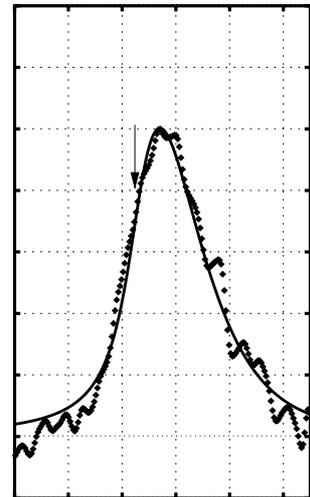
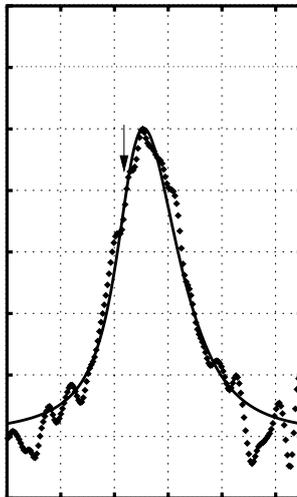
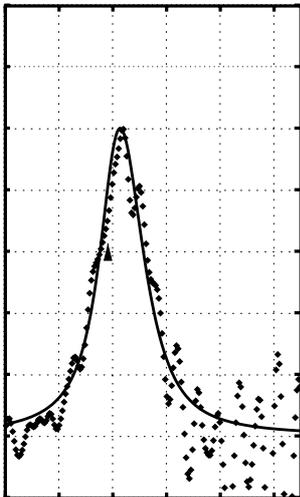


Michael Jörger

Terahertzspektroskopie an Cu_2O : Intraexzitonische und phononische Übergänge



Titelbild: Induzierte Absorption auf Grund eines intraexzitonischen $1s \text{ para} \rightarrow 2p \text{ para}$ Übergangs. Die experimentellen Randbedingungen können Abb. 7.8 auf S. 107 entnommen werden.

Terahertzspektroskopie an Cu_2O : Intraexzitonische und phononische Übergänge

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
der Fakultät für Physik der
Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

DISSERTATION

von
Dipl.-Phys. Michael Jörger
aus Karlsruhe

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juli 2004
Referent: Prof. Dr. C. Klingshirn
Korreferent: Prof. Dr. H. Stolz

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2004

Zugl.: Karlsruhe (TH), Univ., Diss., 2004

ISBN 3-86537-244-9

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2004

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2004

Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-86537-244-9

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Cu₂O : Grundlegende Eigenschaften	5
2.1	Kristallstruktur	5
2.2	Phononen	6
2.3	Exzitonen	8
2.3.1	Elektronen in Festkörpern	8
2.3.2	Wannier-Exzitonen: die gelbe <i>np</i> -Serie	10
2.3.3	Das gelbe 1s-Exziton	15
2.3.4	Temperaturabhängigkeit der Exzitonresonanzen	20
2.3.5	Exzitonendynamik in Cu₂O	21
2.4	Verwendete Proben	24
3	Temperatur- und anregungsabhängige Photolumineszenz	27
3.1	Gibt es ein thermisches Gleichgewicht zwischen Ortho- und Paraexzitonen?	28
3.2	Untersuchungen zur anregungsabhängigen Bildungseffizienz	31
3.3	Störstellenlumineszenz im nahen Infrarot	35
4	Experimentelle Methoden	39
4.1	Fourierspektroskopie	40
4.2	Anregungs-Abfrage-Spektroskopie	43
4.2.1	Experimentelle Fragestellung	43
4.2.2	Experimenteller Aufbau	44
4.2.3	Tiefemperaturtechnik	47
5	Optische Eigenschaften von Cu₂O im mittleren Infrarot	51
5.1	Übersicht der MIR-Absorptionsbanden	51
5.2	Biphononen, Multiphononen und lokalisierte Phononmoden	53
5.2.1	Biphononen	53
5.2.2	Multiphononresonanzen	54

5.2.3	Lokalisierte Phononmoden	54
5.3	MIR-Absorptionsbande bei 142meV	55
5.4	Interpretation der Seitenbanden als Multiphononresonanzen	58
5.5	MIR-Absorptionsbande bei 100meV	61
6	Theorie der intraexzitonischen Übergänge in Cu₂O	65
6.1	Auswahlregeln	66
6.1.1	Nominelle Übergangsenergien	68
6.1.2	Interexzitonische Übergänge zu höheren Exzitonenserien	69
6.2	Dichteeichung mittels eines Wasserstoffmodells	70
6.2.1	Wellenfunktionen und Dipolmatrixelemente des H-Atoms	71
6.2.2	Modifikation des H-Modells für die gelbe Exzitonenserie	72
6.2.3	Lorentz-Oszillator Modell	74
6.3	Theoretische Linienform	78
6.3.1	Linienform ohne homogene Verbreiterung	78
6.3.2	Berücksichtigung der homogenen Verbreiterung	82
7	Intraexzitonische Übergänge in Cu₂O: Experimentelle Ergebnisse	85
7.1	Frühere Messungen	85
7.2	1s→2p Übergänge des 1s-Paraexzitons in Cu ₂ O	88
7.2.1	Experimentelle Randbedingungen	88
7.2.2	Identifikation des Übergangs	90
7.2.3	Intensitätsabhängige Messungen	98
7.2.4	Induzierte Absorption als Funktion der Anregungswellenlänge	100
7.2.5	Temperaturabhängigkeit der induzierten Absorption	105
8	Zusammenfassung und Ausblick	115
	Publikationen	121
	Abbildungsverzeichnis	122
	Tabellenverzeichnis	125
	Literaturverzeichnis	127
	Danksagung	137

Kapitel 1

Einleitung und Motivation

Der direkte Halbleiter Cu_2O (Kuprit, Kupferoxydul) ist eines *der* klassischen Materialsysteme zur Untersuchung von Exzitonen. Kaum ein anderer Halbleiter zeigt eine derart ausgeprägte wasserstoffähnliche Serie wie die np -Exzitonen¹ der so genannten gelben Serie in Cu_2O [1]. Gerade diese Exzitonenserie, die in perfekter Weise die vom Wasserstoffatom bekannte $1/n^2$ Abhängigkeit der Bindungsenergie erfüllt, unterstreicht eindrucksvoll die quantenmechanische Analogie zwischen Exzitonen und Atomen: Exzitonen können als gebundener Zustand von Elektron und Loch zumindest bei niedrigen Dichten als elementare Anregung von Halbleitern aufgefasst werden.

Das Exzitonensystem in Cu_2O weist aber noch weitere Besonderheiten auf: die Bindungsenergie des $1s$ -Grundzustands ist mit ca. 150meV außergewöhnlich hoch, sodass die $1s$ -Exzitonen selbst bei Raumtemperatur noch stabil gegen thermische Dissoziation sind. Weiterhin spaltet das $1s$ -Exziton durch Austauschwechselwirkung in einen $1s$ -Ortho- ($S = 1$) und einen $1s$ -Para-Zustand ($S = 0$) auf, dessen Energie etwa 12meV unter derjenigen des $1s$ -Orthoexzitons liegt. Da Leitungs- und Valenzband die gleiche Parität besitzen und die Parität wegen der inversionssymmetrischen Kristallstruktur von Cu_2O eine gute Quantenzahl ist, handelt es sich ferner um eine dipolverbotene Bandlücke. Aus diesem Grund besitzt insbesondere das $1s$ -Paraexziton eine besonders lange Lebensdauer. An dieser Stelle würde man nun in der Einleitung einer wissenschaftlichen Arbeit eine Angabe der entsprechenden Lebensdauer erwarten, die zumindest auf eine Größenordnung genau sein sollte. Tatsächlich kann aber eine solche Angabe nicht annähernd in dieser Genauigkeit gemacht werden: obwohl die exzitonischen Eigenschaften von Cu_2O seit nunmehr einem halben Jahrhundert sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht werden [2], sind weiterhin einige grundlegende Fragen offen. Eine dieser offenen Fragen ist die Le-

¹ n :Hauptquantenzahl; p : Drehimpulsquantenzahl $\ell = 1$

bensdauer des 1s-Paraexzitons: seine direkte optische Rekombination ist in allen Ordnungen der Störungstheorie verboten. Es existiert lediglich eine extrem schwache, phononenassistierte Emissionslinie, deren Abklingzeit nicht zuverlässig genug bestimmt werden kann. Aus diesem Grund finden sich in der Literatur zur Lebensdauer des 1s-Paraexzitons Angaben zwischen 10ns [3, 4] und 3ms [5], die über einen Bereich von fast sechs Größenordnungen skalieren.

Die Frage ob Exzitonen auch bei hohen Teilchendichten ihren bosonischen Charakter beibehalten und das quantenstatistische Phänomen der Bose-Einstein Kondensation (BEC) auch an exzitonischen Systemen beobachtet werden kann, kam von theoretischer Seite bereits in den sechziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts auf [6]. Als möglicher Kandidat für diesen Effekt wurde neben CuCl [7] auch früh Cu₂O ausgemacht [8]: die 1s-Exzitonen in Cu₂O weisen einen sehr kleinen Bohr-Radius von $a_{1s} \approx 0.53\text{nm}$ auf [9], weshalb der Übergang zu einem fermionischen Elektron-Loch Plasma erst bei einer so genannten Mott-Dichte von ca. $10^{21}/\text{cm}^3$ auftreten sollte. Vor allem das 1s-Paraexziton in Cu₂O wurde (und wird) als besonders aussichtsreicher Kandidat für die BEC gehandelt: weil dieser Zustand weder direkt optisch erzeugt noch vernichtet werden kann, weist er keinen Polariton-Effekt auf, der eine Kondensation in den Grundzustand bei $k = 0$ verhindern könnte. Im Verlauf der letzten ca. 25 Jahre wurden viele experimentelle Anläufe unternommen die BEC von Exzitonen in Cu₂O nachzuweisen [10, 11], die Ergebnisse waren aber umstritten und sind bis heute nicht allgemein anerkannt. Als Hauptgrund für diesen Umstand muss vor allem die extrem schwierige experimentelle Nachweisbarkeit des 1s-Paraexzitons angeführt werden.

