlich: Die spiralenartige Form der stationären $2p$-Wellenfunktion Abbildung 5.1 hat ihren Ursprung von anregungsdichteabhängigen Beiträgen in der verallgemeinerten Wanniergleichung (2.12) [s. Kap. 2], die das Eigenwertproblem der Exzitonwellenfunktionen bestimmt. Das mit einem Interferenzmuster vergleichbare Phänomen in der gestreuten $2s$-Wellenfunktion stammt vom oszillierenden Anteil $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$ (IV). Für verschwindendes B-Feld [Abb. 5.1(a)] haben die um $\mathbf{K}$ gestreute $2s$-Wellenfunktion $\varphi_{2s,\mathbf{K}}$ und die stationäre $2p$-Wellenfunktion $\varphi_{2p,\mathbf{0}}$ ein relativ großes Überlappintegral, da der streuungsbedingte oszillierende Ebene-Wellen-Anteil die Orthonormalität von $2s$ und $2p$ aufhebt. Das Magnetfeld wirkt jedoch im Endeffekt offenbar den Coulomb-Effekten entgegen: Wie man an dem abgeschwächten Interferenzmuster von $\varphi_{2s,\mathbf{K}}$ – und zudem an der stärker beschränkten räumlichen Ausdehnung dieser Wellenfunktion – sieht, dominieren bereits bei $B = 2.1$ T die Magnetfeld- über die Coulombeffekte [Abb. 5.1(b)]. Das Magnetfeld hat also die Tendenz, die durch Coulombwechselwirkung zerstörte Orthonormalität zwischen $2p$- und gestreutem (im $\mathbf{k}$-Raum verschobenem) $2s$-Zustand wiederherzustellen, sodass sich letztendlich eine effektiv stark reduzierte Coulomb-Streustärke ergibt (IV). Gleichtzeitig steigt die THz-Übergangsstärke von $1s$ nach $2p$ mit wachsenden B-Feldern an [vgl. blauer bzw. roter Pfeil in Abb. 5.1 (a) bzw. (b), d.h. 0 T bzw. 2.1 T], was durch die bereits angesprochene Kontraktion der Exzitonwellenfunktionen bedingt ist. Daher ist zu erwarten, dass man auf diese Weise in der Lage ist, den durch Coulombstreuung bedingten Transfer von $2p$ nach $2s$ durch Erhöhung des B-Feldes sukzessive auszuschalten.

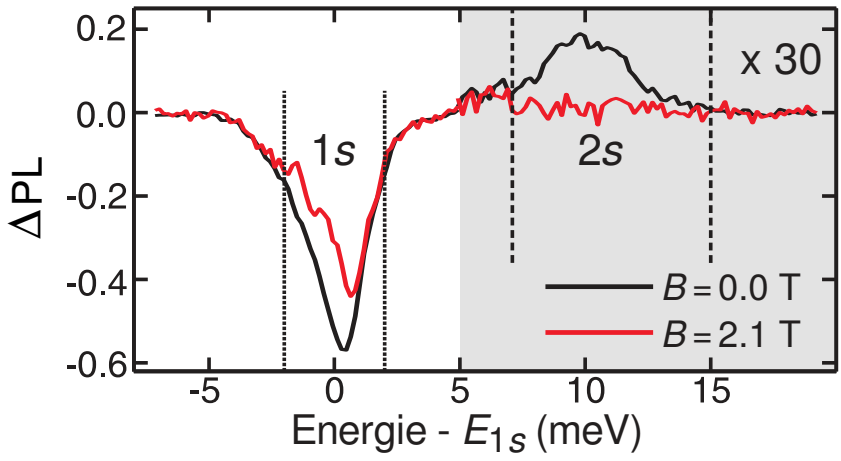


Abbildung 5.2.: Gemessene Differenz-PL-Spektren ohne (schwarze Kurve) und mit Magnetfeld $B = 2.1\,\mathrm{T}$ (rote Kurve). Um die Magnetfeldabhängigkeit des $2s$-Überschusses besser zu visualisieren, wurden die Spektren in diesem Bereich (grau schattiert) durch Multiplikation mit dem Faktor 30 hochskaliert. Eine ähnliche Darstellung findet sich in Publ. (IV).

5.1. Experimentelle Ausgangssituation

Wie auch schon bei den im vorigen Kapitel diskutierten Messungen, wird der $1s$-$2p$-THz-Übergang der Exzitonen in der Quantenfilmstruktur mittels FEL angeregt. Zuvor wurden diese Exzitonen auch wieder mit nahinfraroter (NIR) Interbandanregung mittels eines Ti:Sa-Lasers erzeugt, der Pulse von 4 ps bei einer 1.627 eV entsprechenden Zentralfrequenz emittiert. Auch in diesen Experimenten wird eine qualitativ hochwertige Mehrfachquantenfilmstruktur als Probe verwendet. Die Probenstruktur umfasst 60 8.2 nm dicke GaAs-Quantenflime, die jeweils durch 19.6 nm dicke Barrieren aus AlGaAs getrennt sind. Die Experimente wurden in der Gruppe von H. Schneider und M. Helm am Forschungszentrum Dresden-Rossendorf durchgeführt (IV).

Die $1s$-Exzitonresonanz tritt bei 1.566 eV auf, während die quasi-entarteten exzitonischen $2s$- und $2p$-Energien bei 1.575 eV zu finden sind. Beide Strahlungsquellen – der TiSa-Laser sowie der FEL – werden auf die Probenstruktur fokussiert, und die daraufhin emittierte PL wieder wie im Fall der im letzten Kapitel diskutierten Messungen mit einer Streak-Kamera gemessen [78](IV). Indem auch hier wieder zwischen optischem NIR-Puls und THz-Puls eine hinreichend lange Zeitverzögerung (hier ungefähr 600 ps) gewährleistet wird, besteht genügend Zeit für Exzitonenbildung durch Polarisations-Populations-Transfer und Exziton-*Cooling* [7, 25, 85], sodass schließlich bis zum Eintreffen des THz-Pulses sichergestellt ist, dass eine praktisch ausschließliche Besetzung des $1s$-Exzitonzustandes präpariert ist (IV). Alle weiteren experimentellen Details sind in Publ. (IV) dokumentiert.

5.2. Beobachtungen und Ergebnisse

Abbildung 5.2 zeigt den Effekt von THz-Puls und Magnetfeld auf das gemessene Differenz-PL-Spektrum, was wie im vorigen Kapitel gegeben ist durch Gl. (4.1), also der Differenz zwischen der PL mit THz-Feld ($\mathrm{PL_{THz}}$) und ohne THz-Feld ($\mathrm{PL_{ref}}$). Die konkreten Spektren sind im Detail in Publ. (IV) dargestellt. Die PL ist so normiert, dass im Fall ohne THz die PL bei der $1s$-Emissionsresonanz auf eins skaliert ist. Die Frequenz des THz-Pulses ist resonant zum $1s$-$2p$-Übergang ohne Magnetfeld, der bei einer Energie von 8.7 meV auftritt. Die schwarze Linie in Abb. 5.2 zeigt die Differenz-PL ΔPL für den Fall ohne Magnetfeld ($B = 0\,\mathrm{T}$) sowie exemplarisch mit einem Magnetfeld von $B = 2.1\,\mathrm{T}$ (rote Linie), und zwar zeitlich kurz (16 ps) nachdem das Zentrum des THz-Pulses auf den Quantenfilm trifft. Im spektralen Bereich oberhalb von 5 meV (grau schattierte Fläche) sind in der Darstellung von Abb. 5.2 die Spektren umskaliert worden durch Multiplikation mit einem Faktor von 30, um die Sichtbarkeit der im Experiment beobachteten magnetfeldabhängigen Effekte auf die $2s$-Resonanz zu erhöhen.

Man beobachtet für den Fall ohne Magnetfeld völlig analog zur im letzten Kapitel vorgestellten Studie wieder das Quenching der $1s$-PL. Die Stärke dieses Quenching geht mit wachsendem Magnetfeld zurück, allerdings bis zu einem Magnetfeld von 2.1 T nur relativ wenig. Beim $2s$-Übergang beobachtet man ohne B-Feld ($B = 0\,\mathrm{T}$), wie erwartet eine deutliche $2s$-PL-Erhöhung, also eine Differenz-PL $\Delta\mathrm{PL}_{2s} > 0$. Dieser $2s$-Überschuss verschwindet allerdings so gut wie vollständig für $B = 2.1\,\mathrm{T}$. Man stellt also anhand der experimentell beobachteten Situation fest, dass die $2s$-bezogenen THz- und Coulomb-Effekte offenbar eine deutlich stärkere Magnetfeldabhängigkeit aufweisen als die entsprechenden Effekte hinsichtlich der $1s$-PL. Um die Effekte hinsichtlich $1s$- und $2s$-PL jeweils im Detail zu untersuchen, wird ΔPL wieder gemäß Gl. (4.2) spektral über Bereiche in der Umgebung der Resonanzen überintegriert. Die entsprechenden Bereiche sind durch die gestrichelten vertikalen Linien in Abb. 5.2 gekennzeichnet. Durch dieses Vorgehen lassen sich die durch den THz-Puls verursachten Einflüsse auf $1s$- ($\Delta\mathrm{PL}_{1s}$) und $2s$-Emission ($\Delta\mathrm{PL}_{2s}$) voneinander isoliert untersuchen.

Abbildung 5.3 zeigt die berechneten dipolerlaubten Übergangsenergien zwischen $1s$-Zustand und p-artigen Zuständen als Funktion des B-Feldes, wobei sich eine fächerförmige Schar von Kurvenverläufen ergibt, die die Realisierungsmöglichkeiten der entsprechenden Magnetoexzitonen [86, 87] veranschaulichen. Die p-artigen Zustände sind klassifiziert durch die Hauptquantenzahl $n \geq 2$, die Drehimpulsquantenzahl $l = 1$, und die Magnetfeldquantenzahl $m = -1$ ($m = +1$) für np_-(np_+)-Zustände. Die intraexzitonischen $1s$-np_-($1s$-np_+)-Übergangsenergien sind als durchgezogene Linien eingezeichnet (farbliche Zuordnung s. Abb. 5.3).
Die $1s$-$2s$ ($2p_-$-$3s$)- Energiedifferenz ist ebenfalls dargestellt als schwarze gestrichelte (gestrichelt-gepunktete) Linie. Von den aufgetragenen energetischen Verhältnissen her betrachtet ist also zu erwarten, dass die Streuung von $2p_-$ nach $2s$ schwächer sein wird im Vergleich zu $2p_+$-$2s$, da der $2s$-Zustand (schwarze gestrichelte Linie) energetisch näher am $2p_+$-Zustand (obere blaue Kurve) liegt.

In Übereinstimmung mit den Refn. [88–90] beobachtet man beim p_--Zweig zunächst eine Rotverschiebung, die dann schließlich zu einer Blauverschiebung wird, wohingegen der $2p_+$-Zweig durchweg eine monoton ansteigende Blauverschiebung aufweist [88–90].

Bei den der Analyse zugrundeliegenden Messungen wurde die Magnetfeldstärke B für fe-

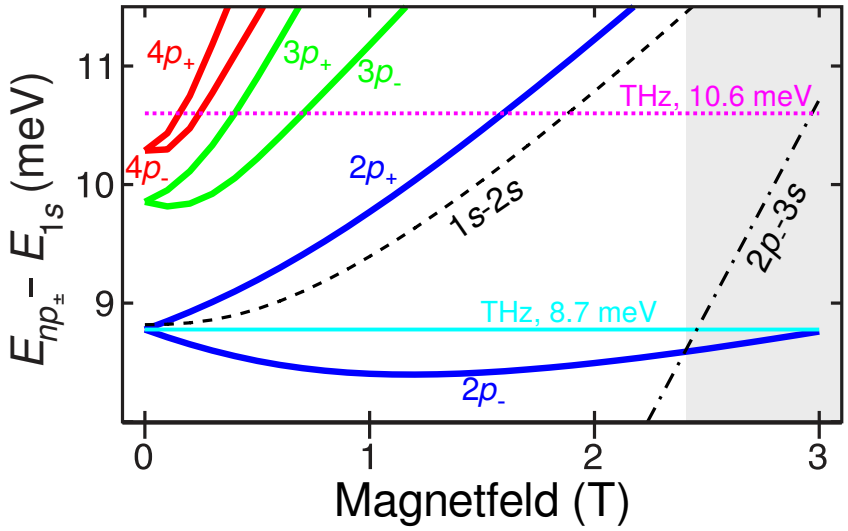


Abbildung 5.3.: Kontrolle intraexzitonischer Übergänge durch ein Magnetfeld B. Berechnete Übergangsenergien zwischen Exzitonzuständen $1s$ und $np_\pm$ als Funktionen von B. Eine ähnliche Darstellung findet sich in Publ. (IV).

ste THz-Anregungsenergie $\hbar\omega_{\mathrm{THz}} = 8.7\,\mathrm{meV}$ (horizontale zyanfarbene Linie) bzw. 10.6 meV (gepunktete magentafarbene horizontale Linie) variiert. Für jedes B-Feld wurden jeweils die zeitaufgelösten PL-Spektren gemessen. Aufgrund dieser Messdaten der PL kann die Differenz-PL $\Delta\mathrm{PL}_\lambda$ bei den Resonanzen von $\lambda = 1s$ und $\lambda = 2s$ ausgewertet werden.

Die Anregungsenergie von $\hbar\omega_{\mathrm{THz}} = 8.7\,\mathrm{meV}$ ist resonant zum $1s$-$2p$-Übergang bei $B = 0\,\mathrm{T}$. Für höhere Magnetfelder ist die Anregungsenergie $\hbar\omega_{\mathrm{THz}} = 8.7\,\mathrm{meV}$ tendenziell besser resonant zum $2p_-$-Zweig, da der $2p_+$-Zweig sehr schnell mit steigendem B-Feld stark nichtresonant wird. Die Anregungsenergie von $\hbar\omega_{\mathrm{THz}} = 10.6\,\mathrm{meV}$ ist jedoch so gewählt, dass bei $B = 1.6\,\mathrm{T}$ nun der $2p_+$-Zweig resonant vom THz-Übergang getroffen wird.

5.3. Modellierung und Simulation

Die zur Modellierung der experimentell untersuchten Situation verwendete Theorie [1,3] baut auf dem Standard-Vielteilchenhamiltonian auf, der – wie eingangs im Theorieteil (Kap. 2) vorgestellt – die elektronische Bandstruktur, die Coulombwechselwirkung unter den Ladungsträgern sowie die Licht-Materie-Wechselwirkungsbeiträge von optischem Lichtfeld und THz-Anregung beinhaltet. Zur Berücksichtigung der Magnetfeldeffekte benutzen wir den Hamiltonian [(I),(IV)]

$$\hat{H}_B = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M} - V(\mathbf{r}) + \frac{\mu}{2}\bar{\omega}_\mu^2\mathbf{r}_\parallel^2 + \frac{|\bar{\omega}_\mathrm{e}|-|\bar{\omega}_\mathrm{h}|}{2}\hat{L}_z + \bar{\boldsymbol{\omega}}_M \cdot (\mathbf{r}\times\hat{\mathbf{P}})\,. \tag{5.2}$$

Dieser Hamiltonian (vgl. auch Ref. [59]) führt über die Lösungen der entsprechenden verallgemeinerten Wannier-Gleichung auf die Beschreibung von Magnetoexzitonen [87]. Die Relativ- und Schwerpunkt-Koordinaten sind im Ortsraum als $\mathbf{r}$ und $\mathbf{R}$ bezeichnet, im Impulsraum entsprechend mit $\hat{\mathbf{p}}$ und $\hat{\mathbf{P}}$. Die Koordinatenkomponente in der Quantenfilmebene wird mit $\mathbf{r}_\parallel$

bezeichnet. Ferner gehen in den Hamiltonian die reduzierte Masse μ sowie die Gesamtmasse M ein zusammen mit der Coulombwechselwirkung $V(\mathbf{r})$ und der effektiven Zyklotronfrequenz $\bar{\omega}_j$, wobei e bzw. h jeweils Elektronen bzw. Löcher symbolisieren. Schließlich bezeichnet $\hat{L}_z$ den Drehimpulsoperator.

Die Exzitonendynamik [(II),(III)] unter Einfluss von THz- und B-Feldern wird damit für alle relevanten optisch hellen und dunklen Exzitonzustände numerisch gelöst und es wird die daraus resultierende zeit- und energieaufgelöste PL – analog zum Vorgehen im vorigen Kapitel – mithilfe der PL-Elliott-Formel (2.66) berechnet (s. Kap. 2). Es ist also festzuhalten, dass die gesamte explizite Magnetfeldabhängigkeit letztendlich im Eigenwertproblem steckt, das dann für alle betrachteten B-Felder gelöst wird. Die so ermittelten Wellenfunktionen fließen dann in die Kopplungsmatrixelemente bezüglich THz-Übergängen und Coulombstreuung sowie in die für die PL-Elliottformel relevanten Oszillatorstärken ein. Die entsprechenden magnetfeldabhängigen Eigenenergien (s. Energieniveauübersicht Abb. 5.3) gehen dann in die Bewegungsgleichungen für die Populationen bzw. Polarisationen der relevanten Zustände sowie ebenfalls in die PL-Elliottformel ein. Man beachte jedoch, dass sowohl die Bewegungsgleichungen als auch die PL-Elliottformel von der Form her völlig analog zu den im vorigen Kapitel verwendeten Versionen sind und keine neuen explizit magnetfeldabhängigen Zusatzterme enthalten. Die Magnetfeldabhängigkeit fließt also über die aus dem Eigenwertproblem stammenden Größen implizit in die PL-Dynamik ein.