Die vorliegende Arbeit befasst sich zwar nicht mit Hochdichteeffekten, hat aber dennoch einen gewissen Bezug zu der angedeuteten Kontroverse über eine mögliche BEC von Exzitonen in Cu₂O. Der Schwerpunkt der Arbeit liegt auf der theoretischen und experimentellen Untersuchung von intraexzitonischen $1s \rightarrow np$ Übergängen in Cu₂O bei moderaten Exzitonendichten der Größenordnung $10^{14}/\text{cm}^3$. Vor dem Hintergrund der eingangs angesprochenen quantenmechanischen Analogie zwischen Exzitonen und Atomen lässt sich diese etwas kompliziert klingende Thematik sehr einfach umschreiben: es handelt sich um das exzitonische Analogon der Übergänge der Lyman-Serie, die aus der Atomphysik wohlbekannt sind. Experimentell ist die Untersuchung dieser Übergänge aber ungleich schwieriger: die Übergangsenergien liegen im mittleren bis fernen infraroten Spektralbereich. Weiterhin müssen die Exzitonen zunächst durch Laseranregung erzeugt werden, damit in einem so genannten Anregungs-Abfrage-Experiment die induzierte Absorption ermittelt werden kann. Die Möglichkeit, dass derartige Übergänge auch bei Exzitonen beobachtbar sein sollten, wurde von Haken [12] bereits 1958 in Betracht gezogen. Dennoch dauerte es ca. 20 Jahre bis die messtechnische Entwicklung so weit vorangeschritten war, dass solche Übergänge auch experimentell nachgewiesen werden konnten. Es ist nicht verwunderlich, dass die ersten intraexzitonischen $1s \rightarrow 2p$ Übergänge an den indirekten

Halbleitern Germanium [13] und Silizium [14] beobachtet wurden: wegen der relativ langen Lebensdauern der Exzitonen in indirekten Halbleitern können in diesen Materialsystemen bereits mit moderater Laseranregung hinreichend hohe Exzitonendichten erzeugt werden, die eine messbare induzierte Absorption verursachen. Im Fall von Cu_2O besteht nun ein besonderes Interesse an intraexzitonischen Übergängen der Art $1s \rightarrow np$, weil sie den Auswahlregeln zufolge auch für $1s$ -Paraexzitonen dipolerlaubt sein sollten. Zusätzlich motiviert wird dieses Interesse durch einen Umstand, der Cu_2O eine weitere Sonderstellung einräumt: da die effektive Masse der $1s$ -Exzitonen größer als diejenige der np -Exzitonen ist, sollte die Linienform der induzierten $1s \rightarrow np$ Absorption auch einen Einblick in die energetische Verteilung des Anfangszustands, also des $1s$ -Para- oder $1s$ -Orthoexzitons gewähren. An dieser Stelle schließt sich nun der Kreis: in dieser Arbeit wird gezeigt, dass bereits bei moderaten Exzitonendichten intraexzitonische Übergänge des $1s$ -Paraexzitons in Cu_2O beobachtet werden können. Da zu erwarten ist, dass das induzierte Absorptionssignal für höhere Exzitonendichten noch deutlich zunimmt, bieten derartige Messungen einen neuen experimentellen Zugang, sowohl die Dichte als auch die energetische Verteilung von $1s$ -Paraexzitonen in Cu_2O zu bestimmen und die Frage nach exzitonischer BEC, zumindest in Cu_2O , endgültig zu beantworten [15].

Gliederung der Arbeit

In den Kapiteln 2 und 3 werden zunächst die grundlegenden Eigenschaften des Materialsystems Cu_2O zusammengefasst und aus Messungen der linearen Absorption und Photolumineszenz Daten gewonnen, die für den weiteren Verlauf der Arbeit von Bedeutung sind. Kapitel 4 wird sich mit den experimentellen Methoden, insbesondere mit der verwendete Kombination aus Fourier- und Anregungs-Abfrage-Spektroskopie sowie den speziellen Anforderungen an die Tieftemperaturtechnik befassen.

Cu_2O weist in dem Spektralbereich, der für die Untersuchung der intraexzitonischen Übergänge relevant ist, bereits mehrere Absorptionsstrukturen auf. In Kapitel 5 wird die Ursache dieser Absorptionsbanden vor dem Hintergrund von Phononprozessen höherer Ordnung, sowie deren möglicher Einfluss auf das Anregungs-Abfrage-Experiment diskutiert.

Die theoretischen Grundlagen, die zur Auswertung und Interpretation der intraexzitonischen Übergänge notwendig sind, werden in Kapitel 6 erarbeitet. Nach eher grundsätzlichen Betrachtungen bezüglich der Auswahlregeln werden zwei wichtige Punkte detailliert geklärt:

1. Es wird gezeigt, wie man aus dem Absolutwert der induzierten $1s \rightarrow np$ Absorption eine Abschätzung der $1s$ -Exzitonendichte erhält.

2. Die theoretische Linienform der Übergänge und deren Abhängigkeit von Parametern wie der Proben temperatur, der effektiven Exzitonenmasse und der homogenen Verbreiterung wird abgeleitet und diskutiert.

In Kapitel 7 werden schließlich die Ergebnisse des Anregungs-Abfrage-Experiments in Form der intraexzitonischen Übergänge präsentiert und mit den theoretischen Vorhersagen verglichen. Um weitere Informationen zu erhalten wird die induzierte Absorption als Funktion von Temperatur, Anregungsintensität sowie Anregungswellenlänge untersucht. Unter Verwendung der zuvor abgeleiteten theoretischen Zusammenhänge wird außerdem die Lebensdauer des $1s$ -Paraexzitons abgeschätzt. Zum Abschluss werden in Kapitel 8 die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit nochmals zusammengefasst. Im Sinne eines Ausblicks werden schließlich noch weiterführende Experimente vorgeschlagen.

Kapitel 2

Cu₂O : Grundlegende Eigenschaften

In diesem Kapitel wird ein Überblick des Materialsystems Cu₂O bezüglich seiner Kristallstruktur, fundamentaler Gitterschwingungen und der exzitonischen Eigenschaften gegeben. Ein besonderes Augenmerk wird auf die damit einhergehenden linearen optischen Eigenschaften gelegt. Im Fall der exzitonischen Eigenschaften werden aus den Spektren der linearen Absorption bereits einige Parameter extrahiert, die im weiteren Verlauf dieser Arbeit von Bedeutung sein werden.

2.1 Kristallstruktur

Die Kristallstruktur von Cu₂O stellt man sich am besten zerlegt in zwei Teilgitter vor: ein kubisch raumzentriertes (bcc) Gitter, das mit Sauerstoffatomen besetzt ist und ein mit Kupferatomen besetztes, kubisch flächenzentriertes (fcc) Gitter¹, das bezüglich des ersten Teilgitters um 1/4 der Raumdiagonalen verschoben ist (Abb. 2.1). Das Gitter von Cu₂O gehört zur Punktgruppe O_h , deren Elemente unter anderem Inversionssymmetrie besitzen. Damit ist die Parität in Cu₂O eine gute Quantenzahl: die elektronischen, exzitonischen und phononischen Zustände besitzen eine definierte Parität, weshalb bei optischen Übergängen die Paritätsauswahlregeln erfüllt sein müssen. Die gemeinsame Gitterkonstante der kubischen Teilgitter beträgt $a_l \approx 4.27 \text{ \AA}$ [17]. Wie aus experimentell ermittelten Elektronendichteverteilungen bekannt ist [18], haben die Bindungen in Cu₂O zumindest teilweise ionischen Charakter.

¹(bcc)=body centered cubic; (fcc)=face centered cubic

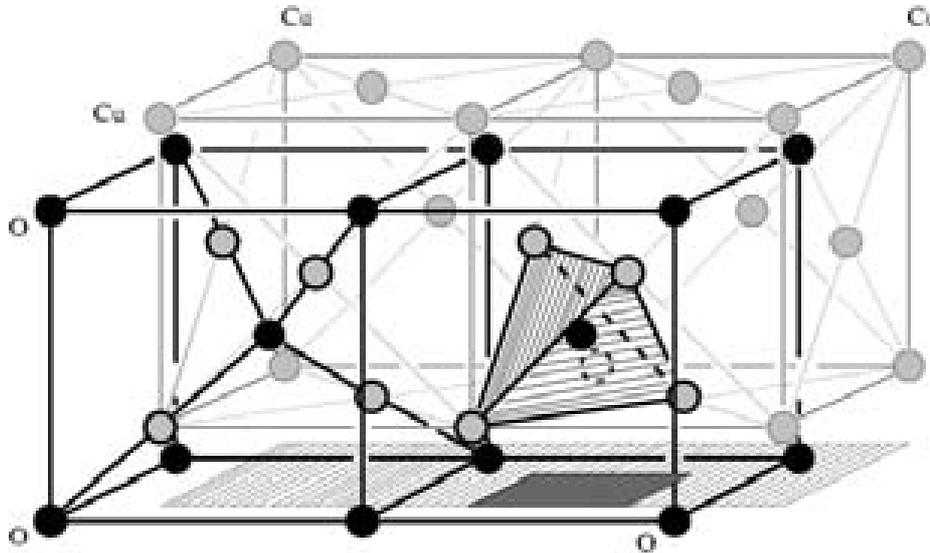


Abbildung 2.1: Kristallstruktur von Cu_2O : Jedes Sauerstoffatom sitzt im Zentrum eines mit Kupferatomen besetzten Tetraeders und das Gitter besitzt Inversionssymmetrie [16].

2.2 Phononen

Da die Einheitszelle zwei Formeleinheiten, also $N = 6$ Atome enthält, existieren in Cu_2O neben 3 akustischen auch $3 \cdot (N - 1) = 15$ optische Phononenzweige. Am Γ -Punkt ($\vec{k} = 0$) reduziert sich deren Anzahl auf Grund von Entartung allerdings auf acht. In Tabelle 2.1 sind die optischen Phononmoden von Cu_2O am Γ -Punkt zusammengestellt [19, 20, 21, 22]. Vor allem bei den höheren Phononenergien variieren die Literaturangaben erheblich. Der Hauptgrund hierfür ist wohl in der unterschiedlichen Herkunft und Qualität der Proben zu suchen.

Ebenfalls in Tabelle 2.1 aufgeführt sind die möglichen experimentellen Nachweismethoden. Mit inelastischer Neutronenstreuung lassen sich prinzipiell alle optischen Phononmoden nachweisen. Insbesondere lässt sich mit dieser Technik auch die Dispersion der Zweige im gesamten \vec{k} -Raum vermessen [23]. Eine weitere experimentelle Nachweismethode für optische Phononen ist die so genannte Raman-Spektroskopie: hierbei handelt es sich² um inelastische Streuung von Licht an optischen Phononen. In einem idealen Cu_2O -Kristall ist lediglich das optische Phonon Γ_{25}^+ Raman-aktiv[21]. Ein realer Cu_2O -Kristall enthält allerdings *immer* Störstellen, hauptsächlich in Form von Cu-Fehlstellen und O-Fehlstellen. Die Cu-Fehlstellen fungieren in Cu_2O als Akzeptorzustände [24]: je nach Quelle findet man in der Literatur

²auf eine eingehendere Beschreibung soll hier verzichtet werden

Symmetrie	E/meV	Nachweis
Γ_{25}^-	11.0 ± 0.5	(R),(L),N
Γ_{12}^-	13.4 ± 0.5	(R),L,N
$\Gamma_{15}^{-(1)}(\text{TO})$	18.6 ± 0.5	(R),(L),IR,N
$\Gamma_{15}^{-(1)}(\text{LO})$	18.8 ± 0.5	(R),(L),N
Γ_2^-	42 ± 1	(R),(L),N
Γ_{25}^+	64 ± 2	R,N
$\Gamma_{15}^{-(2)}(\text{TO})$	77 ± 5	(R),L,N,IR
$\Gamma_{15}^{-(2)}(\text{LO})$	80 ± 5	(R),L,N

Tabelle 2.1: Optische Phononen in Cu_2O am Γ -Punkt bei $T \approx 10\text{K}$ [19, 20, 21, 22]. In der rechten Spalte sind die verschiedenen experimentellen Nachweismethoden aufgeführt. Dabei bedeuten: R=Raman-aktiv, L=exzitonische Lumineszenz (Phononreplica), IR=infrarotaktiv, N=inelastische Neutronenstreuung. Eingeklammerte Buchstaben weisen auf eine schwache Intensität des entsprechenden Signals hin. Die hochgestellten Indizes ⁽¹⁾ und ⁽²⁾ dienen der Unterscheidung von Phononmoden gleicher Symmetrie.

Akzeptordichten im Bereich $N_A = 10^{14} - 10^{18}/\text{cm}^3$ [25, 26, 27, 28]. Die O-Fehlstellen wirken hingegen als Donatorzustände mit einer Dichte $N_D < N_A$ da Cu_2O intrinsisch p-leitend ist. Wegen dieser Abweichung von der idealen Kristallstruktur und der einhergehenden ‘‘Aufweichung’’ der Auswahlregeln, sind auch alle anderen optischen Phononen am Zonenzentrum schwach Raman-aktiv [21].

In Cu_2O gibt es zwei infrarotaktive transversale Fundamentalmoden: $\Gamma_{15}^{-(1)}(\text{TO})$ und $\Gamma_{15}^{-(2)}(\text{TO})$ [29]. Daher lässt sich in Reflexionsspektroskopie die Ausbildung zweier so genannter Reststrahlbanden beobachten, deren Breite gerade der Aufspaltung zwischen der entsprechenden longitudinalen (LO) und transversalen (TO) Mode entspricht. Auch die Existenz dieser Reststrahlbanden impliziert, dass die Bindungen in Cu_2O ionische Anteile haben müssen, da nur so ein schwingungsbegleitendes Dipolmoment entstehen kann, das die Kopplung der transversalen optischen Phononen ans elektromagnetische Feld überhaupt erst ermöglicht.

In Abbildung 2.2 sind Reflexionsspektren aus [20] im Bereich der beiden Reststrahlbanden für verschiedene Temperaturen dargestellt. In der harmonischen Näherung gibt es keine Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Gitterschwingungsmoden des Kristalls. In dieser Näherung kann ein erzeugtes Phonon nicht in andere, niederenergetischere Phononen zerfallen und das Reflexionsvermögen müsste im Bereich der Reststrahlbanden auf 100% ansteigen. Tatsächlich enthält ein reales Kristallpotential aber immer Anharmonizitäten und das Reflexionsvermögen liegt auch innerhalb der Reststrahlbanden unterhalb von 100%. Die bei zunehmender Temperatur beobachtete Rotverschiebung der phononischen Eigenfrequenzen, folgt in

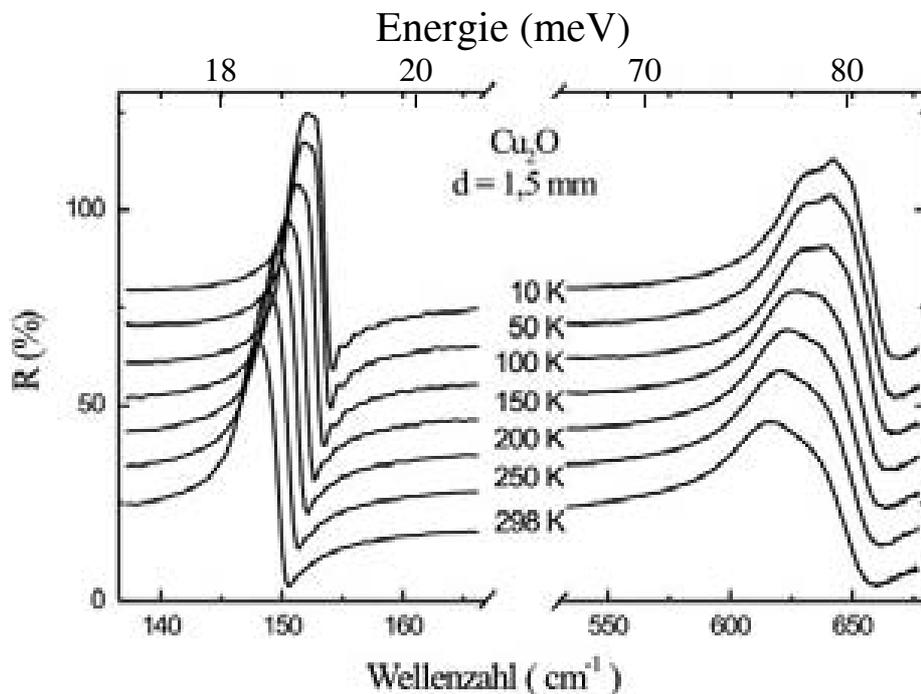


Abbildung 2.2: Reflexionsvermögen einer 1.5mm dicken Cu_2O Probe bei verschiedenen Temperaturen, übernommen aus [20]. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Spektren um ein Vielfaches von 10% additiv nach oben verschoben.

Cu_2O näherungsweise dem Zusammenhang

$$\omega(T) = \omega(T = 0) - C_1 T - C_2 T^2. \quad (2.1)$$

Dabei beschreibt der lineare Term den Einfluss der Volumenausdehnung, der zweite Term berücksichtigt Anharmonizitäten, die zu Phonon-Phonon Wechselwirkungen führen [30]. Auch für alle anderen optischen Phononen am Zonenzentrum wird in Cu_2O mit zunehmender Temperatur eine Rotverschiebung beobachtet, die sich mit Gleichung 2.1 annähern lässt [21, 31].

2.3 Exzitonen

2.3.1 Elektronen in Festkörpern

Die Wellenfunktion eines Elektrons im periodischen Potential eines kristallinen Festkörpers lässt sich nach dem Bloch'schen Theorem als Produkt einer ebenen Welle

und einer gitterperiodischen Funktion $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ ausdrücken:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}}. \quad (2.2)$$

Für kleine \vec{k} , also in der Umgebung des Γ -Punktes, kann man die Impulsabhängigkeit der $u_{\vec{k}}$ vernachlässigen und durch ihren Wert bei $\vec{k} = 0$ annähern. In dieser Approximation lässt sich das Elektron nun wieder als (quasi) freies Teilchen betrachten und der Einfluss des gitterperiodischen Potentials geht lediglich durch die Modulation der Wellenfunktion mit $u_0(\vec{r})$ ein. Für die Dispersion des Elektrons, also den Zusammenhang $E(\vec{k})$ zwischen Energie und Quasiimpuls, bedeutet dies, dass sie in der Nähe des Γ -Punktes parabolisch angenähert werden kann

$$E(\vec{k}) = \hbar^2 k^2 / (2m_e^*) \quad \text{mit} \quad m_e^* = \hbar^2 / \left(\frac{d^2 E(k)}{dk^2} \right) = \text{konst.} \quad (2.3)$$

Hierbei ist m_e^* die so genannte effektive Masse, die sich im Allgemeinen von der Masse m_0 des freien Elektrons unterscheidet.

Die Entstehung von Energiebändern kann man sich vereinfacht in der Näherung des “fast freien Elektrons” vorstellen [32]. Dabei geht man von einem freien Elektron mit parabolischer Dispersion aus und schaltet in einem Gedankenexperiment ein schwaches periodisches Potential der Art $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$ ein, wobei $|\vec{R}| = a$ die Gitterkonstante ist. Ist der Betrag des Wellenvektors \vec{k} ein ganzzahliges Vielfaches von π/a findet man jeweils zwei Linearkombinationen ebener Wellen, die zwei unterschiedliche stehende Wellen ergeben. Eine der beiden Lösungen entspricht dabei einer erhöhten Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei den positiven Rumpfatomen und führt zu einer Absenkung der Energie. Die andere Lösung beschreibt eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Gitteratomen was eine Erhöhung der Energie impliziert. Der Einfluss des gitterperiodischen Potentials lässt sich also berücksichtigen, indem man die $E(\vec{k})$ -Parabel des freien Elektrons bei $|\vec{k}| = n \cdot \pi/a$ (mit $n \in \mathbb{N}$) “aufschneidet”. Weiterhin kann wegen $E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{G})$, wobei \vec{G} ein reziproker Gittervektor mit $|\vec{G}| = 2\pi n/a$ ist, die Darstellung auf die erste Brillouinzone ($-\pi/a < |\vec{k}| < \pi/a$) reduziert werden. Somit bilden Elektronen in Festkörpern Energiebänder, die in der Nähe des Γ -Punktes durch parabolische Dispersionen $E_i(k) = \hbar^2 k^2 / (2m_{e,i}^*)$ gekennzeichnet sind.

Von einem Halbleiter oder Isolator spricht man, wenn für $T \rightarrow 0$ nur vollständig besetzte oder vollständig unbesetzte Bänder existieren. Dies bedeutet, dass die Fermienergie E_F innerhalb der so genannten Bandlücke zwischen dem energetisch höchstgelegenen, noch besetzten (Valenz-)Band und dem niederenergetischsten, noch nicht besetzten (Leitungs-)Band liegt. Ein *direkter* Halbleiter liegt vor, wenn sich globales Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum an der gleichen Stelle im \vec{k} -Raum befinden, wie es im Falle von Cu_2O bei $\vec{k} = 0$ der Fall ist. Von einem Isolator spricht man in der Regel, wenn die Größe der Bandlücke E_g ca. 4eV übersteigt.

Regt man ein Elektron vom Valenzband ins Leitungsband an, so hinterlässt es im Valenzband ein so genanntes Loch, das als Quasiteilchen mit entgegengesetztem Impuls und Spin, der Ladung $+e$ und der effektiven Masse m_h^* aufgefasst werden kann.