5.3.1. Erste Simulationsstudie mit vereinfachtem Modell

Bevor die letztendlich in Publ. (IV) vorgestellten Ergebnisse der vollen Rechnungen diskutiert werden, wird jedoch zunächst noch untersucht, inwiefern die experimentellen Beobachtungen auf der Grundlage eines vereinfachten Modellierungsansatzes (Dreiniveausystem ohne Einbeziehung höherer Zustände etc.) simuliert und erklärt werden können.

Abbildung 5.4 zeigt die auf diese Weise simulierte THz-induzierte PL-Dynamik von (a) $1s$-PL und (b) $2s$-PL als Funktionen der Zeit, jeweils für verschiedene B-Felder $B = 0\,\mathrm{T}$ (schwarze Linie), $B = 0.4\,\mathrm{T}$ (rote Linie) und $B = 1\,\mathrm{T}$ (blaue Linie). Der THz-Puls selbst ist jeweils mit in die Dynamik eingefügt und in Form seiner Einhüllenden als gelb schattierte Fläche dargestellt. Zum Vergleich ist jeweils auch die Referenz-PL ohne Magnetfeld und ohne THz-Effekt (grau schattierte Fläche) aufgetragen.

Es ist festzustellen, dass die vereinfachten Rechnungen immerhin schon die wesentlichen Trends qualitativ gut beschreiben können: Mit steigendem Magnetfeld erhält man die erwartete Reduktion von $1s$-Quench und $2s$-Überschuss, die jedoch in quantitativer Hinsicht – insbesondere, was den drastischen Rückgang der $1s$-Quenchtiefe bereits bei moderaten Magnetfeldern bis zu 1 T angeht – Abweichungen von den experimentellen Beobachtungen aufweist. Für die im Rahmen dieser Arbeit im Mittelpunkt stehende Modellierung der zugrundeliegenden Coulombstreueffekte bedeutet dies jedoch keine relevante Einschränkung, da jegliche im Zuge der vollen Rechnungen dann vorgenommenen Erweiterungen in keinem unmittelbaren Zusammenhang damit stehen, sondern nur noch der Optimierung hinsichtlich der quantitativen Experiment-Theorie-Vergleiche im Rahmen von Publikation (IV) dienten.

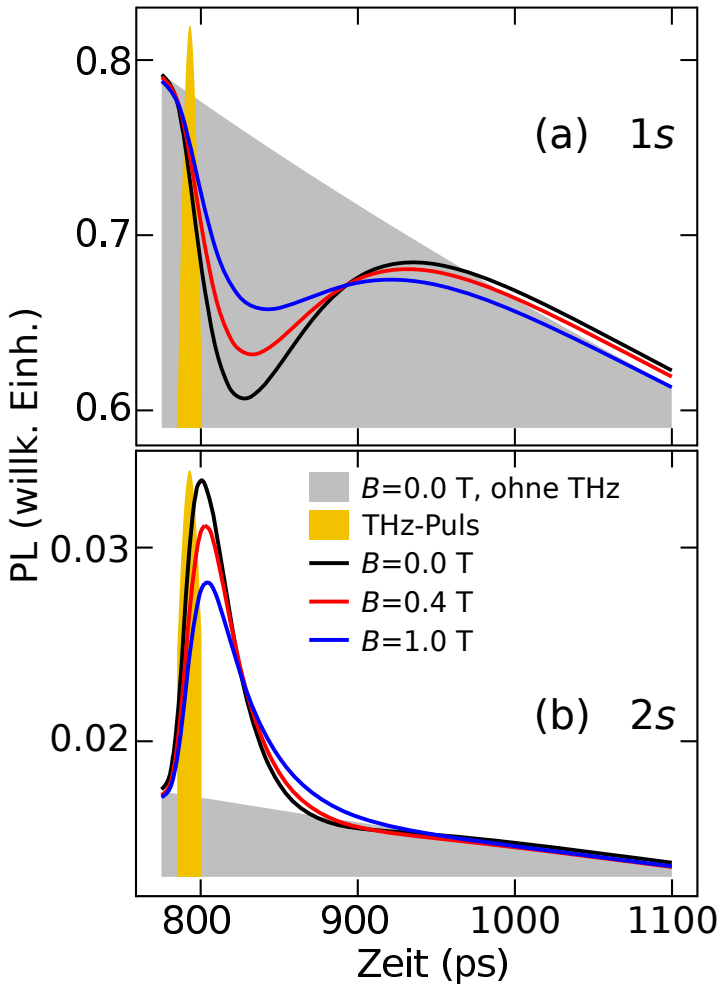


Abbildung 5.4.: Erste Simulationsstudie mit vereinfachtem Modell. Unter Einfluss des THz-Pulses (gelb schattierte Fläche) simulierte PL-Dynamik mit (a) $1s$-PL und (b) $2s$-PL als Funktionen der Zeit, jeweils für verschiedene B-Felder $B = 0\,\mathrm{T}$ (schwarze Linie), $B = 0.4\,\mathrm{T}$ (rote Linie) und $B = 1\,\mathrm{T}$ (blaue Linie), jeweils im Vergleich zur Referenz-PL ohne Magnetfeld und ohne THz-Effekt (grau schattierte Fläche).

5.3.2. Simulationen mit vollem Modell

Nun werden die letztendlich in Publ. (IV) vorgestellten Ergebnisse der vollen Rechnungen im direkten Vergleich zu den experimentellen Resultaten diskutiert, um der Frage nachzugehen, in welchen Parameterbereichen diese über das vereinfachte Modell hinausgehende Phänomene erklären können.

Abbildung 5.5(a-i) zeigt das gemessene Maximum von $-\Delta\mathrm{PL}_{1s}$ – d.h. die maximale $1s$-Quenchtiefe – als Funktion von B für die Anregungsenergie $\hbar\omega_{\mathrm{THz}} = 8.7\,\mathrm{meV}$ (blaue Linie). Die entsprechenden $\Delta\mathrm{PL}_{2s}(B)$-Daten sind in Abb. 5.5(a-ii) gezeigt (blaue Linie). Für

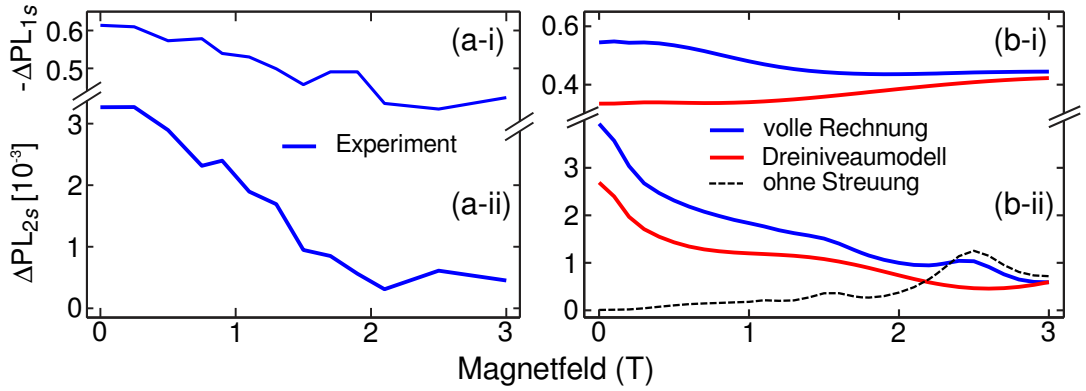


Abbildung 5.5.: (a) Gemessene im Vergleich zur (b) berechneten (i) $1s$-Quenchtiefe und (ii) $2s$-Überschusshöhe als Funktionen von B für THz-Anregung bei 8.7 meV. Eine ähnliche Darstellung findet sich in Publ. (IV).

$\hbar\omega_{\mathrm{THz}} = 8.7\,\mathrm{meV}$ und $B = 0\,\mathrm{T}$ sind die exzitonischen $2p_+$- und $2p_-$-Zustände entartet, sodass die $1s$-Exzitonen in diesem Fall gleichermaßen in beide Zustände transferiert werden. Dadurch ist die für diese Situation in den Messungen beobachtete große Quenchtiefe in der $1s$-PL zu erklären (IV). Für stärkere B-Felder wird der $2p_+$-Zustand schnell zunehmend nichtresonant, sodass nur noch der $2p_-$-Zweig näherungsweise im Resonanzbereich mit dem THz-Feld verbleibt. Somit resultiert also der $1s$ Quench für den Fall höherer B-Felder aus der THz-bedingten Kopplung zwischen $1s$- und $2p_-$-Zuständen, wohingegen so gut wie keine – oder nur eine vernachlässigbare – Kopplung an den $2p_+$-Ast erfolgt. Folglich fällt $-\Delta\mathrm{PL}_{1s}$ monoton ab, und zwar bis $B = 2\,\mathrm{T}$ um rund 40%. Unter den gleichen Bedingungen fällt die in Abb. 5.5(a-ii) dargestellte maximale $2s$-Überschussgröße $\Delta\mathrm{PL}_{2s}$ mit steigendem B-Feld wesentlich drastischer ab, nämlich um einen Faktor von etwa sieben. Insbesondere zeigt die Tatsache, dass im Vergleich zu den nur moderaten Veränderungen an $\Delta\mathrm{PL}_{1s}$ hingegen bei $\Delta\mathrm{PL}_{2s}$ große Einflüsse sichtbar werden, dass das B-Feld im Wesentlichen eine Kontrollfunktion in Bezug auf die Coulombstreuung ausübt, das aufgrund des Zustandstransfers in erster Linie bestimmend für das $\Delta\mathrm{PL}_{2s}$-Verhalten ist. Wie anhand des Diagramms in Abb. 5.3 vorhersagbar, wird der $2p_-$-Zweig bei höheren B-Feldern schließlich wieder resonant. Auch dieses Phänomen tritt auf im B-Feldbereich von etwa $2-3$ T, wo $-\Delta\mathrm{PL}_{1s}$ wieder einen leichten Anstieg aufweist, der sich in einer Größenordnung von 3% abspielt (IV). Zudem setzt ab etwa $B = 2\,\mathrm{T}$ für $\hbar\omega_{\mathrm{THz}} = 8.7\,\mathrm{meV}$ noch ein weiteres neues Phänomen im Hinblick auf $\Delta\mathrm{PL}_{2s}$ ein: Der zuvor monoton steigende Trend der blauen Kurve in Abb. 5.5(a-ii) bricht ab, und die Datenpunkte legen stattdessen die Existenz einer neuen Resonanz oberhalb von $B = 2.5\,\mathrm{T}$ nahe, wie durch die schattierte Fläche in Abb. 5.3 unterstrichen wird. Auch wenn einschränkend angemerkt werden muss, dass die neue Resonanz relativ klein ist, so ist sie anhand der experimentellen Daten als deutlich aus dem ansonsten monoton fallenden Trend herausstechende Abweichung nicht von der Hand zu weisen. Auf Grundlage der verwendeten mikroskopischen Theorieanalyse, die im Detail im Folgenden erläutert wird, wird diese Resonanz einem resonanten Zweiphotonenübergang von $1s$ nach $3s$ (vgl. Fig. 5.3, gestrichelt-gepunktete schwarze Linie im schattierten Bereich) zugeordnet. Dieser Übergang wird realisiert nach dem Schema

$1s \rightarrow 2p_- \rightarrow 3s$ sowie anschließender im Zusammenhang mit Phononwechselwirkungen auftretender Relaxation zum $2s$-Zustand mit entsprechender diesbezüglicher PL-Emission (vgl. Publ. (IV) sowie Ref. [59]). Ähnliche interne Zweiphotonenübergänge wurden bereits beobachtet in Ref. [29] zwischen $1s$-, $2p$- und $2s$- Zuständen für starke B-Felder im Bereich bis hin zu 12 T. Um die neue $2p_-$-$3s$-Resonanz von dem bereits diskutierten durch Coulombstreuung bedingten Transfer von $2p$ nach $2s$ unterscheiden zu können, braucht man als Voraussetzung eine signifikant geschwächte Coulomb-induzierte $\Delta\mathrm{PL}_{2s}$, was oberhalb von $B = 2\,\mathrm{T}$ realisiert werden kann. Dieser Effekt kann folglich in den Ausläuferbereichen hoher Magnetfelder von $\Delta\mathrm{PL}_{2s}(B)$ identifiziert werden. Somit kann das B-Feld also auch dazu benutzt werden, um dank der reduzierten Coulombstreustärke Multiphoton-THz-Übergänge zu isolieren und aufzudecken (IV).

In direkter Gegenüberstellung zum anhand von Abb. 5.5(a) ausgewerteten Experiment zeigt Abb. 5.5(b) nun die dazu korrespondierenden berechneten Größen $-\Delta\mathrm{PL}_{1s}$ [(b-i)] und $\Delta\mathrm{PL}_{2s}$ [(b-ii)] als Funktionen von B für den Fall der THz-Anregung mit $\hbar\omega_{\mathrm{THz}} = 8.7\,\mathrm{meV}$. Die volle Rechnung (blaue Kurve) wird verglichen mit reduzierten Vergleichsrechnungen, bei denen nur Übergänge im Dreiniveausystem aus $1s$, $2s$, und $2p_-$-Zuständen (rote Linie) oder verschwindende Coulombstreuung (gestrichelte Linie) berücksichtigt wurden. Die Ergebnisse der vollen Rechnung (blaue Kurve) stimmen in guter Näherung mit den gemessenen Ergebnissen für die $\hbar\omega_{\mathrm{THz}} = 8.7\,\mathrm{meV}$-Anregung überein, wie der Vergleich von Abb. 5.5(a) und (b) zeigt.

Anhand dieser quantitativen Übereinstimmung können wir den jeweiligen Einfluss der einzelnen Wechselwirkungsprozesse auf den gemessenen B-Feld-Kontrollmechanismus identifizieren. So kann man beispielsweise durch Ausschluss der Übergänge nach $2p_+$ (Dreiniveaumodell s. Abb. 5.5(b-i), rote Line) den $1s$-Quench um einen Faktor von ungefähr $\sqrt{2}$ bei $B = 0\,\mathrm{T}$ verringern, weil dann nur noch ein Zustand für Übergänge zur Verfügung steht. Für starke Magnetfelder jedoch nähert sich die reduzierte Rechnung (ohne p_+–Zweig, rote Linie in Abb. 5.5(b-i)) wieder der vollen Rechnung (blaue Linie) an. Im Hinblick auf $\Delta\mathrm{PL}_{2s}$ ist beim Vergleich zwischen Abb. 5.5(a-ii) und (b-ii) allerdings festzustellen, dass die Einflüsse von $2p_+$- und $3s$-Zuständen auf $\Delta\mathrm{PL}_{2s}$ nicht so stark sind wie auf den entsprechenden $\Delta\mathrm{PL}_{1s}$-Verlauf. Eine Ausnahme davon ist die nähere Umgebung um den bereits im Zusammenhang mit dem Experiment diskutierten Peak bei $B = 2.5\,\mathrm{T}$. Diese Resonanz stammt wie erläutert von einem resonanten $2p_-$-$3s$-Übergang, der nur in der vollen Rechnung (blaue Kurve) und in der Rechnung ohne Coulombstreuung (schwarze gestrichelte Linie) enthalten ist, vgl. dazu auch die $2p_-$-$3s$-Energiedifferenz [Abb. 5.3], die bei $B = 2.5\,\mathrm{T}$ resonant zum THz-Feld wird. Diese Ausschalttests [Abb. 5.5(b-ii)] bestätigen also schlüssig, dass der experimentell gemessene Peak in $\Delta\mathrm{PL}_{2s}$ in Abb. 5.5(a-ii) tatsächlich wie vermutet vom Übergang zum $3s$-Zustand stammt (IV).

Es wurden auch die Veränderungen in den Maxima der durch die THz-Einstrahlung erzeugten Exzitonpopulationen ΔN_λ, die der resultierenden PL-Analyse in den Simulationen zugrundeliegen, ausgewertet (IV). Abbildung 5.6(a) analysiert $\Delta N_{2p_\pm}$ und Abb. 5.6(b) zeigt ΔN_{2s} und ΔN_{3s} als Funktionen von B für den zuletzt diskutierten Fall der THz-Anregung bei 8.7 meV. Man beobachtet, dass das THz-Feld vorwiegend eine $2p_-$-Population erzeugt, die dann für erhöhte B-Felder leicht ansteigt. Darüber hinaus sind die $2p_\pm$ Populationen – wie bereits erwähnt – nur bei $B = 0\,\mathrm{T}$ identisch, d.h. am Entartungspunkt, bevor sich die beiden Äste verzweigen und die Entartung durch endliche B-Felder aufgehoben wird [vgl. auch

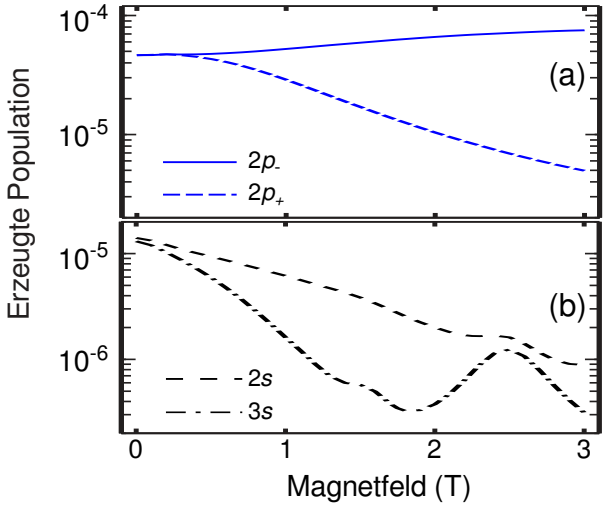


Abbildung 5.6.: Erzeugte (a) p-artige (b) s-artige Exzitonpopulationen als Funktionen von B (volle Rechnungen) für THz-Anregung bei 8.7 meV. Eine ähnliche Darstellung findet sich in Publ. (IV).

Abb. 5.3]. Gleichzeitig geht die $2s$-Population um mehr als eine Größenordnung zurück, weil die Magnetfelderhöhung zur Abschwächung der Coulombstreuung führt. Die THz-induzierte ΔN_{3s}-Population weist eine deutliche Resonanz bei $B = 2.5\,\mathrm{T}$ auf, was – auf elementarer Ebene der Populationen – ein unabhängiges Anzeichen für die Tatsache darstellt, dass die gemessene Resonanz in $\Delta\mathrm{PL}_{2s}$ vom $1s$-$2p_-$-$3s$-Übergang stammt (IV).

Abbildung 5.7 stellt eine ähnliche Analyse wie in Fig. 5.5 dar, nun jedoch für die ohne Magnetfeld noch nichtresonante (d.h. mit Verstimmung, engl. *Detuning*, versehene) THz-Anregung mit $\hbar\omega_{\mathrm{THz}} = 10.6\,\mathrm{meV}$. Die (a) berechneten und (b) berechneten Größen (i) $-\Delta\mathrm{PL}_{1s}$ und (ii) $\Delta\mathrm{PL}_{2s}$ werden gezeigt basierend auf der vollen Rechnung (blaue Kurve) und reduzierten Rechnungen mit Vierniveaumodell bestehend aus $1s$-, $2s$- und $2p_\pm$-Zuständen (rote gestrichelte Linie) sowie ohne Streuung (schwarze gestrichelte Linie). Für die anfänglich bei $B = 0\,\mathrm{T}$ nicht-resonante Anregung mit $\hbar\omega_{\mathrm{THz}} = 10.6\,\mathrm{meV}$ beobachtet man in Abb. 5.7(a) bei ungefähr 1.6 T eine Resonanz sowohl in $-\Delta\mathrm{PL}_{1s}$ (a-i) als auch in $\Delta\mathrm{PL}_{2s}$ (a-ii). Der Abgleich mit Abb. 5.3 zeigt, dass der $1s$-$2p_+$-Übergang bei ebendieser Feldstärke $B = 1.6\,\mathrm{T}$ resonant wird, wohingegen ansonsten weder der $2p_+$- noch der $2p_-$-Zweig für davon abweichende Magnetfelder resonant werden. Das erklärt, dass der Fall der für $B = 0$ verstimmten THz-Anregung (nicht-resonante Anregung für $B = 0$) eine Quenching-Resonanz bei zirka $B = 1.6\,\mathrm{T}$ hervorruft. Jedoch fällt in dieser Hinsicht auf, dass das Quenchverhalten für $\hbar\omega_{\mathrm{THz}} = 10.6\,\mathrm{meV}$ asymmetrisch ist, es ergibt sich nämlich mehr Quenching (50%) bei $B = 0\,\mathrm{T}$ als bei $B = 3\,\mathrm{T}$ (40%). Das ist konsistent mit den Vorhersagen von Abb. 5.3, weil es dort mehr energetisch nahegelegene Zielzustände bei 0 T als für 3 T gibt. Auch $\Delta\mathrm{PL}_{2s}$ weist bei $B = 1.6\,\mathrm{T}$ ein Maximum auf, das dadurch zu erklären ist, dass die $2p_+$-Population mittels Coulombstreuung in $2s$-Population umgewandelt wird. Wie auch für die Anregung bei $\hbar\omega_{\mathrm{THz}} = 8.7\,\mathrm{meV}$ ist die Coulombstreuung für steigende Magnetfelder zunehmend reduziert, sodass $\Delta\mathrm{PL}_{2s}(B)$ für $B > 1.6\,\mathrm{T}$ abfällt. Gleichzeitig bleibt das Maximum von $\Delta\mathrm{PL}_{2s}(B)$ kleiner

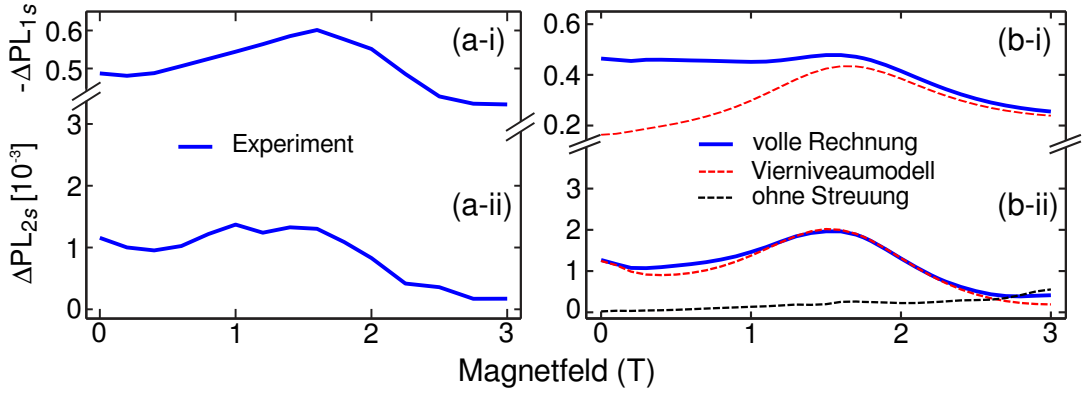


Abbildung 5.7.: (a) Gemessene im Vergleich zur (b) berechneten $1s$-Quenchtiefe und $2s$-Überschusshöhe als Funktionen von B für THz-Anregung $\hbar\omega_{\mathrm{THz}} = 10.6\,\mathrm{meV}$. Eine ähnliche Darstellung findet sich in Publ. (IV).

als im Fall der Anregung mit $\hbar\omega_{\mathrm{THz}} = 8.7\,\mathrm{meV}$, weil die Coulombstreuung schon deutlich reduziert ist bei $B = 1.6\,\mathrm{T}$, wo für $\hbar\omega_{\mathrm{THz}} = 10.6\,\mathrm{meV}$ das Maximum auftritt. Daher können also die Vielteilcheneffekte individuell ein- oder ausgeschaltet werden durch Wahl der passenden Kombination von THz-Anregungsfrequenz und Magnetfeld. Das führt potenziell zu bemerkenswerten und unerwarteten Kontroll- und Manipulationsmöglichkeiten (IV).

Auch für diesen Fall mit *Detuning* reproduziert die volle Rechnung [Abb.5.7(b), blaue Kurve] die gemessenen $-\Delta\mathrm{PL}_{1s}$- und $\Delta\mathrm{PL}_{2s}$-Resultate, die in Abb. 5.7(a) gezeigt sind. Die Ausschalttests von Abb. 5.7(b) zeigen zudem, dass die Vierniveaurechnung (rote gestrichelte Linie) von der vollen Rechnung $-\Delta\mathrm{PL}_{1s}$ (blaue Linie) für Magnetfelder unterhalb von 1 T abweicht. Das ergibt sich, weil die höheren Exzitonzweige ($n\,p_{\pm}$ für $n \geq 3$) nahezu resonant mit der Anregungsenergie von $\hbar\omega_{\mathrm{THz}} = 10.6\,\mathrm{meV}$ sind, solange die Magnetfelder hinreichend klein bleiben, s. Abb. 5.3. Folglich beobachtet man ein verstärktes Quenching bei $B = 0\,\mathrm{T}$ im Vergleich zu $B = 3\,\mathrm{T}$ [volle Rechnung, Abb. 5.7(b-i), blaue Kurve], sodass sich ein ähnlich asymetrisches Verhalten wie im Experiment [Abb. 5.7(a-i), blaue Kurve] ergibt. Gleichzeitig wird $\Delta\mathrm{PL}_{2s}$ nur leicht beeinflusst, weil es hauptsächlich von der Coulombstreuung zwischen $2p_{\pm}$ and $2s$ stammt, was bereits in der Vierniveaumodellrechnung enthalten ist. Für Magnetfelder oberhalb von 1.6 T gleicht sich das Vierniveaumodell wieder an die vollen Rechnungen an, weil nur die vier im reduzierten Modell berücksichtigten Zustände nahezu resonant bleiben, sodass das erhöhte Magnetfeld das System zu einem effektiv vierniveauartigen System macht. Durch Vernachlässigung der Coulombstreuung kann man in der Rechnung $\Delta\mathrm{PL}_{2s}$ (gestrichelte Linie) fast vollständig unterdrücken – in ähnlicher Weise wie in Abb. 5.5(b-ii), während $-\Delta\mathrm{PL}_{1s}$ so gut wie unverändert bleibt (nicht explizit dargestellt) (IV).

5.4. Zusammenfassung der Kontrollmechanismen

Somit ist eindrucksvoll gezeigt – und das ist unter dem Hauptgesichtspunkt dieser Arbeit die wesentliche Erkenntnis dieser Studie –, dass die diffusive Coulombstreuung unter allen betrachteten Anregungsbedingungen der essenzielle Aspekt ist, um den streuungsbedingten

$2p$-$2s$-Populationstransfer – auch mit externem Magnetfeldeinfluss – korrekt zu beschreiben und vorherzusagen. An dieser Stelle sei angemerkt, dass insbesondere auch die korrekten theoretischen Resultate hinsichtlich der experimentell beobachteten B-feldabhängigen $1s$-Quenchtiefen und $2s$-Überschusshöhen nur auf Basis der im Rahmen von Kap. 2–4 erarbeiteten Ergebnisse möglich waren. In diesem Zusammenhang spielen Coulombeffekte sowohl auf Doubletlevel als auch auf Tripletlevel eine wichtige Rolle. Auf Tripletlevel betrifft dies den Zustandstransfer zwischen $2p$- und $2s$-Exzitonpopulationen, auf Doubletlevel entsprechende Coulombeffekte auf das verallgemeinerte anregungsdichtenabhängige Exziton-Eigenwertpoblem inklusive Streuterm und daraus resultierende Clusteringeffekte sowie Energiekorrekturen der Resonanzen. Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass auf Grundlage der Experimente und der damit korrespondierenden mikroskopischen Modellierung und Simulation Kombinationen von THz- und Magnetfeldern identifiziert werden können, die die intraexzitonischen Wechselwirkungseffekte maßgeblich beeinflussen (IV). Es lassen sich also im Zusammenspiel der verschiedenen konkurrierenden Effekte hinsichtlich THz- und Magnetfeldabhängigkeiten konkrete Kontrollmechanismen im Hinblick auf die Coulombstreuung identifizieren. Bei moderaten Magentfeldstärken kann man die Ionisierung von Exzitonen nahezu ausschließen, während die Streuung zwischen Exzitonen bedeutend bleibt. So ist es verständlich, dass die Rechnungen im Rahmen des vereinfachten Modellsystems (vgl. Abschnitt 5.3.1) für $1s$-$2p$-resonante THz-Anregung bei $B = 0\,\mathrm{T}$ insbesondere bei kleinen Magnetfeldern immerhin zu qualitativ korrekten Trends führen und ohne Einschränkung das Prinzip demonstrieren, wie die Coulombwechselwirkungseffekte gezielt kontrolliert werden können. Mithilfe des vollen Modells im Rahmen von Publ. (IV) konnten schließlich auch quantitativ gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Beobachtungen über den gesamten untersuchten Magnetfeldbereich erzielt werden, indem im Zuge des Multilevelsystems auch Ionisierungseffekte und Multiphotonübergänge mitberücksichtigt wurden (IV). Es konnte darüber hinaus allgemein gezeigt werden, wie bei großen Magnetfeldstärken die Exzitonenstreuung maßgeblich verringert werden, sodass sich fast schon zweiniveausystemartige THz-Übergänge zwischen $1s$- und $2p$-Exzitonen ergeben (IV) – und somit der Coulomb-bedingte Transfer zum $2s$-Zustand sukzessive unterdrückt werden kann. Gleichzeitig wird auf Grundlage der detaillierten Vielteilchenrechnungen bestätigt, dass konkurrierende Prozesse wie THz-Übergangswahrscheinlichkeit, Vielteilchenwechselwirkungen und THz-Ionisation tatsächlich gezielt ein- und ausgeschaltet werden können, indem man eine geeignete Kombination von THz-Anregungsfrequenz und Magnetfeld einstellt. Die so verwirklichte Kontrolle mittels THz- und B-Feld kann möglicherweise so erweitert werden, dass noch allgemeinere Arten von Vielteilchenwechselwirkungen kontrolliert und gesteuert werden können (IV).

6. Lumineszenzspektroskopie verdünnter Bismide

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln mehr die Komplexität der Vielteilchenwechselwirkungen in dafür im Gegenzug möglichst einfachen Materialsystemen (häufig GaAs-Quantenfilme) im Vordergrund stand, soll dieses mehr in Richtung technologische Anwendungsmöglichkeiten orientierte Kapitel nun einen Ausblick auf die Modellierung der optoelektronischen Eigenschaften neuartiger Materialsysteme geben. Ein interessantes Beispiel solcher neuartiger Materialien stellen verdünnt bismuthaltige Halbleitersysteme dar, deren Eigenschaften durch den gezielten Einbau von Bismut(Bi)-Fremdatomen in das Kristallgitter modifiziert werden. Bei der Modellierung dieser verdünnten Bismide liegt die Herausforderung nicht so sehr – wie noch im Falle der in den vorigen Kapiteln diskutierten Studien – in der Behandlung der Wechselwirkungen der Ladungsträger untereinander, sondern eher in Bezug auf die Wechselwirkung der Ladungsträger mit den durch die Bi-Fremdatome induzierten Störstellen.

Die Manipulation der optoelektronischen Eigenschaften erfolgt hierbei dann nicht über externe Felder, sondern durch die aus der Bismutbeimengung im Material selber hervorgerufenen Störstellen, die zu einer Modifikation der Bandstruktur führen und somit über die Variation des Bismutgehalts gezieltes Bandstrukturdesign ermöglichen, was wiederum die Durchstimmbarkeit der Emissionswellenlängen möglich macht. Das macht solche Strukturen interessant für technologische Anwendungsmöglichkeiten in optoelektronischen Bauelementen [45–47]. Konkret untersucht werden in diesem Kapitel die Lumineszenzeigenschaften von verdünnt bismuthaltigen Halbleitermaterialien. Die Ergebnisse der im Folgenden diskutierten Studie, die im Rahmen dieser Arbeit entstanden ist, werden in Publikation (V) vorgestellt. Die weitere Diskussion folgt daher im Wesentlichen der kompakten Darstellung von Publ. (V), um den Rahmen der Arbeit nicht zu sprengen.

Auf der Grundlage systematischer Photolumineszenzmessungen an einer Serie von $GaBi_xAs_{1-x}$-Proben wird eine theoretische Analyse durchgeführt unter Verwendung eines umfassenden mikroskopischen Ansatzes. Basierend auf $sp^3s^\star$-tight-binding-Rechnungen [46,91] wird ein effektives $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$-Modell entwickelt und dann verwendet zur Berechnung von Bandstruktur und Dipolmatrixelementen für die experimentell untersuchten Proben. Diese werden als Input verwendet, um dann mithilfe eines detaillierten auf den Halbleiter-Lumineszenzgleichungen basierenden Ansatzes die Photolumineszenzspektren der bismuthaltigen Proben zu berechnen. Der im Mittelpunkt der Untersuchungen stehende Experiment-Theorie-Vergleich zeigt eine ziemlich gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und simulierten Ergebnissen, insbesondere im Hinblick auf die Variation der spektralen Peakpositionen mit dem Bi-Gehalt.

Verdünnt bismuthaltige Halbleiterlegierungen vom Typ $GaBi_xAs_{1-x}$, bei denen in geringer

Konzentration Bismut(Bi)-Atome anstelle von Arsen(As)-Atomen in das GaAs-Kristallgitter eingebaut werden, weisen durch diese absichtliche „Verunreinigung“ eine deutliche Modifikation ihrer optoelektronischen Eigenschaften im Vergleich zum ursprünglich reinen GaAs auf. Schon vom Standpunkt der Grundlagenforschung aus betrachtet ist die allgemeine Untersuchung dieser von der Bismutkonzentration abhängigen Materialeigenschaften von generellem Interesse. Abgesehen davon wird die gezielte Erforschung solcher Materialsysteme aber auch durch die Motivation vorangetrieben, dass vielversprechende Anwendungsperspektiven im Hinblick auf aktive und passive Halbleiterbauelemente in Aussicht stehen [92]. Die potenzielle technologische Eignung liegt zum einen darin, dass durch die Bismutbeimengung die Bandstruktur unter Reduktion der Bandlücke deutlich modifiziert wird [45–47], sodass für GaAs-basierte Bauelemente Anwendungen im technologisch interessanten langwelligen Bereich ermöglicht werden. Zum anderen führt dies dazu, dass ein auf diese Weise mögliches gezieltes Bandstrukturdesign zur Eindämmung nichtstrahlender Auger-Rekombinationseffekte, welche die Effizienz maßgeblich limitieren, eingesetzt werden kann [93, 94]. Die Kontrolle und Begrenzung solcher Auger-Verluste ist nämlich das entscheidende Kriterium, um den Schwellenstrom möglichst niedrig zu halten und die Temperaturstabilität von III-V-Lasern zu steigern [95, 96].