2.3.2 Wannier-Exzitonen: die gelbe np -Serie

Elektron und Loch können auf Grund der Coulomb-Wechselwirkung einen gebundenen Zustand bilden. Geht man vom Zweiteilchenbild ins Einteilchenbild über, kann man diesen Zustand wiederum als Quasiteilchen auffassen, das *Exziton* genannt wird. Bei der Herleitung der exzitonischen Wellenfunktion wird zunächst analog zu Abschnitt 2.3.1 vorgegangen: unter der Voraussetzung, dass Elektron- und Lochwellenfunktion über viele Elementarzellen mitteln³, werden ihre gitterperiodischen Anteile $u_k^i(\vec{r}_i)$ durch $u_0^i(\vec{r}_i)$ angenähert. Dies führt zu einem wasserstoffähnlichen Problem und man erhält durch Separation in Relativkoordinaten ($\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_h$) und Schwerpunktskoordinaten ($\vec{R} = (\vec{r}_e m_e^* + \vec{r}_h m_h^*) / (m_e^* + m_h^*)$ bzw. $\vec{K} = \vec{k}_e + \vec{k}_h$) exzitonische Wellenfunktionen der Form

$$\Phi_{\vec{K},n,\ell,m}(\vec{R}, \vec{r}_e, \vec{r}_h) \propto e^{i\vec{K}\vec{R}} u_0^C(\vec{r}_e) u_0^V(\vec{r}_h) \psi_{n,\ell,m}(\vec{r}) \quad (2.4)$$

wobei u_0^C und u_0^V die gitterperiodischen Anteile der Blochfunktionen von Elektron und Loch im Leitungsband (C) bzw. Valenzband (V) für $\vec{k} = 0$ sind. Die exzitonischen Envelope-Funktionen $\psi_{n,\ell,m}(\vec{r})$ sind in der hier vorgenommenen Näherung identisch⁴ mit den Envelope-Funktionen des H-Atoms. Man erhält eine Serie von unendlich vielen gebundenen Zuständen mit den Energieeigenwerten:

$$E_n = E_g - \text{Ry}^* / n^2 + \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2M} \quad (2.5)$$

$$\text{mit } \text{Ry}^* = \frac{\hbar^2}{2\mu a_B^2} = 13.6\text{eV} \frac{\mu}{\varepsilon^2} \quad (2.6)$$

$$\text{und } a_B = \frac{\varepsilon \hbar^2}{\mu e^2} \quad (2.7)$$

Hierbei sind

μ : reduzierte Elektron-Loch-Masse ($\mu^{-1} = m_e^{*-1} + m_h^{*-1}$),

M : Gesamtmasse des Exzitons ($M = m_e^* + m_h^*$),

E_g : Bandlücke

ε : Dielektrizitätskonstante.

Zur Beschreibung der Exzitonen wurde die Terminologie aus Atomphysik und

³dies entspricht der Wannier-Näherung

⁴abgesehen vom Absolutwert des Bohrradius

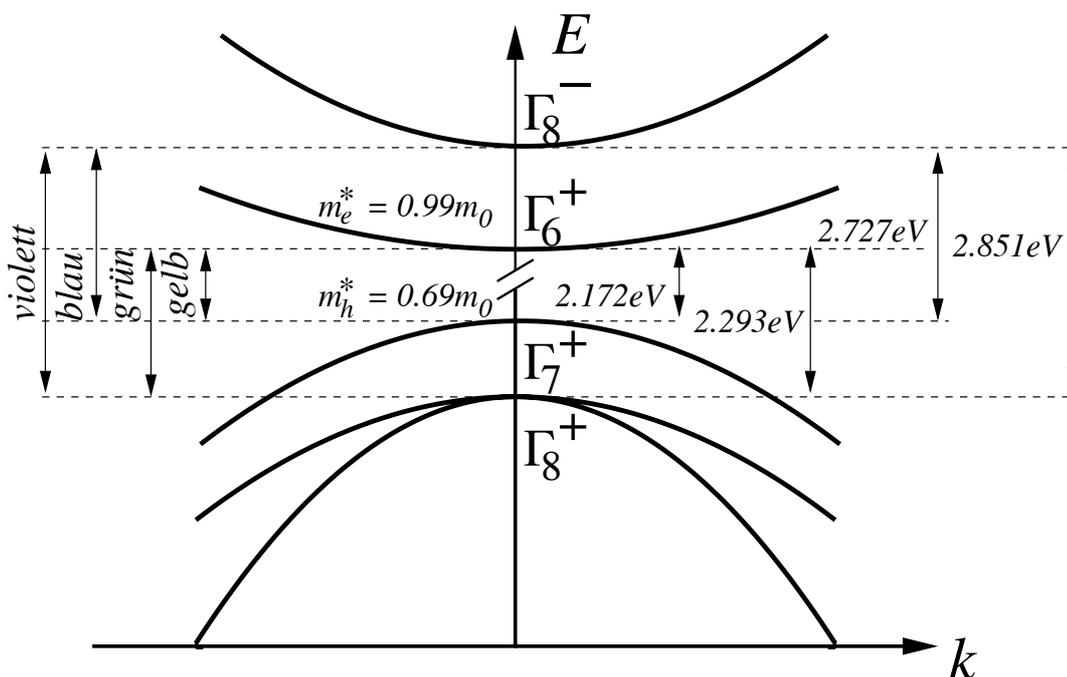


Abbildung 2.3: Bandstruktur von Cu_2O am Γ -Punkt bei einer Temperatur von 6K. Die verschiedenen Exzitonenserien werden nach dem Spektralbereich benannt in dem sie auftreten. Ebenfalls angegeben sind in Einheiten der freien Elektronenmasse m_0 die effektiven Elektronen- bzw. Lochmassen [33] der beiden Bänder, die die gelbe Exzitonenserie bilden.

Quantenmechanik weitestgehend übernommen: so wird Ry^* exzitonischer Rydberg genannt und a_B ist der exzitonische Bohrradius. Zu einer gegebenen Hauptquantenzahl $n = 1, 2, 3, \dots$ existieren jeweils n mögliche Drehimpulsquantenzahlen $\ell = 0, 1, 2, \dots, n - 1$, die analog zu den Atomorbitalen als s,p,d... Zustände bezeichnet werden. Ein Unterschied besteht jedoch in der Wahl des Energienullpunktes: während er beim H-Atom an der Ionisationsgrenze gewählt wurde, bezieht man sich bei Exzitonen auf den Grundzustand des Kristalls in dem keine Elektronen bzw. Löcher angeregt sind. Demnach liegen die Exzitonenergien knapp unterhalb der Bandlückenenergie E_g .

Abbildung 2.3 zeigt die Bandstruktur von Cu_2O am Γ -Punkt: das höchstgelegene Valenzband und das tiefstgelegene Leitungsband bilden die so genannte *gelbe* Exzitonenserie. Wie der überwiegende Teil der Publikationen über Cu_2O beschäftigt sich auch die vorliegende Arbeit mit der gelben Exzitonenserie. Die Exzitonen der gelben Serie⁵ sind für $n \geq 2$ reine Wannier-Exzitonen. Da Leitungs- und Valenzband die gleiche Parität besitzen (+), die Parität des Dipoloperators $\vec{d} = e \cdot \vec{r}$ aber nega-

⁵im Folgenden kann, sofern nicht ausdrücklich darauf hingewiesen wird, *immer* davon ausgegangen werden, dass von Exzitonen der gelben Serie die Rede ist

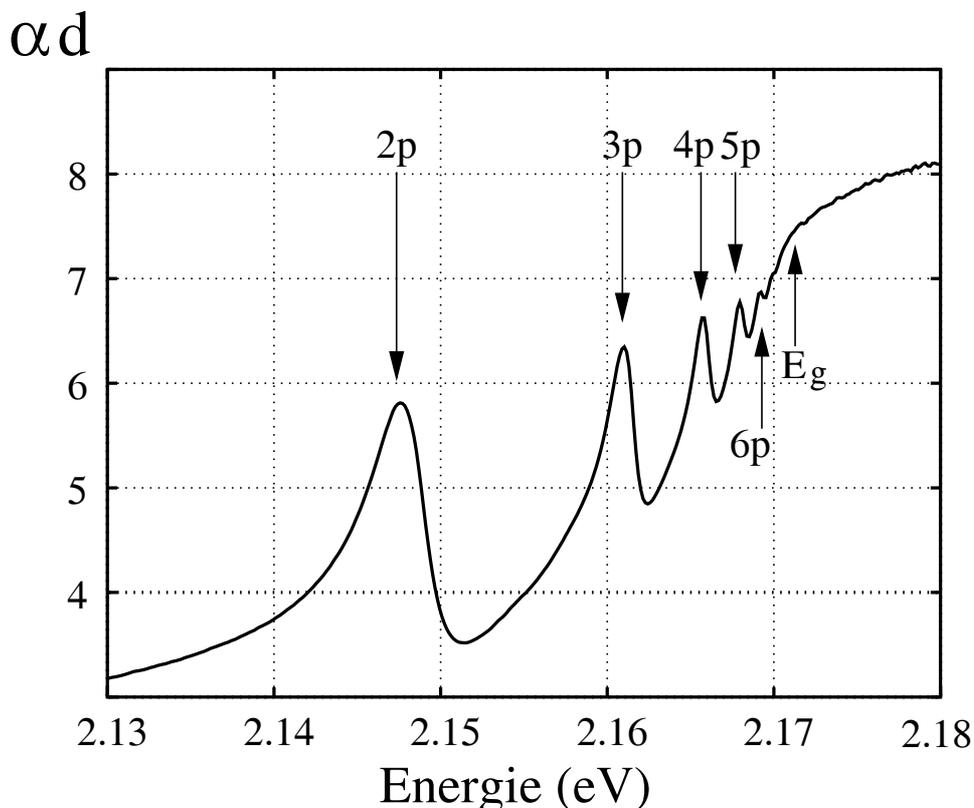


Abbildung 2.4: Absorptionsspektrum einer $210\mu\text{m}$ dicken Cu_2O -Probe (Probe W1.4, siehe Tabelle 2.2) bei $T=10\text{K}$. Dargestellt ist die (einheitenlose) optische Dichte αd im Bereich der gelben np -Exzitonen. Mit herkömmlichen Lichtquellen und Detektionseinheiten, wie sie im Labor für lineare Spektroskopie zur Verfügung stehen, sollte die Probendicke maximal einige $100\mu\text{m}$ betragen, da die np -Linien sonst nicht mehr vom “Rauschen” zu trennen sind.

tiv ist, sind direkte Interbandübergänge dipolverboten. Die Parität eines Exzitons hingegen ergibt sich nach Gleichung 2.4 als Produkt der Paritäten von Valenzband (+), Leitungsband (+) und der Parität der Envelopefunktion $((-1)^\ell$ [34]), also auch insgesamt zu $(-1)^\ell$. Aus Gründen der Drehimpulserhaltung gilt für Dipolübergänge weiterhin die Auswahlregel $\Delta\ell = \pm 1$, weshalb in Dipolnäherung lediglich die direkte Erzeugung von p-Exzitonen erlaubt ist. Gruppentheoretische Betrachtungen ergeben schließlich, dass nur eine Untermenge aller p-Exzitonen, nämlich die mit Symmetrie Γ_4^- , dipolerlaubt sind und tatsächlich im Ein-Photonen-Absorptionsspektrum auftreten [35].

In Abbildung 2.4 ist das Absorptionsspektrum von Cu_2O im Bereich der gelben np Exzitonen zu sehen. Mit hochauflösender Spektroskopie, z.B. unter Verwendung von “Lock-in” Technik, lassen sich die Exzitonen bis ca. $n = 12$ spektral auflösen

[22]. Die np -Exzitonen in Cu_2O bilden eine nahezu perfekte Wasserstoffserie, d.h. sie erfüllen Gleichung 2.5 außergewöhnlich gut. Für die in dieser Arbeit verwendeten, natürlich gewachsenen Proben ergibt sich eine Rydbergenergie von $\text{Ry}^* \approx 94\text{meV}$. Möchte man zur Bestimmung des exzitonischen Bohrradius Gleichung 2.7 heranziehen, ergibt sich dabei eine Schwierigkeit: es ist nicht eindeutig ersichtlich welcher Wert für die Dielektrizitätskonstante ε verwendet werden muss, da $\varepsilon(\omega)$ eine Funktion der Frequenz ist. Im Grenzfall, dass die exzitonische Bindungsenergie klein im Vergleich zu den optischen Phononenergien ist, kann laut [32] die statische Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_S = \varepsilon(\omega = 0)$ verwendet werden. Übersteigt die Bindungsenergie die optischen Phononenergien, kann der nahezu konstante Wert der dielektrischen Funktion oberhalb der optischen Phononenergien verwendet werden, die so genannte Background- oder Hintergrunddielektrizitätskonstante ε_B . Im vorliegenden Fall ist aber keine der beiden Grenzbedingungen erfüllt: die verschiedenen Spezies der optischen Phononen decken laut Tabelle 2.1 den Energiebereich von ca. 10-80meV ab. Die Bindungsenergie z.B. des 2p-Exzitons beträgt $\approx 23.5\text{meV}$ und liegt damit mitten in diesem Intervall. Aus diesem Grunde ist es praktikabler den Bohrradius der p-Exzitonen unter Verwendung der experimentellen Werte für Ry^* und μ über Gleichung 2.6 zu bestimmen. Für $\text{Ry}^* = 94\text{meV}$ und $\mu \approx 0.407m_0$ [33] erhält man auf diesem Wege $a_{B,np} \approx 1.1\text{nm}$.

Als Maß für die tatsächliche "Ausdehnung" eines Exzitons bietet sich entweder das Maximum der Wahrscheinlichkeitsdichte $W(r)dr$ bei $r = \hat{r}$ oder der Erwartungswert $\langle r \rangle$ für den Abstand zwischen Elektron und Loch an. Bei gegebenem Bohrradius a_B , ergeben sich für einen Zustand mit der Hauptquantenzahl n und der Drehimpulsquantenzahl ℓ die Werte [36]:

$$W(r)dr = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} |\psi_{n,\ell,m}(r, \theta, \phi)|^2 r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi = \max. \Rightarrow \hat{r} = n^2 a_B \quad (2.8)$$

$$\langle r \rangle = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{r=0}^{\infty} \psi_{n,\ell,m}^*(r, \theta, \phi) r \psi_{n,\ell,m}(r, \theta, \phi) r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi = \frac{a_B}{2} (3n^2 - \ell(\ell + 1)).$$

Die Linienform der np Resonanzen lässt sich nach Toyozawa [37] durch eine asymmetrische Lorentzkurve beschreiben:

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 \frac{\Gamma + 2A(\omega - \omega_0)}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2} \quad (2.9)$$

Hierbei sind Γ : Dämpfung, ω_0 : Resonanzfrequenz, A : Asymmetrieparameter und α_0 : Maß für die Oszillatorstärke. Die Asymmetrie wird laut [37] durch zwei Effekte verursacht: 1) durch die Kopplung "benachbarter" np Zustände untereinander;

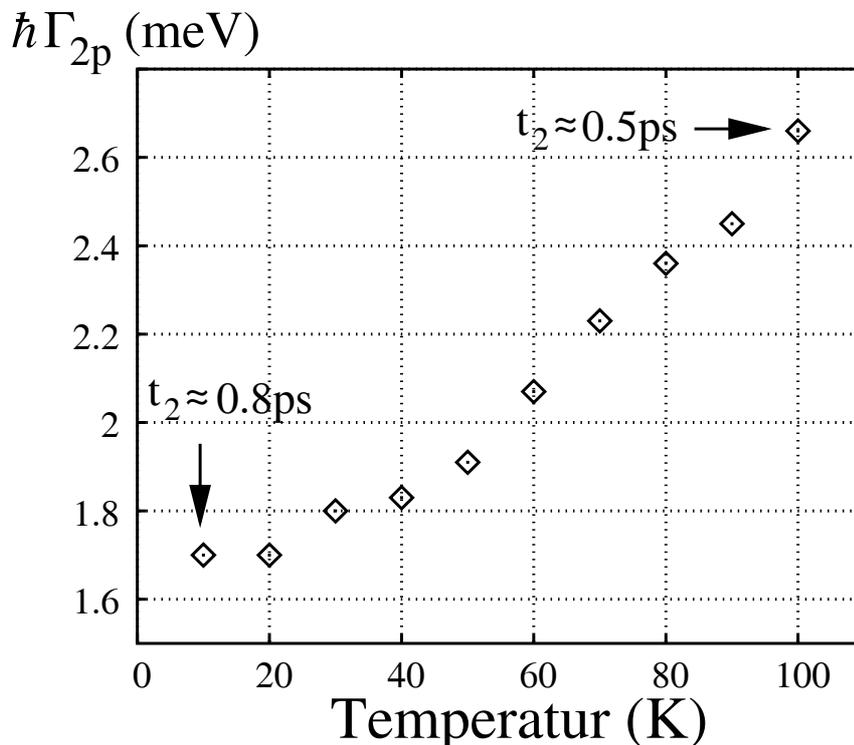


Abbildung 2.5: Aus “Fits” der Absorptionsspektren an Gleichung 2.9 ermittelte temperaturabhängige Linienbreite des 2p-Exzitons (Probe W1.4). Für $T=10\text{K}$ und $T=100\text{K}$ sind zusätzlich die resultierenden Phasenrelaxationszeiten t_2 angegeben.

2) durch die Kopplung der Resonanzen an das phononenassistierte Absorptionskontinuum des 1s Exzitons, das im nächsten Abschnitt gesondert behandelt wird.

Die Dämpfung $\Gamma = 2/t_2$ ist umgekehrt proportional zur Phasenrelaxationszeit t_2 , also der Zeit, in der die Polarisation der Exzitonen durch Streuprozesse die Phase zum erzeugenden Feld verliert. Bei der Herleitung der Linienform der intraexzitonschen $1s \rightarrow 2p$ Übergänge in Abschnitt 6.3 wird diese homogene Verbreiterung des 2p Zustandes eine wichtige Rolle spielen. In Abbildung 2.5 ist die temperaturabhängige (homogene) Linienbreite des 2p-Zustandes aufgetragen, die durch Linienformanpassungen (“Fits”) an Gleichung 2.9 aus den Absorptionsspektren von Probe W1.4 gewonnen wurde. Das Verbreitern der Resonanz, also die Abnahme der Phasenrelaxationszeit mit steigender Temperatur, kann durch zunehmende Exziton-Phonon-Streuung erklärt werden.

Wie aus Zwei-Photonen-Absorptionsmessungen bekannt ist [38], bilden auch die s- und d-Exzitonen für $n \geq 2$ eine wasserstoffähnliche Serie. Der 1s-Zustand lässt sich energetisch in keine der drei (s,p,d) Serien einordnen und wird Gegenstand des nächsten Abschnitts sein.

2.3.3 Das gelbe 1s-Exziton

Ist die räumliche Ausdehnung eines Exzitons so klein, dass sie vergleichbar zur Gitterkonstanten wird, sind die Näherungen, die zur Herleitung von Gleichung 2.4 führten, nicht mehr uneingeschränkt gültig. Die Ausdehnung der Wellenfunktion im \vec{k} -Raum ist in diesem Fall so groß, dass die gitterperiodischen Anteile $u_{\vec{k}}^i(\vec{r}_i)$ nicht mehr durch ihre Werte bei $\vec{k} = 0$ angenähert werden dürfen. Durch die stärkere Lokalisierung im Umkreis weniger Atome lässt sich der Einfluss des Kristallpotentials nicht mehr, wie in Gleichung 2.7, durch eine einfache Hintergrund-Dielektrizitätskonstante beschreiben. Die Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch wird deshalb reduziert und damit die Bindungsenergie des Exzitons erhöht. Im Grenzfall, in dem das Exziton als angeregter Zustand einer einzigen Elementarzelle aufgefasst werden kann, spricht man von Frenkel-Exzitonen⁶.

Der Bohrradius des 1s-Exzitons in Cu_2O liegt mit $a_{\text{B},1\text{s}} \approx 5.3\text{\AA}$ [9] nur knapp über der Gitterkonstanten $a_l \approx 4.27\text{\AA}$ [17]. Hieraus lässt sich wegen $(4/3)\pi a_{\text{B},1\text{s}}^3/a_l^3 \approx 8$ abschätzen, dass die 1s-Wellenfunktion über eine Größenordnung von 10 Elementarzellen mittelt. Damit ist das 1s-Exziton zwar kein reines Frenkel-Exziton, es besitzt aber zumindest Frenkel-Charakter, sodass die Abweichungen von reinen Wannier-Zuständen bereits markant sind. Die Auswirkungen dieser “central cell corrections”, die der kleinen räumlichen Ausdehnung der Wellenfunktion Rechnung tragen, werden für das 1s-Exziton in Cu_2O in [9] zusammengefasst.