In dieser Studie, deren Ergebnisse in Publikation (V) vorgestellt werden, wird unter vergleichender Betrachtung experimenteller und theoretischer Ergebnisse eine systematische Analyse der Lumineszenzeigenschaften einer Reihe von $GaBi_xAs_{1-x}$-Proben verschiedenen Bismutgehalts vorgenommen. Der theoretische Teil der Analyse, der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde, baut im Hinblick auf die zugrundeliegende Bandstrukturrechnungen auf Ergebnissen aus der Gruppe von E. P. O’Reilly (Cork, Irland) auf. Diese Bandstrukturrechnungen umfassen einen auf *Supercells* basierenden $sp^3s^\star$ *tight-binding*(TB)-Ansatz sowie ein 12-Band-$\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$-Modell, wie in den Refn. [46, 91] im Detail vorgestellt. Dieses Konzept wird dann benutzt um die Parameter eines daran angepassten effektiven $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$-Bandstrukturmodells auf Basis des 14-Band-Modells aus Ref. [97] zu extrahieren. Aus der so ermittelten Bandstruktur wird schließlich mithilfe mikroskopischer Rechnungen die optische Antwort der Proben mit verschiedenem Bismutgehalt simuliert.

6.1. Experimentelle Situation

Die analysierten $GaBi_xAs_{1-x}$/GaAs-Heterostrukturen wurden in der Gruppe von K. Volz (Marburg) hergestellt und experimentell untersucht, indem die jeweiligen Photolumineszenz(PL)-Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen wurden. Für die theoretischen Betrachtungen ist an experimentellen Details relevant, dass die in reines GaAs-Material eingebetteten aktiven $GaBi_xAs_{1-x}$-Schichten mit Schichtdicken im Bereich von 50 bis 80 nm verschiedene Bismutkonzentrationen im Bereich unter 4% aufweisen. Die wesentlichen Informationen zu Schichtdicken und Bismutkonzentrationen der einzelnen Proben sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Weitere Details zu den Wachstumsbedingungen sowie zur Charakterisierung der Proben finden sich in den Refn. [98, 99].

Probe	Bi-Gehalt (%)	Dicke (nm)
1	0.9	75
2	1.9	67
3	2.9	60
4	3.2	59
5	4.4	49
6	5.0	55

Tabelle 6.1.: Strukturdaten (Schichtdicken und Bi-Konzentrationen) der untersuchten $GaBi_xAs_{1-x}$-Proben.

6.2. Theoretische Analyse und Simulation

Die experimentellen Daten werden durch Vergleich mit Rechnungen auf Basis systematischer mikroskopischer Vielteilchentheorie verglichen und analysiert. Aufgrund der starken bandstrukturabhängigen Effekte ist jedoch hierbei die in der einführenden Theoriedarstellung von Kap. 2 überwiegend verwendete parabolische Zweibandnäherung zur Beschreibung nicht mehr ausreichend, sodass eine Erweiterung der Theorie im Sinne einer detaillierteren Mehrbandrechnung der Bandstruktur – insbesondere im Valenzbandbereich, wo die Bi-Effekte am stärksten sind – erforderlich ist. Da diese Erweiterung nur zum Verständnis der aktuell vorgestellten Studie relevant ist, wird die Darstellung der entsprechenden theoretischen Hintergründe an dieser Stelle im Folgenden in kompakter Form eingeschoben. Beim verwendeten Ansatz wird zur Berechnung der Einteilchenbandstruktur ein Multiband-$\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$-Modell benutzt, dessen Ergebnisse dann in die mikroskopische Berechnung der optischen Antwort des Materialsystems eingehen, was wiederum auf Basis des in Kap. 2 vorgestellten systematischen Bewegungsgleichungsansatzes erfolgt.

6.2.1. Bandstruktur

Das grundsätzliche Vorgehen folgt im wesentlichen dem in den Refn. [47] und [97] vorgestellten Konzept, bei dem die Bandstrukturrechnung für das $GaBi_xAs_{1-x}$-Materialsystem auf einem 14-Band-$\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$-Hamiltonian beruht. Bei diesem Ansatz werden die Bi-abhängigen Effekte auf die Bandstruktur mittels bismutbezogener Störstellenniveaus modelliert, wobei diese lokalisierten Zustände störungstheoretisch zu einer *Valenzband-Anticrossing*(VBAC)-Wechselwirkung mit Valenzbandzuständen führen. Die Bestimmung der VBAC-Parameter für dieses 14-Band-$\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$-Modell erfolgte durch Anpassung an die erwähnten Referenzrechnungen von Ref. [91].

Auf diese Weise ergibt sich für die 14×14-$\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$-Matrix für $GaBi_xAs_{1-x}$

$$H=\begin{bmatrix} H_{\mathrm{CB}} & V_{\mathrm{CB}} & 0 & 0 \\ V_{\mathrm{CB}}^{\star} & H_{6\times 6} & V_{\mathrm{Bi,SO}} & V_{\mathrm{Bi}} \\ 0 & V_{\mathrm{Bi,SO}}^{\star} & H_{\mathrm{Bi,SO}} & 0 \\ 0 & V_{\mathrm{Bi}}^{\star} & 0 & H_{\mathrm{Bi}} \end{bmatrix}. \tag{6.1}$$

Dabei ist $H_{6\times6}$ der Untermatrixblock, der die Beiträge und Kopplungsmatrixelemente in Bezug auf die Valenzbänder des reinen GaAs-Kristallgitters enthält. Darin enthalten sind – jeweils spinentartet und daher zweifach auftretend – die Beiträge von Leichtloch(LH)- und Schwerloch(HH)-Zustand sowie der abgespaltenen Löcher (SO), Der 2×6-Block V_{CB} koppelt diese Valenzbandzustände an den 2×2-Block H_{CB}, der die spinentarteten niedrigsten Leitungsbandzustände des Wirtsgitters enthält. Dadurch erweitert sich der Hamiltonian auf das standardmäßige 8-Band-$\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$-Modell von reinem GaAs.

Zusätzlich zum VBAC-Effekt im Valenzband von $GaBi_xAs_{1-x}$, führt der Einbau von Bi-Atomen zu biaxialer kompressiver Verspannung, wenn das Wachstum der $GaBi_xAs_{1-x}$-Materialschicht auf GaAs-Substrat stattfindet. Durch den Einbau von Bi wird der GaAs-bezogene 8×8-Block der $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$-Matrix modifiziert, indem additiv zum einen Bi-bezogene sogenannte *virtual crystal*(VC)-Verschiebungen zu den Bandkantenenergien und zum anderen verspannungsinduzierte Verschiebungen in Bezug auf die VC-Bandkanten hinzukommen.

Diese VC-Verschiebungen, die in voller Ausführlichkeit in Ref. [91] erläutert werden, sind in Bi-bezogenen Termen enthalten, die direkt proportional zur Bismutkonzentration x sind und zu den Diagonalelementen von der Untermatrix $H_{8\times8}$ des $GaBi_xAs_{1-x}$-Hamiltonian addiert werden. Die VC-Verschiebungen der Bandkantenenergien machen allerdings nur einen kleinen Anteil an der gesamten Bandlückenreduktion von $GaBi_xAs_{1-x}$ mit wachsendem x aus. Der Großteil davon wird vielmehr durch die VBAC-Effekte hervorgerufen, schließlich noch ergänzt durch weitere kleine Modifkationen durch die Verspannung. Der gesamte VC-Beitrag zur in der Bi-Konzentration linearen Bandlückenreduktion sei mit $\Delta E_{\mathrm{g}}\cdot x$ bezeichnet und man beachte, dass dieser Beitrag sich zusammensetzt aus einerseits einem Valenzbandbeitrag $\Delta E_{\mathrm{VB}}\cdot x = \Delta E_{\mathrm{g}}\,(1-r_{\mathrm{CB}})\,x$ und andererseits einem Leitungsbandbeitrag $\Delta E_{\mathrm{CB}}\cdot x = r_{\mathrm{CB}}\cdot\Delta E_{\mathrm{g}}\cdot x$, wobei r_{CB} das Verhältnis vom VC-Leitungsbandoffset ΔE_{CB} zur gesamten Reduktion ΔE_{g} ist. Zusätzlich zu diesen VC-Shifts in Bezug auf LH-, HH-, und CB- Bandkantenenergien tritt noch ein VC-Shift bei der SO-Bandkantenenergie auf, der durch $\Delta E_{\mathrm{SO}}\cdot x$ beschrieben wird. Die Verspannungseffekte auf die so bestimmten VC-Bandkantenenergien werden gemäß dem Vorgehen in Ref. [100] berücksichtigt.

Die VBAC-Wechselwirkungen zwischen den lokalisierten Bi-Zuständen und den Valenzbandzuständen in $H_{6\times6}$ führt schließlich zu dem 14-Band-$\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$-Modell für $GaBi_xAs_{1-x}$. In diesem Modell finden die VBAC-Wechselwirkungen zwischen den Valenzbandzuständen und entsprechenden Bi-Zuständen statt. Diese Bi-Zustände sind im einzelnen LH/HH- und SO-artige resonante Störstellenniveaus, die Energien E_{Bi} und $E_{\mathrm{Bi,SO}}$ entsprechen und enthalten sind in den diagonalen Blöcken H_{Bi} bzw. $H_{\mathrm{Bi,SO}}$ (Dimension jeweils 4×4 bzw. 2×2). Gekoppelt sind die Valenzbandzustände (LH/HH, SO) und die entsprechenden Bi-Zustände (E_{Bi}/E_{Bi},$E_{\mathrm{Bi,SO}}$) jeweils über VBAC-Wechselwirkungsmatrixelemente, die enthalten sind in V_{Bi} (für LH/HH) bzw. $H_{\mathrm{Bi,SO}}$ (für SO). Die in V_{Bi} bzw. $H_{\mathrm{Bi,SO}}$ enthaltenen VBAC-Kopplungsmatrixelemente $V(x)$ sind von der Bi-Konzentration abhängig gemäß $V(x)=\beta\sqrt{x}$.

Somit muss nur noch die Bestimmung der Werte für die Bi-abhängigen Modellparameter erfolgen. Dies geschieht durch Anpassung an die Referenzergebnisse von TB- und 12-Band-Rechnung aus Ref. [91] und liefert folgende Werte: $\Delta E_{\mathrm{g}} = 3.83$ eV, $\Delta E_{\mathrm{SO}} = 0.55$ eV, $r_{\mathrm{CB}} = 0.736$, $E_{\mathrm{Bi}} = -0.183$ eV, $E_{\mathrm{Bi,SO}} = -1.9$ eV, and $\beta = 1.13$ eV. Man beachte dabei, dass die verwendete Wertekombination von $E_{\mathrm{Bi,SO}}$ und entprechendem VBAC-Kopplungsparameter β gewährleistet, dass die Bismuteffekte auf das SO-Band relativ gering bleiben. Mit diesem

Vorgehen erreicht man eine gute Übereinstimmung zwischen dem für die nachfolgenden Simulationen verwendeten 14-Band-Modell und den Referenzergebnissen aus Ref. [91], die dem neuesten Stand der Erkenntnisse entsprechen. Denn dort wurde gezeigt, dass erstens im Rahmen der detaillierten Supercell-Rechnungen keine SO-artigen Bi-resonanten Störstellenniveaus idendifiziert werden können und dass zweitens die Bi-Konzentrationsabhängigkeit des SO-Bandes in guter Näherung durch den gewöhnlichen VC-Ansatz, d.h. einen kleinen linearen Shift ohne VBAC-Wechselwirkung beschrieben werden kann. Die HH/LH-Valenzbandkante hingegen weist sowohl in den Referenzrechnungen als auch im 14-Bandmodell eine starke Bi-Konzentrationsabhängige Anhebung auf – die gut im Rahmen der VBAC-Kopplung beschrieben wird – sodass sich der Abstand zwischen SO-Band und Valenzbandkante schnell mit wachsender Bi-Konzentration x vergrößert. Somit ist jeglicher Einfluss der SO-artigen Bi-resonanten Zustände auf die zu erwartende PL-Antwort des Materials vernachlässigbar, und man kann das wie beschrieben angepasste 14-Band-Modell einschränkungsfrei als Ausgangspunkt für die nachfolgenden PL-Rechnungen verwenden.

6.2.2. Photolumineszenz

Die optische Antwort für jede der Proben aus Tabelle 6.1 wird berechnet, indem die Bewegungsgleichungen für die Dynamik der photonassistierten Polarisationen $\Pi_{\mathbf{k},q} \equiv \langle \widehat{b}_q^\dagger \widehat{P}_\mathbf{k} \rangle$, der photonanzahlartigen Korrelationen $\mathcal{N}_{q',q} \equiv \langle \widehat{b}_q^\dagger \widehat{b}_{q'} \rangle$, und der Ladungsträgerdichteverteilungen $f_\mathbf{k}^{e(h)}$ von Elektronen (Löchern) gelöst werden. Dabei bezeichnet $\widehat{b}_q$ ($\widehat{b}_q^\dagger$) den bosonischen Operator zur Vernichtung (Erzeugung) eines Photons [1, 3], und $\widehat{P}_\mathbf{k}$ ist der schon in Kap. 2 eingeführte Operator der mikroskopischen Polarisation. Die sich so ergebenden gekoppelten Bewegungsgleichungen für die genannten Größen sind als Halbleiter-Lumineszenzgleichungen bekannt und können dargestellt werden in der Form [1, 3, 101]

$$\begin{aligned}
\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Pi_{\mathbf{k},q} &= (\tilde{\epsilon}_\mathbf{k} - \hbar\omega_q)\Pi_{\mathbf{k},q} + \Omega^{\mathrm{sp}}_{\mathbf{k},q} - (1 - f^e_\mathbf{k} + f^h_\mathbf{k})\Omega^{\mathrm{st}}_{\mathbf{k},q}\,, \\
\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{N}_{q',q} &= \mathrm{i}\,(\omega_q - \omega_{q'})\Delta\mathcal{N}_{q',q} + \sum_\mathbf{k}(\mathcal{F}_q\Pi^\star_{\mathbf{k},q'} + \mathcal{F}^\star_{q'}\Pi_{\mathbf{k},q}), \\
\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}f^{e(h)}_\mathbf{k} &= -2\,\mathrm{Re}\Big\{\sum_q \mathcal{F}^\star_q\Pi_{\mathbf{k},q}\Big\}\,.
\end{aligned} \tag{6.2}$$

Dabei bezeichnet $\tilde{\epsilon}_\mathbf{k}$ wie gewohnt die renormierten Einteilchenenergien, die in diesem Fall jedoch nicht wie in den Kapiteln zuvor in parabolischer Zweibandnäherung zu verstehen sind, sondern symbolisch die gesamte detailliert bestimmte Bandstruktur von $GaBi_xAs_{1-x}$ bezeichnen soll. Weiterhin ist $\omega_q = cq$ die Frequenz einer Photonmode q. $\Omega^{\mathrm{sp}}_{\mathbf{k},q}$ und $\Omega^{\mathrm{st}}_{\mathbf{k},q}$ sind jeweils Quellterme in Bezug auf spontane Emission [102] bzw. auf das renormierte Lichtfeld zur Beschreibung stimulierter Emission oder Absorption. $\mathcal{F}_q$ enthält für eine gegebene Photonmode das Dipolmatrixelement zwischen Elektron- und Lochbandzuständen, die Modenfunktion sowie die Vakuumfeldamplitude.

Wie in den vorangegangenen Kapiteln ausführlich diskutiert, sind erwartungsgemäß auch in dem hier betrachteten System Coulomb-Streueffekte von Bedeutung. Sie werden in Zweiter

Born'scher Näherung auf Markov-Level behandelt [103, 104]. Durch die numerische Auswertung der Halbleiter-Lumineszenzgleichungen erhält man so die aufgrund der Streueffekte homogen verbreiterten PL-Spektren. Zur Berücksichtigung von Unordnungseffekten, die in den untersuchten Proben eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielen [98], werden die mithilfe der Lumineszenzgleichungen mikroskopisch berechneten PL-Spektren schließlich durch Faltung mit einer Gaußverteilung zusätzlich inhomogen verbreitert [105]. Dieser Wert für die inhomogene Verbreiterung wurde auf Basis der Analyse des Experiments gewählt. Die nachfolgend diskutierten und auch in Publikation (V) vorgestellten Simulationsergebnisse wurden mithilfe eines Computerprogramms berechnet, dessen ursprüngliche Entwicklung auf J. Hader (damals Mitglied der Arbeitsgruppe in Marburg) zurückgeht, und das in der Folgezeit insbesondere durch S. Imhof und C. Bückers (beide vormals in Marburg) im Hinblick auf verdünnt Bi-haltige Strukturen erweitert wurde. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgte dann schließlich die Modifikation im Hinblick auf die neueren Referenzergebnisse zur Bandstruktur dieser Materialsysteme gemäß Ref. [91].