Die extrem kurzreichweitige Elektron-Loch-Austauschwechselwirkung führt im 1s-Zustand zu einer teilweisen Aufhebung der Spinentartung. Das 1s-Niveau spaltet in das dreifach entartete 1s-Orthoexziton (Spintriplett: $J=1$, $E_B \approx 139\text{meV}$) und das 12meV tiefer gelegene 1s-Paraexziton (Spinsingulett: $J=0$, $E_B \approx 151\text{meV}$) auf [19]. Tatsächlich handelt es sich bei 1s-Ortho- und 1s-Paraexziton nicht um Triplet- und Singulettzustände im herkömmlichen Sinne, wie z.B. im Positronium. Zwar wird das Leitungsband der gelben Serie von Cu-4s Orbitalen gebildet und die Leitungselektronen sind demnach “reine” Spinzustände. Das zugehörige Valenzband entsteht jedoch aus Cu-3d Orbitalen, d.h. die Löcher haben bereits einen nicht verschwindenden Bahndrehimpuls. Aus diesem Grunde sind Ortho- und Paraexziton eigentlich Triplet- und Singulett des Gesamtdrehimpulses J . Da dieser Umstand aber im weiteren Verlauf dieser Arbeit unerheblich ist, wird weiterhin, wie auch im Großteil der Literatur, der Terminus “Spin” verwendet werden.

Die Bindungsenergie des 1s-Zustands ist aus den bereits genannten Gründen um ca. 50% größer als die Rydbergenergie(n) der Serie(n)⁷ mit $n \geq 2$. Eine weitere Modifikation tritt in der effektiven Masse des 1s-Zustands auf. Durch die größere Ausdeh-

⁶Reine Frenkel-Exzitonen treten in Isolatoren, wie z.B. NaCl auf

⁷Im Rahmen dieser Arbeit werden nur der 1s-Zustand und die np -Serie von Belang sein

nung im Impulsraum kommen Nichtparabolizitäten von Valenz- und Leitungsband zum Tragen. Weil die Bänder in diesem Bereich bereits abflachen, wirkt sich dies in einer Vergrößerung der effektiven Elektron- und Lochmassen aus, wodurch auch die effektive Masse der 1s-Exzitonen zunimmt. Der in der Literatur am häufigsten verwendete Wert beträgt $m_{1s} = 2.7m_0$ [39], wobei m_0 die Masse des freien Elektrons ist. Für die Exzitonen der np -Serie als reine Wannier-Exzitonen ergibt sich die effektive Masse direkt aus der Summe von effektiver Elektron- und Lochmasse zu $m_{np} = 1.68m_0$.

Da die Parität der 1s-Exzitonen am Γ -Punkt wegen $\ell = 0$ positiv ist, sind sowohl ihre direkte optische Erzeugung (Absorption) als auch die direkte strahlende Rekombination (Lumineszenz) in Dipolnäherung verboten. Für das 1s-Paraexziton (im Folgenden auch mit X_p abgekürzt) lässt sich diese Aussage wegen $J = 0$ auch auf alle höheren Ordnungen der Störungstheorie ausdehnen. Deshalb ist für den X_p -Zustand auch kein Polaritoneffekt zu erwarten: wegen verschwindender Kopplung können sich die "Lichtgerade" $\omega = c \cdot k$ und die X_p -Dispersion ohne die Entstehung von zwei Polaritonzweigen schneiden.

Das 1s-Orthoexziton (im Folgenden auch mit X_O abgekürzt) ist dagegen in Quadrupolnäherung optisch erlaubt. Dies äußert sich in Lumineszenz- und Absorptionsmessungen durch eine schmale lorentzförmige Linie, deren Intensität auf Grund des kleinen Quadrupolmatrixelements verhältnismäßig schwach ist. Dementsprechend schwach ausgeprägt ist auch der Polaritoneffekt, wurde aber z.B. in [40] beobachtet.

Unter der Einbeziehung eines optischen Phonons negativer Parität können für beide 1s-Spezies weitere schwach dipolerlaubte Prozesse der Form

$$\begin{array}{ll} \text{(a) Stokes} & \text{(b) Anti-Stokes} \\ \text{Absorption : } \gamma \rightarrow X + \Gamma, & \gamma + \Gamma \rightarrow X \end{array} \quad (2.10)$$

$$\text{Lumineszenz : } X \rightarrow \gamma + \Gamma, \quad X + \Gamma \rightarrow \gamma \quad (2.11)$$

auftreten, wobei γ ein Photon und Γ ein Phonon symbolisieren. Ein Prozess in dem ein Phonon erzeugt wird, heißt Stokes-Prozess, der umgekehrte Fall bei dem ein Phonon vernichtet wird heißt Anti-Stokes-Prozess.

Da die bei weitem stärkste Kopplung zwischen 1s-Orthoexziton und Γ_{12}^- LO-Phonon besteht⁸, dominieren die entsprechenden Prozesse (Gleichung 2.10) auch das Spektrum der linearen Absorption im Bereich des 1s-Zustandes (Abbildung 2.6). Bei tiefen Temperaturen setzt eine LO-Phononenergie über der Exzitonresonanz die phononenassistierte Absorption ins 1s-Orthoexziton nach Gleichung 2.10(a) ein. Da die optische Phononenergie in der Umgebung des Γ -Punktes in sehr guter Näherung konstant ist, spiegelt die phononenassistierte Absorption direkt die "wurzelförmige"

⁸im Allgemeinen ist die Kopplung der Exzitonen an die LO-Moden stärker als an die TO-Moden

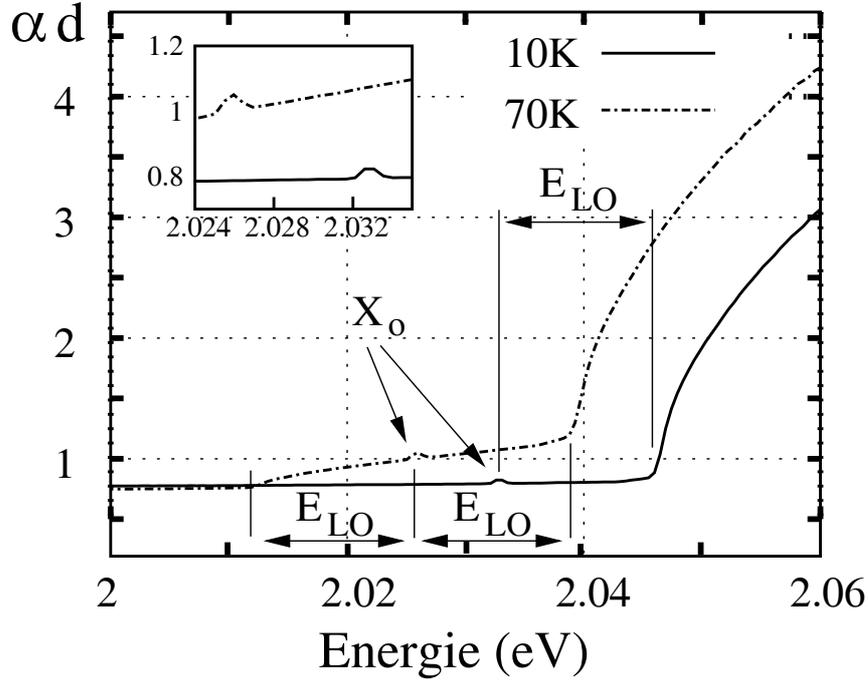


Abbildung 2.6: Optische Dichte $\alpha \cdot d$ einer $d = 650\mu\text{m}$ dicken Cu_2O Probe im Bereich des 1s-Exzitons bei $T=10\text{K}$ und $T=70\text{K}$ (Probe W1.1, siehe Tabelle 2.2). Im “Inset” ist die Quadrupolabsorption des 1s-Orthoexzitons zu sehen, die wegen der begrenzten spektralen Auflösung allerdings stark verbreitert ist. Der konstante Untergrund ist durch Reflexionsverluste an der Probenoberfläche bedingt. Die Energie des am Absorptionsprozess beteiligten LO-Phonons Γ_{12}^- beträgt ca. 13.4meV.

Zustandsdichte⁹ $DOS_{X_O} \propto \sqrt{\hbar\omega - \hbar\omega_{X_O}}$ des 1s-Orthoexzitons wider.

Bei höheren Temperaturen (ab ca. 40K), also bei ausreichender Besetzung des optischen Phonons (Γ_{12}^-), wird auch der entsprechende Anti-Stokes-Prozess (Gleichung 2.10 (b)), bei dem ein Phonon absorbiert wird, möglich. Im Absorptionsspektrum bildet sich deshalb eine Phononenergie unterhalb der Exzitonresonanz eine zweite wurzelförmige Kante aus. Auch unter der Beteiligung anderer optischer Phononmoden können die analogen X_O -Absorptionsprozesse beobachtet werden, allerdings sind die entsprechenden Oszillatorstärken um mehr als eine Größenordnung kleiner [41] und deshalb in Abbildung 2.6 nicht erkennbar. Selbst von einer phononenassistierten X_P -Absorption (unter Beteiligung der Γ_{25}^- Mode) wird in der gleichen Publikation berichtet, gleichwohl mit einer verschwindend geringen Oszillatorstärke, die ca. 1500 mal kleiner als für den $X_O \pm \Gamma_{12}^-$ Prozess ist.

Die im “Inset” von Abbildung 2.6 dargestellte X_O -Quadrupolabsorption ist aufgrund

⁹ DOS =density of states

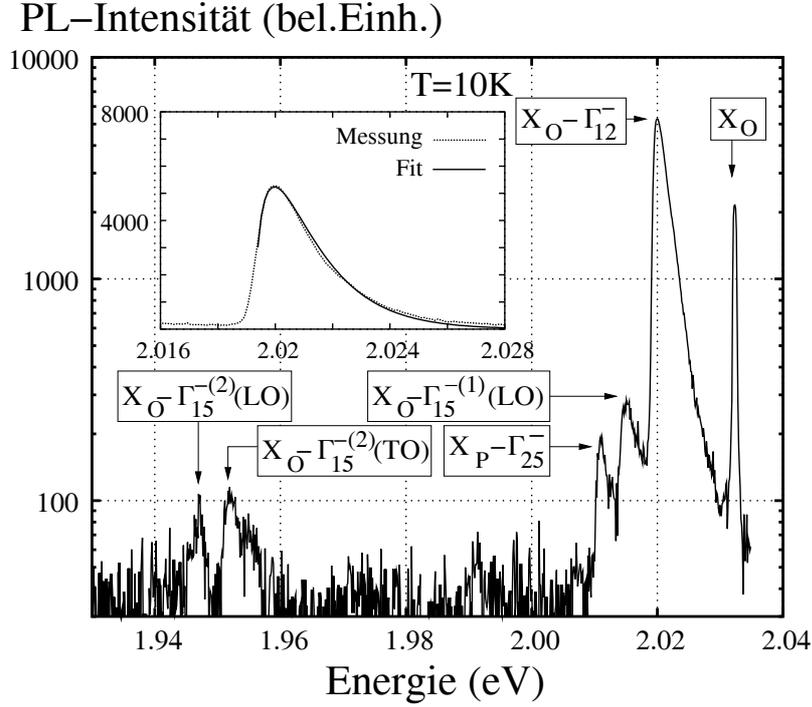


Abbildung 2.7: Übersicht der exzitonischen Lumineszenz von Probe W1.1 ($d = 650\mu\text{m}$, Tab. 2.2) bei einer nominellen Gittertemperatur von $T=10\text{K}$. Als Anregungsquelle diente ein Verdi-Laser ($E \approx 2.33\text{eV}$). Um auch die schwachen Phononrepliken erkennen zu können wurde eine logarithmische Darstellung gewählt. Im Inset ist (mit linearer Ordinate) ein “Fit” an die stärkste Phononreplik $X_O - \Gamma_{12}^-$ nach Gleichung 2.12 in Boltzmannnäherung dargestellt. Auf Grund der Probenerwärmung durch den anregenden Laser ergibt die Linienformanpassung eine etwas höhere Temperatur von $T=15\text{K}$.

der begrenzten Auflösung der verwendeten Detektion stark verbreitert. Unter Verwendung hochauflösender Spektroskopiertechniken wurden für das 1s-Orthoexziton in [42] Linienbreiten $\leq 1\mu\text{eV}$ ermittelt, was einer extrem langen Phasenrelaxationszeit von einigen ns entspricht. Des Weiteren offenbaren diese Experimente eine \vec{k} -abhängige X_O -Feinstruktur auf einer μeV Skala, die durch die Richtungsabhängigkeit der Elektron-Loch Austauschwechselwirkung erklärt wird.

Das Photolumineszenzspektrum von Cu_2O lässt sich analog zur eben diskutierten linearen Absorption verstehen. Außer der direkten X_O -Quadrupolrekombination, der so genannten Nullphononlinie, erscheinen weitere Phononrepliken des 1s-Orthoexzitons, entsprechend der Stärke der Kopplung an das jeweilige optische Phonon. Wegen der bereits angesprochenen flachen Dispersion der optischen Phononen am Γ -Punkt sind Intensität und Linienform einer optischen Phononreplik ein direktes Maß für die Population und die energetische Verteilung der Exzitonen. Die Lini-

enform einer solchen Phononseitenbande bei $\hbar\omega_0 = \hbar\omega_{1s} \pm \hbar\omega_{Phonon}$ ergibt sich als Produkt von Zustandsdichte und Verteilungsfunktion:

$$I_{PL}(\hbar\omega) \propto f_{1s}(\hbar\omega - \hbar\omega_0) \cdot \sqrt{\hbar\omega - \hbar\omega_0}. \quad (2.12)$$

Exzitonen besitzen einen ganzzahligen Spin, sind demnach Bosonen und somit ist ihre korrekte Verteilungsfunktion die Bose-Einstein-Statistik. Im Grenzfall niedriger Teilchendichte, d.h. wenn Wechselwirkungen zwischen den Exzitonen vernachlässigt werden können, lässt sich aber in sehr guter Näherung die Boltzmann-Statistik verwenden. Tatsächlich ist diese Näherung in der gesamten vorliegenden Arbeit gerechtfertigt, da ausschließlich mit cw-Laseranregung¹⁰ gearbeitet wurde. Selbst für die höchsten Anregungsdichten bei den Messungen der Photolumineszenz (Kap. 3) ergeben sich maximale 1s-Exzitonendichten von wenigen $10^{15}/\text{cm}^3$, im Anregungs-Abfrage Experiment (Kap. 7) liegen sie ca. eine Größenordnung darunter. Unter gepulster Hochanregung wurde z.B. in [10] auch eine Abnahme der Linienbreite in der zeitaufgelösten Lumineszenz der 1s-Phononseitenbanden beobachtet, die von den Autoren als Signatur einer Bose-Verteilung gedeutet wird.

Abbildung 2.7 zeigt ein Übersichtsspektrum der Photolumineszenz bei tiefen Temperaturen, es tragen also nur Phononreplika der Stokes-Prozesse zum Spektrum bei. Die Linienformanpassung im Inset nach Gleichung 2.12 unterstreicht dabei nochmals die Gültigkeit der Boltzmannnäherung unter den vorliegenden Anregungsbedingungen. Aufgrund der dipolverbotenen Bandlücke und der nur schwach dipolerlaubten phononenassistierten Rekombination ist die Lumineszenz von Cu_2O als äußerst intensitätsarm zu bezeichnen. Als hilfreiche Größe um diese allgemein gehaltene Aussage zu quantifizieren, kann dabei die externe Photolumineszenz-Quanteneffizienz dienen. Sie gibt das Verhältnis des pro Spektralbereich emittierten Lumineszenz-Photonenflusses zum absorbierten Photonenfluss des anregenden Lasers an und wurde für Cu_2O unter Anregung im phononenassistierten Absorptionskontinuum des 1s-Orthoexzitons bestimmt [43].

Integriert man spektral über alle Beiträge der exzitonischen Lumineszenz ergibt sich je nach Temperatur eine Quanteneffizienz zwischen 10^{-5} und maximal $1 \cdot 10^{-4}$. Für die Emission eines einzigen 1s-Lumineszenzphotons bedarf es also der Absorption einiger zehntausend Laserphotonen. Wie in Abbildung 2.7 zu sehen ist, existiert für das 1s-Paraexziton nur eine einzige, extrem schwache Phononreplik, deren Beitrag zur gesamten Photolumineszenz sich zu $I_{\text{para}}/I_{1s,\text{gesamt}} \leq 10^{-2}$ abschätzen lässt. Somit ergeben sich für das Paraexziton extrem kleine Quanteneffizienzen zwischen 10^{-7} und 10^{-6} .

In diesem kleinen Absolutwert liegt auch die Tatsache begründet, dass sich eine zeitaufgelöste Messung der phononenassistierten X_P -Lumineszenz als äußerst schwierig erweist. Weiterhin wirkt sich auch die spektrale Nähe der X_P -Lumineszenz

¹⁰cw = “continuous wave” = Dauerstrichanregung

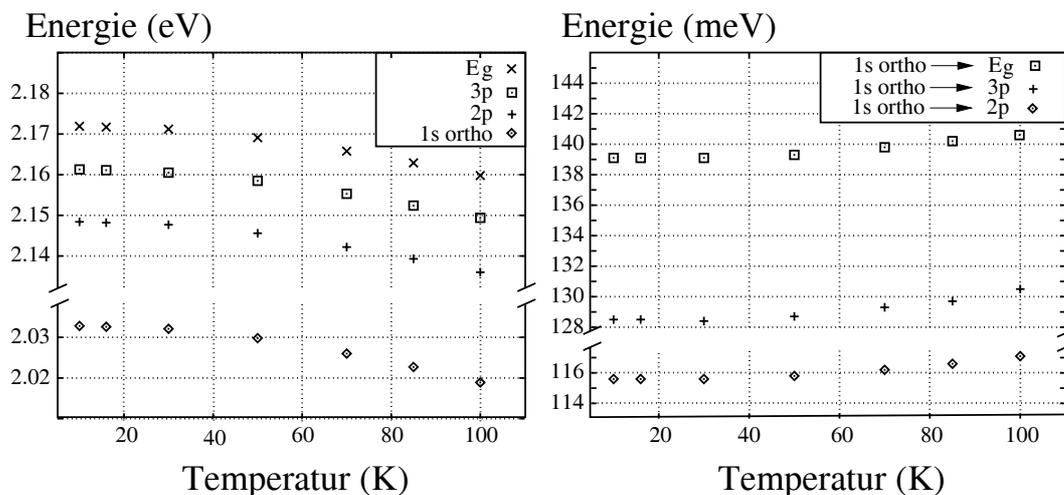


Abbildung 2.8: Links: Aus Spektren der linearen Absorption gewonnene temperaturabhängige Resonanzenergien der 1s-Ortho-, 2p- und 3p-Exzitonen und die temperaturabhängige Bandlücke E_g . **Rechts:** Nominelle Übergangsenergien für: 1s-Ortho \rightarrow 2p, 1s-Ortho \rightarrow 3p und die Ionisation des 1s-Orthoexzitons.

zur Γ_{15}^- Phononreplik des Orthoexzitons nachteilig aus, die eine Separation der beiden Beiträge, insbesondere bei höheren Temperaturen, erschwert. Möchte man zusätzlich noch Informationen über den thermodynamischen Zustand gewinnen, also die energetische Verteilung der Paraexzitonen aus der Linienform extrahieren, ist dieses Unterfangen annähernd unmöglich.

An dieser Stelle erweist sich das in den Kapiteln 6 und 7 vorgestellte Anregungs-Abfrage-Experiment zur Messung der intraexzitonischen 1s \rightarrow 2p Übergänge als Alternative für den Nachweis von 1s-Paraexzitonen in Cu_2O . Wie in Kapitel 6 gezeigt wird, ist diese Technik sensitiv für Population, Verteilung und Lebensdauer der Paraexzitonen.

2.3.4 Temperaturabhängigkeit der Exzitonresonanzen

Mit steigender Temperatur verschieben sich sowohl die np - als auch die 1s-Zustände zu kleineren Energien hin. Zumindest für reine Wannier-Exzitonen würde man erwarten, dass die temperaturabhängige Änderung von Bandlücke und Exzitonenergie parallel verläuft, die Bindungsenergie also konstant bleibt. Die temperaturabhängigen Resonanzenergien der np -Exzitonen wurden aus Spektren der linearen Absorption gewonnen, allerdings war dies nur für Probendicken von maximal wenigen $100\mu\text{m}$ möglich. Die temperaturabhängige energetische Lage des 1s-Orthoexzitons kann aus der Nullphononlinie der Photolumineszenz bestimmt werden, bei dickeren Proben

auch aus der linearen Absorption.

Zumindest für das 1s-Orthoexziton kann die Aussage getroffen werden, dass die Unterschiede zwischen verschiedenen Proben verschwindend klein sind: bei gegebener Temperatur bewegen sich die Schwankungen im Bereich $\pm 0.2\text{meV}$ und sind wohl eher mit der begrenzten spektralen Auflösung als mit tatsächlichen Probenunterschieden zu erklären. Für die np -Serie lassen sich die Resonanzenergien bei dicken Proben zwar nicht bestimmen, es ist aber mit ähnlich marginalen Unterschieden zu rechnen.