6.3. Diskussion der Ergebnisse

Abbildung 6.1 ist eine vergleichende Darstellung (a) der gemessenen und (b) der simulierten PL-Spektren für die sechs analysierten Proben (1–6), bei denen systematisch der Bi-Gehalt x variiert wurde. Die Proben sind mit den Probennummern 1–6 nach ansteigendem Bi-Gehalt x sortiert, s. Tabelle 6.1. In Abb. 6.1 sind die PL-Spektren der Proben 1–3 [Proben 4–6] mit niedrigerem [höherem] Bi-Gehalt im Teilbild (i) [(ii)] jeweils für das Experiment (a) im Vergleich zur Theorie (b) dargestellt. Um sowohl gemessene als auch simulierte PL für alle Proben – d.h. für unterschiedliche Bi-Konzentrationen – auf derselben Skala vergleichen zu können, wurde ein gemeinsamer globaler Skalierungsfaktor – und zwar jeweils einer für Experiment und Theorie – bestimmt durch Normierung aller Spektren in Bezug auf die jeweilige Maximal-PL der Probe mit der insgesamt höchsten PL-Intensität, also Probe 5. Die Simulationsergebnisse unter Einbeziehung der inhomogenen Verbreiterung sind als durchgezogene Linien in Abb. 6.1(b-i/ii) dargestellt, während die entsprechenden nur intrinsisch homogen verbreiterten Ergebnisse als gepunktete Linien zum Vergleich angedeutet sind. Hinsichtlich der inhomogenen Verbreiterung stellt man fest, dass die beste Theorie-Experiment-Übereinstimmung bei Verbreiterung mit einer inhomogenen Linienbreite von 50 eV erzielt wird.

Als allgemeine Tendenz beobachtet man eine deutliche Rotverschiebung des PL-Peaks mit zunehmendem x. Darüber hinaus zeigt sich, dass die gemessene PL-Intensität eine starke Abschwächung mit abnehmendem x erfährt, zumindest im Konzentrationsbereich bis zu $x = 4.4\,\%$. Die naheliegende Erklärung für diese beobachtete PL-Intensitätsreduktion ist in entsprechend probenspezifischen Variationen in der Effizienz der Anregung von Ladungsträgerdichten zu finden [106]. Für abnehmendes x sinkt auch der Reinheitsgrad der Proben, was mit dem Vorhandensein von höheren Defektdichten in den Proben mit niedrigem Bismutgehalt zu tun hat. Lokalisierte von den Wachstumsbedingungen bestimmte Defektzustände können nämlich Ladungsträger einfangen und binden sowie zu Dephasierungsprozessen führen. Dies ist mit einer Reduktion der effektiven – zur PL beitragenden – freien Ladungsträgerdichte im Material verbunden. Da die Defektdichte für die Proben mit niedrigerem

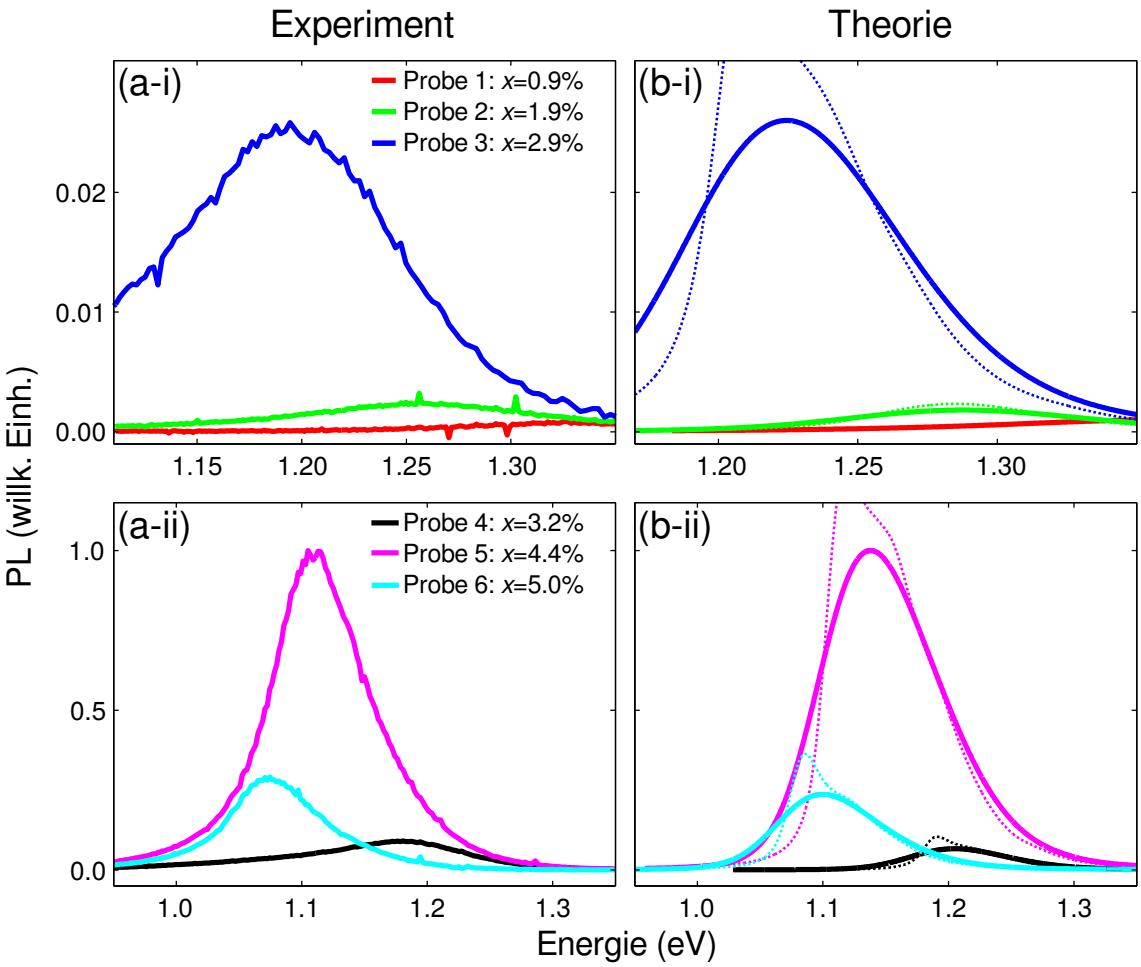


Abbildung 6.1.: Vergleich von (a) gemessenen und (b) berechneten Photolumineszenz(PL)-Spektren für die $GaBi_xAs_{1-x}$-Proben aus Tabelle 6.1 (niedrigere Bi-Konzentrationen in Teilbild (i), höhere in (ii), jeweils sowohl für Experiment als auch für Theorie). Rote, grüne, blaue, schwarze, magentafarbene und zyanfarbene Kurven bezeichnen jeweils die PL-Spektren für die Proben 1, 2, 3, 4, 5 und 6. Die durchgezogenen (gepunkteten) Kurven in (b) bezeichnen den Fall mit (ohne) inhomogene Verbreiterung (vgl. Text). Um theoretische und gemessene PL auf einer gemeinsamen Skala vergleichen zu können, sind alle Spektren wie im Text erläutert in Bezug auf das PL-Maximum von Probe 5 – also der Probe mit insgesamt höchster PL-Maximalintensität – normiert. Eine ähnliche Darstellung findet sich in Publ. (V).

Bi-Gehalt höher ist, führt dies wiederum zur signifikanten Reduktion der effektiven Ladungsträgerdichten bei niedrigem x. Der Vergleich mit anderen experimentellen Ergebnissen in der Literatur – vgl. z.B. Ref. [106] – zeigt, dass der in der vorliegenden Studie beobachtete Effekt des mit sinkendem Bi-Gehalt einhergehenden PL-Intensitätsrückgangs für die meisten Proben

im hier betrachteten Fall deutlich stärker ist. Es liegt nahe, diese Unterschiede in der Ausprägung der beobachteten Effekte entsprechenden Varianzen hinsichtlich der Probenqualität zuzuschreiben. Jedoch ist wie schon erwähnt der gleichförmige Intensitätstrend nur bis zu einem Bismutgehalt von $x = 4.4\%$ (Probe 5) zu beobachten. Für höhere Bismutkonzentrationen kehrt sich der Trend um, sodass sich ein Intensitätsrückgang nun für *steigenden* (statt sinkenden) Bismutgehalt ergibt. Diese Trendumkehr ist deutlich anhand des Intensitätsrückgangs zwischen $x = 4.4\%$ (Probe 5) und $x = 5\%$ (Probe 6) auszumachen. Der Vergleich mit der Literatur ergibt hier, dass diese Trendumkehr zwischen 4 and 5 % sich voll mit den experimentellen Befunden aus Ref. [106] deckt.

Um diese Effekte hinsichtlich der probenspezifischen aus den experimentellen Daten extrahierbaren effektiven Ladungsträgerdichten im theoretischen Konzept zu berücksichtigen, wird die optisch aktive Elektron-Loch-Plasmadichte für die verschiedenen Proben entsprechend angepasst, also – zumindest im Konzentrationsbereich der Proben 1-5 – tendenziell mit sinkendem x dementsprechend reduziert. Daher sind die berechneten Spektren in Abb. 6.1(b-i/ii) entsprechend unter geeigneter Anpassung der Ladungsträgerdichten entstanden. Die auf diese Weise identifizierten Ladungsträgerdichten betragen – nach steigendem Bismutgehalt x geordnet – $1.5 \cdot 10^{11}$ cm^{-2} für die Proben 1 und 2, d.h. für die niedrigsten Bismutkonzentrationen, sowie $5 \cdot 10^{11}$ cm^{-2}, $8.0 \cdot 10^{11}$ cm^{-2} und $3.5 \cdot 10^{12}$ cm^{-2} für die Proben 3, 4 und 5. Schließlich wird für Probe 6 bei $x = 5\%$ die experimentell beobachtete Umkehr des Intensitätstrends widergespiegelt durch die entsprechend zugrundeliegende Anregungsdichte von $1.5 \cdot 10^{12}$ cm^{-2}. Es ist zu beachten, dass diese Anpassung an die experimentell vorgefundenen Bedingungen nicht-trivial in die mikroskopischen Berechnungen der optischen Antwort eingeht, sodass es sich hierbei nicht um eine inhaltsleere Parameteranpassung sondern um eine experimentell motivierte Charakterisierung der Anregungsbedingungen handelt, die wiederum selber nicht elementar berechenbar sind.

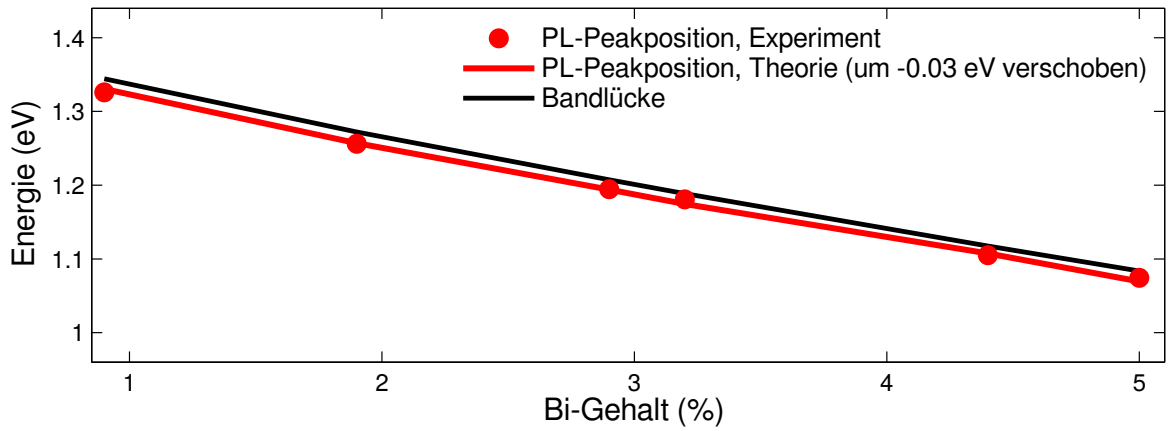


Abbildung 6.2.: Variation der PL-Peakposition mit steigender Bi-Konzentration, Experiment (rote Punkte) gegenüber Theorie (rote Linie) für alle Proben aus Tabelle 6.1, im Vergleich zur Bandlücke gemäß Rechnungen nach dem 14-Band-$\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$-Modell (schwarze Linie). Eine ähnliche Darstellung findet sich in Publ. (V).

Abbildung 6.2 zeigt vergleichend für Experiment und Theorie jeweils die Variation der PL-Peakposition als Funktion des Bi-Gehalts x. Die Werte für die jeweilige Peakpositionen zu jeder Probe und ihrer theoretischen Entsprechung wurden anhand der in Abb. 6.1 gezeigten Spektren bestimmt. Abgesehen von einer kleinen konstanten Abweichung von 30 meV zwischen gemessener und simulierten PL-Positionen, die Unsicherheiten in den Materialparametern zugeschrieben werden kann, wird der globale Trend, also die Rotverschiebungsrate und damit der Abfall der PL-Peakenergie mit steigendem x mit exzellenter Genauigkeit durch die Theorie vorhergesagt und beschrieben.

Die schwarze Linie in Abb. 6.2 stellt zusätzlich die entsprechende Reduktion der Bandlücke mit steigendem x dar, die mithilfe des $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$-Modells gemäß Gl. (6.1) berechnet wurde. Es ergibt sich im untersuchten Bismutgehaltbereich eine Verringerung der Bandlücke um rund 60 – 70 meV pro % Bismut, was sich in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen vorausgegangener Studien [91, 97] befindet.

Insgesamt erlaubt die vorgestellte Analyse also die Schlussfolgerung, dass sich im Rahmen der diskutierten theoretischen Konzepte eine gute Reproduktion experimenteller Resultate verwirklichen lässt, sodass auch ältere vorbereitende reine Theoriestudien wie die aus Ref. [97] im Nachhinein anhand der detaillierten Vergleichsbetrachtungen verifiziert werden können. Insbesondere der simulierte Rotverschiebungstrend des PL-Peaks zeigt eine vortreffliche Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Dieser Grad an Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist darüber hinaus insofern besonders bemerkenswert, als dass Unordnungseffekte zweifellos eine zunehmend wichtige Rolle bei sinkendem Bismutgehalt spielen [98]. Der bemerkenswerte und auf den ersten Blick unerwartete Effekt, dass steigender Bi-Gehalt auch die Reinheit und damit die Qualität der Proben steigert [98, 106] wird durch die mikroskopisch fundierten Simulationen der optischen Antwort untermauert, sodass die Simulationen potenziell auch einen Beitrag zur Probencharakterisierung – z.B. im Hinblick auf Abschätzungen der effektiven Ladungsträgerdichten aus der PL-Intensität – liefern können. Die Tatsache, dass sowohl für die Bandstruktur als auch für die anschließende Bestimmung der optischen Antwort die volle Systematik mikroskopischer Theorie verwendet wurde, und die so erhaltenen Resultate im Detail in guter Qualität dem Vergleich mit Messergebnissen standhalten, macht deutlich, dass die im Rahmen dieser Studie erarbeiteten und in Publ. (V) veröffentlichten Ergebnisse klar über den Erkenntnishorizont früherer Studien wie Ref. [91] hinausgeht. Aufbauend auf diesen Ergebnissen ist zu erwarten, dass die Herstellung qualitativ besserer Proben weitergehende Möglichkeiten für nachfolgende Studien eröffnen wird, bei denen man dann mit noch besserer Übereinstimmung zu den theoretischen Vorhersagen – evtl. sogar ohne effektive Dichtenanpassung – rechnen kann. Schließlich könnte die Analyse der Gain-Eigenschaften von $GaBi_xAs_{1-x}$-Materialsystemen auf der Basis ähnlicher aber qualitativ höherwertiger Proben Perspektiven in Richtung zukünftiger neuartiger Laseranwendungen aufzeigen.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die in Kap. 2 diskutierten theoretischen Modellierungsansätze ein gut geeignetes Rahmenkonzept für die Simulation von Coulombstreueffekten unter optischer und THz-Anregung in Halbleitern darstellen. Dieses Rahmenkonzept ist zum einen mikroskopisch motiviert und stellt dabei dennoch hinsichtlich des Rechenaufwands eine effiziente Simulationsmethodik bereit. Dass die essenziellen Eigenschaften des Konzepts hinreichend mikroskopisch fundiert sind, wird nicht nur anhand der analytischen Eigenschaften (vgl. Kap. 2), sondern vor allem auch durch den erfolgreichen Abgleich mit noch detaillierteren Referenzrechnungen deutlich (vgl. Kap. 3). Eindrucksvollster Beleg für die physikalische Aussagekraft des Modells in der Praxis ist die durchweg erzielte hervorragende Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen. Dies zeigen insbesondere die in den Kapiteln 4 und 5 diskutierten sowie in den Publikationen (III) und (IV) vorgestellten Studien.

Die Herausforderungen bei der Ausarbeitung des theoretischen Rahmenkonzepts lagen darin, ausgehend von den bereits etablierten Grundlagen des fundamentalen Bewegungsgleichungsansatzes durch Neuarrangierung, Modifikation und Erweiterung der Ansätze ein effektives Konzept einer problemangepassten Streutheorie zu entwickeln. Dabei galt es vor allem, die essenziellen Ideen und die im Hinblick auf die zu analysierenden Experimente relevanten Informationen situationsgerecht zu identifizieren und zu extrahieren, um daraus geeignete Annahmen zu entwickeln.

Wesentliche Erkenntnisse über die Wirkung der durch die Coulombwechselwirkung bedingten Streu- und Korrelationseffekte auf exzitonische Übergänge unter dem Einfluss elektromagnetischer Felder beruhen auf den grundlegenden Modellstudien in Kap. 3. Diese Studien sind zwar zunächst noch relativ technisch ausgerichtet, es wird jedoch in der Rückschau betrachtet deutlich, dass die entsprechenden Erkenntnisse als Basis für die nachfolgenden Betrachtungen eine nicht zu unterschätzende Bedeutung besitzen. Im Mittelpunkt stand dabei die numerische Anwendung des in Kap. 2 analytisch diskutierten diffusiven Streumodells. Das Ziel bestand zunächst darin, dessen Eigenschaften auch im Hinblick auf Aussagekraft und Gültigkeitsbereich anhand detaillierter Referenzrechnungen zu untersuchen und herauszuarbeiten.

Es hat sich erwiesen, dass das diffusive Modell zumindest im Bereich moderater Ladungsträgerdichten effektiv in der Lage ist, die wesentlichen durch Coulombstreuung bedingten Effekte qualitativ gut zu beschreiben. Zu diesen Effekten gehören Phänomene wie die EID-bedingte Verbreiterung sowie die Clusterbildung und Vermischung höherer exzitonischer Resonanzen.

Der in Kap. 3 erfolgte Vergleich mit den detaillierteren Referenzrechnungen macht allerdings deutlich, dass der diffusive Ansatz – und das liegt in der Natur der Sache einer jeden Approximation – in der verwendeten Form erwartungsgemäß Grenzen im Gültigkeitsbereich

aufweist. Es zeigt sich nämlich, dass vor allem im Bereich hoher in Richtung Gain-Regime tendierender Anregungsdichten weiterhin Verbesserungspotential besteht, um auch quantitativ die detaillierteren Rechnungen noch besser zu reproduzieren. Verbesserungen könnte man hierbei von geeigneten Erweiterungen des diffusiven Ansatzes – unter weiterhin beachteter Erfüllung der fundamentalen Erhaltungssätze – erwarten: Bisher wurde nämlich ausschließlich jeweils ein einzelner mittlerer Impulsübertrag K als Streuparameter berücksichtigt. Dies bringt schon aus numerischer Sicht durch die diskrete Natur und das singuläre Auftreten des so beschriebenen Übergangsprozesses im Impulsraum unvermeidbare Limitationen mit sich. Als Verbesserung könnte man beispielsweise stattdessen eine gewisse Bandbreite an typischen Impulsüberträgen einbeziehen. Dadurch würde noch stärker der Aspekt berücksichtigt, dass die vollen mikroskopischen Streuterme in Zweiter Born'scher Näherung ebenfalls durch die darin enthaltenen Ladungsträgerdichteverteilungen entsprechende Eigenschaften mitbringen. Darüber hinaus könnte man dann sogar im nächsten Schritt eine explizite Dichtenabhängigkeit des Streuterms realisieren, um somit auch diese mikroskopische Eigenschaft unmittelbar umzusetzen. Auf diese Weise wäre es möglich, die bisher vorhandene implizite Berücksichtigung durch dichtenabhängige Anpassung des mittleren Streuimpulsübertrags K zu eliminieren. Schließlich kann eine sinnvolle Erweiterung noch in der äquivalenten Einführung eines diffusiven Streuansatzes für die Halbleiter-Bloch-Gleichungen der Ladungsträgerdichten selbst liegen, sodass auf diese Weise dann die gesamte gekoppelte Dynamik aus Polarisationen und Dichten mikroskopisch fundiert aber gleichzeitig effizient modelliert werden kann.

Nichtsdestotrotz bleibt festzuhalten, dass trotz angesprochener Limitationen insbesondere die strukturell und numerisch effizient zu handhabende Form des bisherigen diffusiven Ansatzes zu einem Gutteil auch seinen Erfolg bedingt. Dies ist vor allem bei der Anwendung auf komplexere Problemstellungen ein entscheidender Vorteil. In diesem Sinne sind die vorgeschlagenen Optimierungsideen zwar als allgemeiner Ausblick interessant, jedoch für die zentralen Studien dieser Arbeit allenfalls marginal relevant. Denn diese in den Kapiteln 4 und 5 im Fokus stehenden Studien korrespondieren aufgrund ihrer physikalischen Bedingungen gerade mit dem optimalen Gültigkeitsbereich des entsprechend auf den inkohärenten Bereich verallgemeinerten Modellierungskonzepts.

Auch wenn einige der in Kap. 2 vorgestellten analytischen Konzepte nicht in vollem Umfang neu entwickelt werden mussten, so gehen sie doch zu einem signifikanten Grad über den ansonsten meist verwendeten Standard hinaus oder wurden bisher kaum in dem hier realisierten Umfang im Detail untersucht, sodass sie in erheblichem Maße zusätzlichen Erkenntnisgewinn liefern. Ein Beispiel dafür ist die verallgemeinerte Wanniergleichung, Gl. (2.12) in Kap. 2, deren Konsequenzen – abgesehen von z.B. Ref. [57] oder den in Kooperation entstandenen diesbezüglichen Resultaten aus Ref. [59] – bisher kaum in dem Umfang und unter den hier analysierten Aspekten untersucht und dokumentiert wurden. Dies gilt insbesondere für die Kombination der Exzitonbasisdarstellung mit dem diffusiven Streumodell sowohl im kohärenten als auch im inkohärenten Bereich sowie in Bezug auf das Zusammenspiel der Streueffekte mit THz-Anregungen. Die entsprechenden Konsequenzen wurden hier auf der Grundlage der Vorarbeiten in Ref. [58], wo der Fokus eher auf den Coulomb-bedingten Verbreiterungseffekten optischer Spektren lag, nun mehr auf Aspekte wie die Vermischung exzitonischer Resonanzen sowie Dephasierungseffekte in der THz-Spektroskopie ausgeweitet.

Diese Aspekte wurden dann im Rahmen der vorgestellten Arbeiten über Ref. [58] hinausgehend vom kohärenten auf den inkohärenten Bereich verallgemeinert, um auf diese Weise unter effektiver Behandlung der Streueffekte mithilfe der Exzitonbasis erfolgreich die Coulomb-vermittelten THz-Übergänge zwischen Exzitonzuständen zu beschreiben. Eine wesentliche Rolle spielt dabei nicht nur die Modellierung der elementaren Exizitonübergänge, sondern darüber hinausgehend auch die Berechnung der resultierenden zeitaufgelösten PL-Spektren, anhand derer die Vergleichbarkeit mit experimentell zugänglichen Messgrößen gewährleistet wird.

Der Erfolg der vorgestellten systematischen Herangehensweise manifestiert sich in der exzellenten Reproduktion der experimentellen Beobachtungen, wie anhand der in Kap. 4 diskutierten und in Publ. (III) veröffentlichen Studien gezeigt. Die effiziente und dennoch hinreichend realistische Behandlung der Coulombeffekte in diffusiver Näherung schließt als einer der zentralen Aspekte dieser Arbeit somit gewissermaßen eine Lücke in der angemessenen Dokumentation dieser pragmatischen Herangehensweise, die vor allem die Vorteile prägnant darstellbarer analytischer Einblicke und rechentechnisch effektiver Resultate bietet und damit einen problemangepassten Kompromiss zwischen noch detaillierteren und stark vereinfachten Ansätzen darstellt.

Vor diesem Hintergrund standen also die numerischen Vergleichsstudien zu den Experimenten in den Kap. 4 und 5 im Mittelpunkt der Betrachtungen. Die Relevanz der Ergebnisse dieser Studien manifestiert sich in der erfolgreichen Mitwirkung insbesondere an den Publikationen (III) und (IV), sowie auch an den dazu vorbereitenden Studien (I) und (II).

So gelang es insbesondere in den Vorarbeiten zu Publikation (III) schon mit guter Übereinstimmung zum Experiment zu demonstrieren, dass die von Atomen bekannten Dipolauswahlregeln – trotz ansonsten vorhandener zahlreicher Analogien – für exzitonische Systeme in dieser Form nicht gelten, sondern entsprechend erweitert werden müssen (III). Dabei konnte mikroskopisch gezeigt werden, dass die durch Coulombstreuung bedingten Korrelationseffekte unerwartete Möglichkeiten für intraexzitonische Übergänge eröffnen, die durch THz-Anregung stimuliert werden können. Die Erweiterung dieses Konzeptes auf Systeme unter Einfluss von externen Magnetfeldern eröffnet noch mehr Möglichkeiten, diese speziellen Übergangsmechanismen gezielt zu steuern, was Perspektiven zu neuartigen Manipulations- und Kontrollszenarien aufzeigt. Denn gezielte Steuerungs- und Kontrollmöglichkeiten von Quantenzuständen – insbesondere von Exzitonen, die sich in für technische Bauelemente interessanten Halbleitermaterialien realisieren lassen – sind bekanntermaßen generell von Interesse für mögliche Anwendungsperspektiven, vor allem wenn sich damit kontrolliert Information über die Systeme gewinnen oder speichern lässt [107].

Abschließend und ausblicksartig wurde dann in Kap. 6 thematisch der Bogen von den fundamentalen Themenkomplexen zum mehr anwendungsorientierten Bereich neuartiger Halbleitermaterialien geschlagen. Dabei wurden überblicksmäßig aktuelle Studienergebnisse zur Untersuchung der optoelektronischen Eigenschaften verdünnter Bismide als Beispiel für im Hinblick auf technische Anwendungen vielversprechende neuartige Materialsysteme vorgestellt. Ein wesentlicher Anknüpfungspunkt zu den vorigen fundamentalen Studien der Kap. 4 und 5 ist dabei der Aspekt der mikroskopischen Analyse gezielter Manipulations- und Kontrollmöglichkeiten hinsichtlich optoelektronischer Materialeigenschaften unter besonderer Berücksichtigung der PL-Antwort des Systems. Die Manipulation der optoelektronischen Ei-

genschaften erfolgt hierbei, wie in Kap. 6 erörtert, nicht über externe Felder oder ähnliche Mechanismen, sondern intrinsisch durch die aus der Bismutbeimengung im Material selber hervorgerufenen Störstellen. Diese führen zu einer Modifikation der Bandstruktur und ermöglichen somit über die Variation des Bismutgehalts gezieltes Bandstrukturdesign, was wiederum die Durchstimmbarkeit der Emissionswellenlängen gewährleistet. Das macht solche Strukturen interessant für technologische Anwendungsmöglichkeiten in optoelektronischen Bauelementen [45–47]. Die auf der Grundlage von detaillierter Bandstrukturrechnung sowie mikroskopischer Auswertung der optischen Antwort durchgeführte Simulation der Lumineszenzeigenschaften verdünnt bismuthaltiger Proben hat zu einem der ersten erfolgreichen direkten Experiment-Theorie-Vergleiche dieser Art geführt, der auch in der kürzlich zur Veröffentlichung akzeptierten Publikation (V) präsentiert wird.

Insgesamt – so kann man abschließend konstatieren – haben die im Rahmen dieser Arbeit entstandenen und dokumentierten Erkenntnisse das Verständnis der optoelektronischen Eigenschaften von Halbleitermaterialien insbesondere im Hinblick auf die Wirkungsweise von Coulombstreueffekten und deren effektive Behandlung vertieft und im Vergleich zu experimentellen Studien neue Einblicke liefern können. Somit stellt die ausführliche und über die – was technische Details zur Modellierung angeht – eher knappe Darstellung in den daraus entstandenen Publikationen hinausgehende Dokumentation eine optimale Basis für zukünftig darauf aufbauende weiterführende Studien dar.

A. Anhang

A.1. Relaxationsmodelle

In diesem Abschnitt werden Details zu den in Kap. 2 angeschnittenen Relaxationsmodellen dargestellt. Die allgemeine Darstellung der Relaxationsmechanismen im folgenden Abschnitt A.1.1 orientiert sich am entsprechenden Teil des SM-Zusatzmaterials von Publ. (III).

A.1.1. Relaxationsmodell der vollen Rechnungen

Um analytische Einblicke in die Wirkungsweise der vollen durch den Tripletterm T beschriebenen Streumechanismen zu bekommen, konstruieren wir zunächst eine vereinfachte Version des diffusiven Modells (2.41) unter der Annahme, dass nur Populationen, nicht aber exzitonische Polarisationen, existieren. Für diese diagonalen Beiträge der Populationen führen wir die vereinfachte Notation $\Delta n_\lambda = \Delta N_{\mathbf{q}}^{\lambda,\lambda}$ ein, sodass die Dynamik der Exzitonpopulationen im Rahmen des vereinfachten diffusiven Modells gegeben ist durch

$$\frac{\partial}{\partial t}\Delta n_\lambda\bigg|_T = \sum_\beta T_{\lambda,\beta}\Delta n_\beta\,, \tag{A.1}$$

wobei $T_{\lambda,\beta} = r_{\lambda,\beta}$.

Um die grundlegenden Konsequenzen anhand des vereinfachten Modells zu erklären, werden im Rahmen eines Dreiniveausystems nur $1s-$, $2p$- und $2s$-Populationen einbezogen, sodass sich $\mathbf{T}$ zu einer effektiven 3×3-Matrix vereinfacht. Durch Abgleich der relevanten $r_{\lambda,\nu}$-Werte wird gefolgert, dass $\mathbf{T}$ eine große $2p$-$2s$-Konversionsrate enthält, d.h. $T_{2p,2s} = r_{\text{conv}}$ sowie $T_{2s,2p} = r_{\text{conv}}$. Darüber hinaus sind noch die Komponenten $r_{2p,2p}$ und $r_{2s,2s}$ relevant, welche die Relaxation und damit das Abklingen von $2p$- sowie $2s$-Populationen bestimmen. Der Einfachheit halber werden diese Raten auf einen gemeinsamen Wert,

$$r_{2s,2s} = r_{2p,2p} = -r_{\text{rel}}\,, \tag{A.2}$$

gesetzt, sodass der positive Wert r_{rel} die Relaxationsrate definiert, wie noch im Folgenden diskutiert wird. Weiterhin ist die $1s$-Relaxationsrate $r_{1s,1s}$ vernachlässigbar im Vergleich zu den anderen $r_{\lambda,\beta}$-Elementen, da sie durch Phononstreuung kompensiert wird (III)SM, sodass $r_{1s,1s}$ näherungsweise auf Null gesetzt wird. Wir betrachten zudem auch eine Niedrigtemperatursituation, in der alle angeregten Exzitonen schließlich in den $1s$-Zustand relaxieren, was zu verschwindenden $r_{\lambda,1s}$-Elementen führt, welche die – hier aus genannten Gründen vernachlässigbare – Streuung vom $1s$-Zustand in andere Zustände λ beschreiben würden.

Da wir eine reduzierte $\mathbf{T}$-Matrix verwenden, muss sichergestellt werden, dass das approximierte $\mathbf{T}$ immer noch die fundamentalen Symmetrieeigenschaften erfüllt. Um die diffusiven

Eigenschaften der Streuung zwischen den Exzitonzuständen zu berücksichtigen, muss das effektive **T** in der Exzitonbasis den Erhaltungssatz

$$\sum_{\beta} T_{\beta,\lambda} = 0 \tag{A.3}$$

erfüllen. Mit diesen Randbedingungen und daraus resultierenden Modifikationen ergibt sich die reduzierte Streumatrix

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} 0 & (r_{\mathrm{rel}} - r_{\mathrm{conv}}) & (r_{\mathrm{rel}} - r_{\mathrm{conv}}) \\ 0 & -r_{\mathrm{rel}} & r_{\mathrm{conv}} \\ 0 & r_{\mathrm{conv}} & -r_{\mathrm{rel}} \end{pmatrix}, \tag{A.4}$$

wobei die erste, zweite und dritte Spalte zu den Zuständen $1s$, $2p$ und $2s$ gehört.

Indem die Populationen in vektorieller Form

$$\Delta\mathbf{n} = (\Delta n_{1s}, \Delta n_{2p}, \Delta n_{2s}), \tag{A.5}$$

dargestellt werden, kann die Dynamik (A.1) analytisch gelöst werden und liefert [(III)SM]

$$\Delta\mathbf{n}(t)|_T = (\Delta n^0_{1s} + \Delta n^0_{2p} + \Delta n^0_{2s})\mathbf{v_0} + \sqrt{\frac{3}{2}}(\Delta n^0_{2s} + \Delta n^0_{2p})\mathbf{v}_- \mathrm{e}^{-r_- t} + \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta n^0_{2s} - \Delta n^0_{2p})\mathbf{v}_+ \mathrm{e}^{-r_+ t}\,, \tag{A.6}$$

wobei Δn^0_λ die entsprechend initialisierten Populationen zum Anfangszeitpunkt definiert. Die Zerfallskonstanten

$$r_\pm \equiv r_{\mathrm{rel}} \pm r_{\mathrm{conv}} \tag{A.7}$$

sind die Eigenwerte von $(-\mathbf{T})$. Aufgrund der diffusiven Natur von **T** muss der erste Eigenwert von **T** verschwinden, d.h. $r_0 = 0$ [(III)SM]. Die entsprechenden Eigenvektoren sind [(III)SM]

$$\mathbf{v_0} = (1,0,0),\ \mathbf{v}_- = \left(-\sqrt{\frac{2}{3}}, \frac{1}{\sqrt{6}}, \frac{1}{\sqrt{6}}\right), \mathbf{v}_+ = \left(0, -\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}\right) \tag{A.8}$$

für jeweils r_0, r_- und r_+.

Die Eigenvektoren von **T** demonstrieren auch, dass die $1s$-, $2p$-, und $2s$-Zustände nicht mehr länger Eigenzustände des reduzierten Hamiltonians des Vielteilchensystems sind. Stattdessen muss die Coulombstreuung notwendigerweise zu einer Vermischung von $2s$- und $2p$-Populationen führen, wie anhand von $\mathbf{v}_\pm$ deutlich wird. Die Hinzunahme eines zum $1s$-$2p$-Übergang resonanten THz-Feldes führt dadurch dann zur gleichzeitigen Anregung eines effektiven $1s$-$2s$-Übergangs aufgrund ebendieser Vermischung von $2p$- und $2s$-Populationen, die aus den Coulombwechselwirkungen resultiert. Somit eröffnet also die Coulombstreuung einen neuen Transferkanal, um quasi-direkte Übergänge von $1s$ nach $2s$ zu realisieren. Solche Aspekte der Frage, wie Coulombstreuung das exzitonische Eigenwertproblem beeinflusst und modifiziert, werden im Detail auch noch in Kap. 3 weiter diskutiert werden.

Im Limes langer Zeiten bleibt nur noch die $\mathbf{v_0}$-Komponente in Gl. (A.6), was impliziert, dass das System vollständig zurück in den $1s$-Zustand relaxiert ist. Dieser Relaxationsprozess hat eine Zeitskala, die durch r_- gegeben ist, da diese einen längerlebigen Transienten hervorruft als der r_+-Teil von Gl. (A.6). Dieser Aspekt steht im Zusammenhang mit der Relaxation vom $2s$-Zustand nach $1s$, während die schnellste Komponente, r_+ die totale $2p$-$2s$-Konversionsrate bestimmt.

Sobald also $2s$-Populationen schnell aus $2p$-Populationen erzeugt wurden, relaxieren diese $2s$-Populationen langsam auf einer Zeitskala $\tau_{2s} = \frac{1}{r_-}$, sodass sich

$$\tau_{2s}^{-1} = \tau_{\mathrm{rel}}^{-1} - \tau_{\mathrm{conv}}^{-1} \tag{A.9}$$

ergibt, wo die Definitionen $\tau_{\mathrm{rel}} = 1/r_{\mathrm{rel}}$ und $\tau_{\mathrm{conv}} = 1/r_{\mathrm{conv}}$ eingeführt wurden. Sobald das Quasigleichgewicht erreicht ist, kann $2s$ gespeist werden aus Phonon-induzierter Relaxation von ionisierten Zuständen auf einer noch viel langsameren Zeitskala, $\tau_{\mathrm{phon}} = 900$ ps. Dieser Mechanismus ist nur in den vollen numerischen Simulationen gegen Ende von Kap. 4 berücksichtigt. Im Allgemeinen verknüpft Gl. (A.9) die Konversionszeit τ_{conv} mit der experimentell zugänglichen Zerfallszeit τ_{2s}. Abschnitt 2.6 wird erläutern, inwiefern der Zerfall der $2s$-Populationen durch den Zerfall der entsprechenden $2s$-Überschuss-PL auch im Experiment nachvollziehbar macht. Zuvor wird jedoch noch im nächsten Unterabschnitt kurz ein weiteres vereinfachtes Relaxationsmodell vorgestellt, das für einige Rechnungen zu Beginn von Kap. 4 verwendet wurde, immerhin schon zu qualitativ guten Übereinstimmungen mit den experimentellen Beobachtungen geführt hat.

A.1.2. Vereinfachtes Relaxationsmodell

Die Relaxationsdynamik ist im Rahmen des zu ersten erfolgreichen Modellierungen verwendeten Ansatzes gegeben durch

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t}\Delta n_{1\mathrm{s}} &= r_{2\mathrm{p}}\Delta n_{2\mathrm{p}} + r_{2\mathrm{s}}\Delta n_{2\mathrm{s}} \,, \\
\frac{\partial}{\partial t}\Delta n_{2\mathrm{s}} &= -r_{2\mathrm{s}}\Delta n_{2\mathrm{s}} \,, \\
\frac{\partial}{\partial t}\Delta n_{2\mathrm{p}} &= -r_{2\mathrm{p}}\Delta n_{2\mathrm{p}} \,.
\end{aligned} \tag{A.10}$$

Dabei sind die Relaxationsparameter $r_{2\mathrm{p(2s)}} \propto 1/T_{2\mathrm{p(2s)}}$, und damit antiproportional zu den entsprechenden Relaxationszeiten $T_{2\mathrm{p(2s)}}$ für $2p$ and $2s$. Die Relaxationszeiten $T_{2\mathrm{p(2s)}}$ wurden aus den experimentellen Messdaten ermittelt, sodass sich Werte in der Größenordnung $T_{2\mathrm{p(2s)}} \approx 100 \ldots 210\,\mathrm{ps}$ ergaben.

Behandlung optisch heller und dunkler Exzitonen

Im Hinblick auf die in Abschnitt 2.6 noch zu diskutierende PL, ist die Unterscheidung zwischen optisch hellen und dunklen Exzitonen von großer Bedeutung, da nur helle Exzitonen optisch aktiv sind und somit zur PL beitragen, da sie radiativ zerfallen können [1, 3].

Nichtsdestotrotz können im Rahmen der vollen Exzitondynamik inklusive Streu- und Relaxationseffekten Exzitonen auch zunächst in dunklen Zuständen gespeichert und später in helle Zustände gestreut werden und somit mit einer gewissen Verzögerung dann in der PL in Erscheinung treten (III).

In vollen Rechnungen, bei denen gemäß Gl. (2.36) die **q**-Abhängigkeit mitgenommen wird, ist die Unterscheidung zwischen hellen und dunklen Exzitonen automatisch berücksichtigt, da wie bereits vorher angesprochen nur Exzitonpopulationen mit näherungsweise $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ optisch hell sind. Wenn in vollen Rechnungen Streuprozesse mit Berücksichtigung von **q** mitgenommen werden, ist somit also der Austausch zwischen hellen und dunklen Exzitonpopulationsanteilen bereits implizit berücksichtigt. In vielen vereinfachten Rechnungen insbesondere im Zusammenhang mit dem vereinfachten Streu- und Relaxationsmodell, wo keine explizite **q**-Abhängigkeit berücksichtigt wird, muss also die Streuung zwischen hellen und dunklen Anteilen von Populationen durch ein effektives Ratenmodell beschrieben werden, dass das vereinfachte Relaxationsmodell somit zu einem gesamten Ratenmodell, das alle Effekte außer der diffusiven Coulombstreueffekte wie die $2p$-$2s$-Konversion, die weiterhin mikroskopisch behandelt wird, effektiv berücksichtigt. Es sollte also an dieser Stelle nochmal betont werden, dass derartige Vereinfachungen im Hinblick auf eher nebengeordnete Effekte keine relevanten Einschränkungen im Hinblick auf die im Fokus dieser Arbeit stehende mikroskopische Analyse der diffusiven Coulombstreueffekte darstellen, zumal die eigentlich relevanten Zustandstransferprozesse sich auf deutlich anderen Zeitskalen abspielen und somit ohne relevante Einschränkungen im physikalischen Verständnis von den nebengeordneten Prozessen separat betrachtet werden können.

Um nun also derartige Effekte der Streuung und damit den Austausch zwischen hellen und dunklen Zuständen in das vereinfachte Relaxationsmodell zu integrieren, führen wir ein Ratengleichungsstreumodell ein, das durch Streuung bedingte Zustandstransferprozesse zwischen dunklen und hellen Zuständen berücksichtigt. Es wird also zunächst berücksichtigt, dass nur ein gewisser prozentualer Anteil einer gesamten s-artigen Exzitonpopulation optisch hell ist. Um dieser Tatsache Rechnung zu tragen, führen wir im Dreiniveausystem aus Abschnitt 2.4.1 gemäß Gl. (2.61) die Unterscheidung zwischen optisch dunklem (*dark*, D) und hellem (*bright*, B) Populationsanteil ein (zunächst nur für die $1s$-Population, für die im betrachteten System diese Effekte den größten Einfluss haben). Dazu wird eine zehnte Komponente als Vektoreintrag in dem Systemvektor (2.62) ergänzt, sodass sich

$$\mathbf{\Delta n} = \left(\Delta n^{\mathrm{D}}_{1,1}, \Delta n_{1,2}, \Delta n_{2,1}, \Delta n_{2,2}, \Delta n_{2,3}, \Delta n_{3,2}, \Delta n_{3,3}, \Delta n_{1,3}, \Delta n_{3,1} \Delta n^{\mathrm{B}}_{1,1}\right) \tag{A.11}$$

ergibt. Um dann Streuprozesse zwischen dunklen und hellen Exzitonen formal zu berücksichtigen, wird folgender Ansatz verwendet:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\Delta n^{\mathrm{D}}_{1\mathrm{s}} &= -r^{\mathrm{D}}_{\mathrm{DB}}\Delta n^{\mathrm{D}}_{1\mathrm{s}} + r^{\mathrm{D}}_{\mathrm{DB}}\Delta n^{\mathrm{B}}_{1\mathrm{s}}\,, \\ \frac{\partial}{\partial t}\Delta n^{\mathrm{B}}_{1\mathrm{s}} &= r^{\mathrm{B}}_{\mathrm{DB}}\Delta n^{\mathrm{D}}_{1\mathrm{s}} - (r^{\mathrm{B}}_{\mathrm{DB}} + \Gamma_{\mathrm{rad}})\Delta n^{\mathrm{B}}_{1\mathrm{s}}\,. \end{aligned} \tag{A.12}$$

Hierbei sind die Zerfallskonstanten gegeben als $\Gamma_{\mathrm{rad}} \propto 1/T_{\mathrm{rad}}$, mit der radiativen Zerfallszeit T_{rad} (Größenordnung: $T_{\mathrm{rad}} \approx 5 \ldots 10\mathrm{ps}$) und $r^{\mathrm{D}}_{\mathrm{DB}} \propto 1/T_{1\mathrm{sdec}}$, mit der Zerfallszeit $T_{1\mathrm{sdec}}$

für (dunkle) $1s$-Exzitonen. Die Zerfallszeit $T_{1\mathrm{sdec}}$ der $1s$-Population wird bestimmt aus der exponentiell angenommenen Zerfallskurve der experimentellen $1s$-PL als Funktion der Zeit, $PL(E_{1\mathrm{s}}, t)$. Bei bekannter $1s$-Zerfallszeit $T_{1\mathrm{sdec}}$ (Größenordnung: $T_{1\mathrm{sdec}} \approx 400 \ldots 700\mathrm{ps}$) steht der Zeitparameter für die dunklen $1s$-Exzitonen $r^{\mathrm{D}}_{\mathrm{DB}} \propto 1/T_{1\mathrm{sdec}}$ fest. Schließlich ist der Zerfall der hellen $1s$-Exzitonen gegeben durch $r^{\mathrm{B}}_{\mathrm{DB}} \propto \frac{\Gamma_{\mathrm{rad}}}{\frac{1}{\beta}-1}$.

Als Initialisierung der $1s$-Exzitonpopulation benutzen wir $\Delta n^{\mathrm{D}}_{1s}(t = 0) = 1$ sowie $\Delta n^{\mathrm{B}}_{1s}(t = 0) = \beta$. Der Parameter β, der interpetiert werden kann als ein Maß für den Anteil an optisch aktiven, also hellen, $1s$-Exzitonen, wird anhand der experimentellen Gegebenheiten bestimmt. Als Initialisierung für die $2s$- und $2p$-Populationen wenden wir einen boltzmannverteilungsartigen Ansatz an, d.h. $\Delta n_{2\mathrm{s}}(0) = \exp\{(\epsilon_{2\mathrm{s}} - \epsilon_{1\mathrm{s}})/(k_{\mathrm{B}}T)\}$ bzw. $\Delta n_{2\mathrm{p}}(0) = R^{\mathrm{ss}}_{2\mathrm{p}/2\mathrm{s}} \Delta n_{2\mathrm{s}}(0)$.Alle anderen Δn werden mit Null initialisiert. Die Reinitialisierung der $2p$-Population benutzt das Verhältnis von $2p$- und $2s$-Populationen im stationären Zustand (steady state, ss). $R^{\mathrm{ss}}_{2\mathrm{p}/2\mathrm{s}} = \left.\frac{\Delta n_{2\mathrm{p}}}{\Delta n_{2\mathrm{s}}}\right|_{t=t_{\mathrm{ss}}}$, wobei das entsprechende Verhältnis jeweils vor der Reinitialisierung bestimmt wird.

Literaturverzeichnis

[1] M. Kira and S. W. Koch. Many-body correlations and excitonic effects in semiconductor spectroscopy. *Prog. Quant. Electron.*, 30(5):155, 2006.

[2] M. Kira and S. W. Koch. Microscopic theory of optical excitations, photoluminescence, and terahertz response in semiconductors. *Eur. Phys. J. D*, 36(2):143–157, 2005.

[3] M. Kira and S. W. Koch. *Semiconductor quantum optics*. Cambridge University Press, 2011.

[4] H. Wang, K. Ferrio, D. G. Steel, Y. Z. Hu, R. Binder, and S. W. Koch. Transient nonlinear optical response from excitation induced dephasing in GaAs. *Phys. Rev. Lett.*, 71(8):1261–1264, Aug 1993.

[5] H. Haug and S. W. Koch. *Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductors*. Singapore, World Scientific Pub Co Inc, 2009.

[6] M. Kira, W. Hoyer, T. Stroucken, and S. W. Koch. Exciton formation in semiconductors and the influence of a photonic environment. *Phys. Rev. Lett.*, 87(17):176401, 2001.

[7] S. Chatterjee, C. Ell, S. Mosor, G. Khitrova, H. M. Gibbs, W. Hoyer, M. Kira, S. W. Koch, J. P. Prineas, and H. Stolz. Excitonic photoluminescence in semiconductor quantum wells: Plasma versus excitons. *Phys. Rev. Lett.*, 92(6):067402, Feb 2004.

[8] M. Kira and S. W. Koch. Exciton-population inversion and terahertz gain in semiconductors excited to resonance. *Phys. Rev. Lett.*, 93:076402, Aug 2004.

[9] S. M. Sze and K. K. Ng. *Physics of semiconductor devices*. John Wiley & Sons, 2006.

[10] A. S. Grove and A. S. Grove. *Physics and technology of semiconductor devices*, volume 143. Wiley New York, 1967.

[11] C. Hu. *Modern semiconductor devices for integrated circuits*, volume 1. Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 2010.

[12] B. J. Baliga. *Fundamentals of power semiconductor devices*. Springer, 2010.

[13] M. Kira, W. Hoyer, and S. W. Koch. Microscopic theory of the semiconductor terahertz response. *Phys. Status Solidi B*, 238(3):443–450, 2003.

[14] D. A. B. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen, A. C. Gossard, W. Wiegmann, T. H. Wood, and C. A. Burrus. Band-Edge Electroabsorption in Quantum Well Structures: The Quantum-Confined Stark Effect. *Phys. Rev. Lett.*, 53:2173, 1984.

[15] S. Schmitt-Rink, D. S. Chemla, and D. A. B. Miller. Linear and nonlinear optical properties of semiconductor quantum wells. *Adv. Phys.*, 38:89, 1989.

[16] S. W. Koch, M. Kira, G. Khitrova, and H. M. Gibbs. Semiconductor excitons in new light. *Nat. Mater.*, 5:523–531, 2006.

[17] R. J. Warburton, C. Schäflein, D. Haft, F. Bickel, A. Lorke, K. Karrai, J. M. Garcia, W. Schoenfeld, and P. M. Petroff. Optical emission from a charge-tunable quantum ring. *Nature*, 405:926–929, 2000.

[18] F. N. Xia, M. Steiner, Y. M. Lin, and P. Avouris. A microcavity-controlled, current-driven, on-chip nanotube emitter at infrared wavelengths. *Nature Nanotech.*, 3:609–613, 2008.

[19] N. M. Gabor, Z. H. Zhong, K. Bosnick, J. Park, and P. L. McEuen. Extremely efficient multiple electron-hole pair generation in carbon nanotube photodiodes. *Science*, 325:1367–1371, 2009.

[20] H. Deng, H. Haug, and Y. Yamamoto. Exciton-polariton bose-einstein condensation. *Rev. Mod. Phys.*, 82:1489, 2010.

[21] T. A. Palomaki, J. W. Harlow, J. D. Teufel, R. W. Simmonds, and K. W. Lehnert. Coherent state transfer between itinerant microwave fields and a mechanical oscillator. *Nature*, 495:210, 2013.

[22] T. A. Palomaki, J. D. Teufel, R. W. Simmonds, and K. W. Lehnert. Entangling mechanical motion with microwave fields. *Science*, 342:710, 2013.

[23] 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. *Phys. Rev. B*, 79:045320, 2009.

[24] P. U. Jepsen, D. G. Cooke, and M. Koch. Terahertz spectroscopy and imaging - Modern techniques and applications. *Laser Photonics Rev.*, 5(1):124–166, JAN 2011.

[25] W. Hoyer, M. Kira, and S. W. Koch. Influence of coulomb and phonon interaction on the exciton formation dynamics in semiconductor heterostructures. *Phys. Rev. B*, 67(15):155113, 2003.

[26] T. C. Damen et al. Dynamics of exciton formation and relaxation in GaAs quantum wells. *Phys. Rev. B*, 42:7434–7438, 1990.

[27] J. Szczytko et al. Determination of the exciton formation in quantum wells from time-resolved interband luminescence. *Phys. Rev. Lett.*, 93:137401, 2004.

[28] M. S. Salib, H. A. Nickel, G. S. Herold, A. Petrou, B. D. McCombe, R. Chen, K. K. Bajaj, and W. Schaff. Observation of internal transitions of confined excitons in GaAs/AlGaAs quantum wells. *Phys. Rev. Lett.*, 77:1135, 1996.

[29] J. Kono, M. Y. Su, T. Inoshita, T. Noda, M. S. Sherwin, S. J. Allen, and H. Sakaki. Resonant terahertz optical sideband generation from confined magnetoexcitons. *Phys. Rev. Lett.*, 79:1758–1761, 1997.

[30] 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.

[31] K. B. Nordstrom et al. Excitonic dynamical franz-keldysh effect. *Phys. Rev. Lett.*, 81(2):457–460, 1998.

[32] M. Kubouchi et al. Study of orthoexciton-to-paraexciton conversion in Cu_2O by excitonic lyman spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 94:016403, 2005.

[33] R. Huber, B. A. Schmid, Y. R. Shen, D. S. Chemla, and R. A. Kaindl. Stimulated terahertz emission from intraexcitonic transitions in Cu_2O. *Phys. Rev. Lett.*, 96:017402, 2006.

[34] J. R. Danielson et al. Interaction of strong single-cycle terahertz pulses with semiconductor quantum wells. *Phys. Rev. Lett.*, 99(23):237401, 2007.

[35] S. Leinß et al. Terahertz coherent control of optically dark paraexcitons in Cu_2O. *Phys. Rev. Lett.*, 101:246401, 2008.

[36] C. W. Luo et al. Phase-resolved nonlinear response of a two-dimensional electron gas under femtosecond intersubband excitation. *Phys. Rev. Lett.*, 92(4):047402, 2004.

[37] S. G. Carter et al. Quantum coherence in an optical modulator. *Science*, 310(5748):651–653, 2005.

[38] J. T. Steiner, M. Kira, and S. W. Koch. Optical nonlinearities and rabi flopping of an exciton population in a semiconductor interacting with strong terahertz fields. *Phys. Rev. B*, 77(16):165308, 2008.

[39] M. Wagner, H. Schneider, D. Stehr, S. Winnerl, A. M. Andrews, S. Schartner, G. Strasser, and M. Helm. Observation of the intraexciton autler-townes effect in GaAs/AlGaAs semiconductor quantum wells. *Phys. Rev. Lett.*, 105:167401, 2010.

[40] B. Ewers, N. S. Köster, R. Woscholski, M. Koch, S. Chatterjee, G. Khitrova, H. M. Gibbs, A. C. Klettke, M. Kira, and S. W. Koch. Ionization of coherent excitons by strong terahertz fields. *Phys. Rev. B*, 85(7):075307, 2012.

[41] J. L. Tomaino, A. D. Jameson, Y. S. Lee, G. Khitrova, H. M. Gibbs, A. C. Klettke, M. Kira, and S. W. Koch. Terahertz excitation of a coherent lambda-type three-level system of exciton-polariton modes in a quantum-well microcavity. *Phys. Rev. Lett.*, 108(26):267402, 2012.

[42] B. Zaks, R. B. Liu, and M. S. Sherwin. Experimental observation of electron-hole recollisions. *Nature*, 483(7391):580, 2012.

[43] T. Rappen, U.-G. Peter, M. Wegener, and W. Schäfer. Polarization dependence of dephasing processes: A probe for many-body effects. *Phys. Rev. B*, 49(15):10774–10777, Apr 1994.

[44] W. Hoyer et al. Many-body dynamics and exciton formation studied by time-resolved photoluminescence. *Phys. Rev. B*, 72(7):075324, 2005.

[45] C. A. Broderick, M. Usman, S. J. Sweeney, and E. P. O'Reilly. Band engineering in dilute nitride and bismide semiconductor lasers. *Semiconductor Science and Technology*, 27(9):094011, 2012.

[46] M. Usman, C. A. Broderick, A. Lindsay, and E. P. O'Reilly. Tight-binding analysis of the electronic structure of dilute bismide alloys of GaP and GaAs. *Phys. Rev. B*, 84:245202, Dec 2011.

[47] K. Alberi, J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, O. D. Dubon, S. P. Watkins, C. X. Wang, X. Liu, Y.-J. Cho, and J. Furdyna. Valence-band anticrossing in mismatched III – V semiconductor alloys. *Phys. Rev. B*, 75:045203, Jan 2007.

[48] J. Steiner. *Microscopic Theory of Linear and Nonlinear Terahertz Spectroscopy of Semiconductors*. PhD thesis, Universitätsbibliothek Marburg, 2008.

[49] F. Schwabl. *Quantenmechanik für Fortgeschrittene*, volume 6. Springer, 1997.

[50] W. Nolting. Mehr-Teilchen-Systeme. *Grundkurs Theoretische Physik 5/2: Quantenmechanik-Methoden und Anwendungen*, pages 237–318, 2006.

[51] W. Nolting. Die Zweite Quantisierung. In *Grundkurs Theoretische Physik 7*, pages 1–35. Springer, 2009.

[52] J. M. Cook. The mathematics of second quantization. *Transactions of the American Mathematical Society*, pages 222–245, 1953.

[53] M. Lindberg and S. W. Koch. Effective bloch equations for semiconductors. *Phys. Rev. B*, 38(5):3342–3350, Aug 1988.

[54] R. J. Elliott. Intensity of optical absorption by excitons. *Phys. Rev.*, 108(6):1384–1389, 1957.

[55] G. H. Wannier. The structure of electronic excitation levels in insulating crystals. *Phys. Rev.*, 52:191–197, Aug 1937.

[56] S. Schmitt-Rink and C. Ell. Excitons and electron-hole plasma in quasi-two-dimensional systems. *J. Lumin.*, 30(14):585 – 596, 1985.

[57] W. Hoyer, M. Kira, and S. W. Koch. Influence of bound and unbound electron-hole-pair populations on the excitonic luminescence in semiconductor quantum wells. *arXiv preprint cond-mat/0604349*, 2006.

[58] B. Breddermann. *Many-body effects in terahertz-spectroscopy of semiconductors*. Diplomarbeit, Universitätsbibliothek Marburg, 2010.

[59] C. N. Böttge. *On the Phonon Interactions and Terahertz Excitations among Coulomb-correlated Charge Carriers of Semiconductors*. PhD thesis, Philipps-Universität Marburg, 2013.

[60] M. Kira and S. W. Koch. Cluster-expansion representation in quantum optics. *Phys. Rev. A*, 78(2):022102, Aug 2008.

[61] H. W. Wyld and B. D. Fried. Quantum mechanical kinetic equations. *Ann. Phys.*, 23:374, 1963.

[62] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery. *Numerical recipes in FORTRAN: the art of scientific computing*. Cambridge Univ Pr, 1992.

[63] M. Kira, F. Jahnke, and S. W. Koch. Microscopic theory of excitonic signatures in semiconductor photoluminescence. *Phys. Rev. Lett.*, 81(15):3263–3266, Oct 1998.

[64] M. Schäfer. *Microscopic Theory of Coherent and Incoherent Optical Properties of Semiconductor Heterostructures*. PhD thesis, Universitätsbibliothek Marburg, 2008.

[65] R. Huber, R. A. Kaindl, B. A. Schmid, and D. S. Chemla. Broadband terahertz study of excitonic resonances in the high-density regime in GaAs/$Al_xGa_{1-x}As$ quantum wells. *Phys. Rev. B*, 72:161314, Oct 2005.

[66] J. Černe, J. Kono, M. S. Sherwin, M. Sundaram, A. C. Gossard, and G. E. W. Bauer. Terahertz dynamics of excitons in GaAs/AlGaAs quantum wells. *Phys. Rev. Lett.*, 77:1131–1134, 1996.

[67] T. Timusk et al. Far-infrared absorption by excitons in silicon. *Solid State Comm.*, 25:217–219, 1978.

[68] D. Labrie et al. Detailed ground- and excited-state spectroscopy of indirect free excitons. *Phys. Rev. Lett.*, 61:1882, 1988.

[69] C. C. Hodge et al. Induced absorption spectroscopic determination of exciton binding energies in type-II GaAs/AlAs superlattices. *Phys. Rev. B*, 41:12319, 1990.

[70] R. H. M. Groeneveld and D. Grischkowsky. Picosecond time-resolved far-infrared experiments on carriers and excitons in GaAs-AlGaAs multiple quantum wells. *J. Opt. Soc. Am. B*, 11:2502, 1994.

[71] M. Kira, W. Hoyer, and S. W. Koch. Terahertz signatures of the exciton formation dynamics in non-resonantly excited semiconductors. *Solid State Commun.*, 129(11):733–736, 2004.

[72] I. Galbraith et al. Excitonic signatures in the photoluminescence and terahertz absorption of a GaAs/$Al_xGa_{1-x}As$ multiple quantum well. *Phys. Rev. B*, 71:073302, 2005.

[73] T. Suzuki and R. Shimano. Time-resolved formation of excitons and electron-hole droplets in si studied using terahertz spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 103(5):057401, 2009.

[74] R. Ulbricht et al. Carrier dynamics in semiconductors studied with time-resolved terahertz spectroscopy. *Rev. Mod. Phys.*, 83(2):543, 2011.

[75] M. Hubner et al. Optical lattices achieved by excitons in periodic quantum well structures. *Phys. Rev. Lett.*, 83(14):2841–2844, 1999.

[76] M. Schafer et al. Quantum theory of luminescence in multiple-quantum-well bragg structures. *Phys. Rev. B*, 74(15):155315, 2006.

[77] T. Grunwald et al. Measurement of intraexcitonic transition signatures via thz time-domain spectroscopy: A GaAs/(AlGa)As – (GaIn)As/GaAs comparison. *Phys. Status Solidi C*, 6:500, 2009.

[78] J. Bhattacharyya, M. Wagner, S. Zybell, S. Winnerl, D. Stehr, M. Helm, and H. Schneider. Simultaneous time and wavelength resolved spectroscopy under two-colour near infrared and terahertz excitation. *Rev. Sci. Instrum.*, 82:103107, 2011.

[79] M. Altarelli, U. Ekenberg, and A. Fasolino. Calculations of hole subbands in semiconductor quantum wells and superlattices. *Phys. Rev. B*, 32(8):5138–5143, 1985.

[80] Z. Ikonić, V. Milanović, and D. Tjapkin. Valence subband structure of [100]-grown, [110]-grown, and [111]-grown GaAs-(Al,Ga)As quantum-wells and the accuracy of the axial approximation. *Phys. Rev. B*, 46(7):4285–4288, 1992.

[81] E. Poem et al. Accessing the dark exciton with light. *Nature Phys.*, 6(12):993, 2010.

[82] J. B. Stark, W. H. Knox, D. S. Chemla, W. Schafer, S. Schmitt-Rink, and C. Stafford. Femtosecond dynamics of excitons under extreme magnetic confinement. *Phys. Rev. Lett.*, 65(24):3033–3036, 1990.

[83] M. Kohl, D. Heitmann, P. Grambow, and K. Ploog. One-dimensional magneto-excitons in GaAs/$Al_xGa_{1-x}As$ quantum wires. *Phys. Rev. Lett.*, 63:2124–2127, 1989.

[84] I. Bloch, J. Dalibard, and W. Zwerger. Many-body physics with ultracold gases. *Rev. Mod. Phys.*, 80:885–964, 2008.

[85] S. Zybell, H. Schneider, S. Winnerl, M. Wagner, K. Kohler, and M. Helm. Photoluminescence dynamics in GaAs/AlGaAs quantum wells under pulsed intersubband excitation. *Appl. Phys. Lett.*, 99:041103, 2011.

[86] J. C. Maan. *Physics and Applications of Quantum Wells and Superlattices*, volume 170 of *Ser. B*. Plenum, New York, NATO Advanced Study Institute, 1987.

[87] S. Schmitt-Rink, J. B. Stark, W. H. Knox, D. S. Chemla, and W. Schäfer. Optical-properties of quasi-zero-dimensional magnetoexcitons. *Appl. Phys. A*, 53(6):491–502, 1991.

[88] H. A. Nickel, G. Kioseoglou, T. Yeo, H. D. Cheong, A. Petrou, B. D. McCombe, D. Broido, K. K. Bajaj, and R. A. Lewis. Internal transitions of confined neutral magnetoexcitons in GaAs/$Al_xGa_{1-x}As$ quantum wells. *Phys. Rev. B*, 62:2773–2779, 2000.

[89] Z. Barticevic, M. Pacheco, C. A. Duque, and L. E. Oliveira. Magnetoexciton transitions in GaAs–$Ga_{1-x}Al_xAs$ quantum wells. *J. Phys. Condens. Matter*, 14(5):1021, 2002.

[90] X. Mi, D. Li, F. Meng, and H. Zhao. Magnetoabsorption spectra of magnetoexciton transitions in GaAs/$Ga_{0.7}Al_{0.3}As$ quantum wells. *Chin. Opt. Lett.*, 7(4):335–338, 2009.

[91] C. A. Broderick, M. Usman, and E. P. O'Reilly. Derivation of 12-and 14-band k· p hamiltonians for dilute bismide and bismide-nitride semiconductors. *Semiconductor Science and Technology*, 28(12):125025, 2013.

[92] Y. Tominaga, K. Oe, and M. Yoshimoto. Photo-pumped $GaAs_{1-x}Bi_x$ lasing operation with low-temperature-dependent oscillation wavelength. In *SPIE OPTO*, pages 827702–827702. International Society for Optics and Photonics, 2012.

[93] Z. Batool, K. Hild, T. J. C. Hosea, X. Lu, T. Tiedje, and S. J. Sweeney. The electronic band structure of GaBiAs/GaAs layers: Influence of strain and band anti-crossing. *Journal of Applied Physics*, 111(11):–, 2012.

[94] M. Usman, C. A. Broderick, Z. Batool, K. Hild, T. J. C. Hosea, S. J. Sweeney, and E. P. O'Reilly. Impact of alloy disorder on the band structure of compressively strained $GaBi_xAs_{1-x}$. *Phys. Rev. B*, 87:115104, Mar 2013.

[95] A. F. Phillips, S. J. Sweeney, A. R. Adams, and P. J. A. Thijs. The temperature dependence of 1.3-and 1.5-μm compressively strained InGaAs (P) mqw semiconductor lasers. *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 5(3):401–412, 1999.

[96] S. J. Sweeney, Z. Batool, K. Hild, S. R. Jin, and T. J. C. Hosea. The potential role of bismide alloys in future photonic devices. In *Transparent Optical Networks (ICTON), 2011 13th International Conference on*, pages 1–4. IEEE, 2011.

[97] S. Imhof, C. Bückers, A. Thränhardt, J. Hader, J. V. Moloney, and S. W. Koch. Microscopic theory of the optical properties of Ga(AsBi)/GaAs quantum wells. *Semiconductor Science and Technology*, 23(12):125009, 2008.

[98] P. Ludewig, Z. L. Bushell, L. Nattermann, N. Knaub, W. Stolz, and K. Volz. Growth of Ga(AsBi) on GaAs by continuous flow MOVPE. *Journal of Crystal Growth*, 396(0):95 – 99, 2014.

[99] P. Ludewig, N. Knaub, W. Stolz, and K. Volz. MOVPE growth of Ga(AsBi)/GaAs multi quantum well structures. *Journal of Crystal Growth*, 370(0):186 – 190, 2013. 16th International Conference on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy.

[100] M. P. C. M. Krijn. Heterojunction band offsets and effective masses in III – V quaternary alloys. *Semiconductor Science and Technology*, 6(1):27, 1991.

[101] M. Kira, F. Jahnke, S. W. Koch, J. D. Berger, D. V. Wick, T. R. Nelson, G. Khitrova, and H. M. Gibbs. Quantum theory of nonlinear semiconductor microcavity luminescence explaining "boser" experiments. *Phys. Rev. Lett.*, 79:5170–5173, Dec 1997.

[102] M. Kira et al. Quantum theory of spontaneous emission and coherent effects in semiconductor microstructures. *Prog. Quantum Electron.*, 23(6):189, 1999.

[103] A. Girndt, F. Jahnke, A. Knorr, S. W. Koch, and W. W. Chow. Multi-band bloch equations and gain spectra of highly excited iivi semiconductor quantum wells. *Phys. Status Solidi B*, 202(2):725–739, 1997.

[104] W. W. Chow and S. W. Koch. *Semiconductor-Laser Fundamentals: Physics of the Gain Materials*. Springer, 1999.

[105] J. Hader, J. V Moloney, S. W. Koch, and W. W. Chow. Microscopic modeling of gain and luminescence in semiconductors. *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 9(3):688–697, 2003.

[106] X. Lu, D. A. Beaton, R. B. Lewis, T. Tiedje, and Y. Zhang. Composition dependence of photoluminescence of $GaAs_{1-x}Bi_x$ alloys. *Appl. Phys. Lett.*, 95(4):041903–041903, 2009.

[107] B. E. Cole et al. Coherent manipulation of semiconductor quantum bits with terahertz radiation. *Nature*, 410(6824):60, 2001.

Wissenschaftlicher Werdegang

Name	Benjamin Breddermann
Geburtsdatum	17.12.1984
Geburtsort	Herdecke

06.2004	Abitur, Albrecht-Dürer-Gymnasium Hagen
10.2004	Beginn des Physikstudiums auf Diplom, Philipps-Universtität Marburg
10.2006	Vordiplom in Physik, Philipps-Universtität Marburg
03.2010	Diplom in Physik, Philipps-Universtität Marburg
05.2010	Promotionsbeginn in der AG Theoretische Halbleiterphysik (Marburg)