Auf der linken Seite von Abbildung 2.8 sind die temperaturabhängigen Resonanzenergien von 1s-Ortho-, 2p- und 3p-Zustand einschließlich der Bandlücke dargestellt. Für die in Kapitel 6 diskutierten intraexzitonischen $1s \rightarrow np$ Übergänge sind die Energiedifferenzen zwischen 1s- und np -Zuständen von entscheidender Bedeutung. Auf der rechten Seite von Abbildung 2.8 sind die berechneten, nominellen Übergangsenergien für 1s-Ortho \rightarrow 2p, 1s-Ortho \rightarrow 3p und den Kontinuumsübergang (Ionisation) 1s-Ortho $\rightarrow E_g$ zu sehen. Die Übergangsenergien nehmen mit steigender Temperatur minimal zu. Zwar ist die Bindungsenergie der np -Exzitonen in sehr guter Näherung konstant, steigt aber beim 1s-Orthoexziton im Temperaturbereich $10\text{K} \leq T \leq 100\text{K}$ um ca. 1.5meV an.

2.3.5 Exzitonendynamik in Cu_2O

Erzeugt man durch optische Anregung oberhalb der Bandkante freie Elektronen und Löcher, findet die Bildung von Exzitonen einschließlich der Relaxation in den 1s-Zustand auf einer sub-ps Skala statt [44]. Die anschließende Thermalisierung der 1s-Exzitonen, d.h. die Ausbildung einer energetischen Verteilung mit definierter Temperatur, ist innerhalb von ca. 100ps abgeschlossen [41].

1s-Ortho- und 1s-Para-Niveau sind über einen phononenassistierten Interkonversionsprozess miteinander gekoppelt, es findet also ein Teilchenaustausch zwischen den beiden Niveaus statt. Entsprechend ihrer Richtung im $E(k)$ -Diagramm werden die Konversionsprozesse in der Literatur auch als Up-Konversion (1s-Para \rightarrow 1s-Ortho, Übergangsrates $U(T)$) und Down-Konversion (1s-Ortho \rightarrow 1s-Para, Übergangsrates $D(T)$) bezeichnet. Zunächst wurde in [45] ein Mechanismus unter Beteiligung eines optischen und eines akustischen Phonons vorgeschlagen. Dieses Modell impliziert allerdings eine Temperaturabhängigkeit ($D(T) \propto T^{7/2}$), die experimentell [3] nicht bestätigt werden konnte. Die beobachtete $T^{3/2}$ -Abhängigkeit der Downkonversion lässt sich stattdessen gut mit einem Prozess in Einklang bringen, bei dem nur ein akustisches Phonon emittiert (Down-Konversion) oder absorbiert (Up-Konversion) wird [46].

Um nun die gekoppelten Ratengleichungen für 1s-Para- und 1s-Ortho-Population formulieren zu können, muss man auch die dominierenden Prozesse für Exzitonen-

verlust durch entsprechende Raten berücksichtigen. Zumindest wenn man annimmt, dass die niedrigen Quanteneffizienzen nicht in ebenso niedrigen Exzitonbildungseffizienzen begründet sind, kann der Verlust von 1s-Exzitonen durch Lumineszenz vernachlässigt werden. Unter dieser Annahme begrenzt vor allem die Rekombination an Störstellen die Lebensdauer der 1s-Exzitonen. In der Literatur werden der Störstellenrekombination die Verlustraten γ_O im 1s-Ortho-Niveau und γ_P im 1s-Para-Niveau zugeordnet [3]. Weiterhin wird in diesem vereinfachten Modell davon ausgegangen, dass γ_O und γ_P für Temperaturen unter 100K konstant sind. Führt man noch eine Generationsrate G_O für die Erzeugung von Orthoexzitonen durch optische Anregung ein¹¹ erhält man die Ratengleichungen für die Exzitonendichten n_O und n_P :

$$\frac{dn_O}{dt} = G_O + U \cdot n_P - n_O(D + \gamma_O) \quad \frac{dn_P}{dt} = D \cdot n_O - n_P(U + \gamma_P) \quad (2.13)$$

Für sehr tiefe Temperaturen ($T < 4K$) sind zunächst beide Konversionsprozesse annähernd “eingefroren”. Mit steigender Temperatur kommt zunächst die Down-Konversion 1s-Ortho→1s-Para in Gang und der relative Anteil der Orthoexzitonen an der gesamten 1s-Population nimmt ab. Bei einer Temperatur von ca. 20K setzt die Up-Konversion 1s-Para→1s-Ortho ein: die 1s-Ortho-Population durchläuft in diesem Bereich ein Minimum und wird mit steigender Temperatur wieder zunehmend bevölkert [47, 43].

Dies bedeutet insbesondere, dass für Temperaturen unter 20K (also $U(T) = 0$) die Lebensdauer τ_P des 1s-Paraexzitons ausschließlich durch Störstellenrekombination begrenzt ist ($\tau_P \approx 1/\gamma_P$). An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Lebensdauer des 1s-Paraexzitons in Cu₂O eine kontrovers diskutierte Größe ist. In der Literatur finden sich dazu Zahlenwerte (bei tiefen Temperaturen), die sich über einen Bereich von 5 Größenordnungen erstrecken: 10ns [3], 20ns [4], 13 μ s [48], 3ms [5]. Zwar hängt die Lebensdauer des Paraexzitons nach den obigen Betrachtungen entscheidend von der Kristallqualität ab; ob sich damit aber eine Streuung der Lebensdauern über einen derart großen Bereich erklären lässt, erscheint äußerst fraglich.

Auch bei der Frage inwiefern sich die Verluste durch Störstellenrekombination für 1s-Ortho- und 1s-Paraniveau unterscheiden gibt es gegensätzliche Auffassungen. So wird z.B. in [3] die Verlustrate für 1s-Orthoexzitonen zu $\gamma_O \approx 0.4ns^{-1}$ bestimmt, implizit aber davon ausgegangen, dass die Störstellenverluste für 1s-Paraexzitonen um Größenordnungen geringer sind. Ein derartig Spin-selektiver Prozess ist zwar nicht auszuschließen, erscheint physikalisch aber wenig einsichtig. Zusätzlich erhärtet werden diese Zweifel durch die Tatsache, dass es in Cu₂O verschiedene Typen von Störstellen wie z.B. Cu- oder O-Fehlstellen gibt [24]. Nahe liegender erscheint deshalb die Annahme, dass sich die Störstellenverluste für 1s-Para- und 1s-Orthoexzitonen

¹¹Für Paraexzitonen ist eine effiziente optische Generation nicht möglich

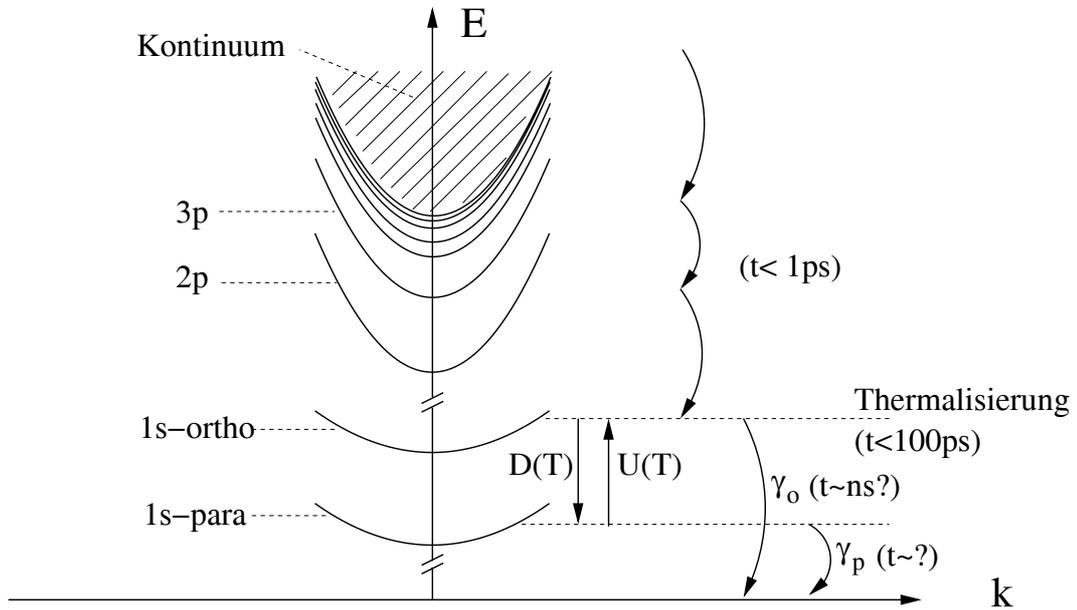


Abbildung 2.9: Relevante Zeitskalen der Exzitonbildung, Interkonversionsprozesse und Verlustkanäle (ohne Hochdichteeffekte). $D(T)$, $U(T)$, γ_P und γ_O sind Übergangsraten deren Kehrwerte gerade den auftretenden Zeitskalen entsprechen.

in der gleichen Größenordnung bewegen sollten [46].

Die relevanten Zeitskalen der Exzitonbildung und Thermalisierung, sowie die 1s-Interkonversionsprozesse und Verlustkanäle sind in Abbildung 2.9 zusammengefasst. Die genauen Lösungen der Ratengleichungen werden bei der Diskussion der Ergebnisse des Anregungs-Abfrage Experiments in Kapitel 7 näher beleuchtet und ausgewertet.

Abschließend soll noch erwähnt werden, dass unter Hochanregungsbedingungen in Form der Auger-Rekombination ein weiterer Verlustmechanismus auftreten kann, der in den Gleichungen 2.13 nicht berücksichtigt wurde: bei der Auger-Rekombination handelt es sich um einen Streuprozess zwischen zwei Exzitonen, von denen eines nichtstrahlend rekombiniert und dabei seine gesamte Energie einschließlich seines Schwerpunktimpulses an das verbleibende Exziton abgibt. Weil die mittlere kinetische Energie der verbleibenden Exzitonen durch diesen Prozess erhöht wird, bezeichnet man ihn auch als Auger-Heizen. Qualitativ würde man diesen zusätzlichen Verlustkanal in den Ratengleichungen durch einen weiteren Term der Form $-A \cdot n^2$ berücksichtigen, da es sich um einen Zwei-Teilchen Prozess handelt.

Ähnlich wie für die Lebensdauer des 1s-Paraexzitons kursieren in der Literatur auch für die Größe des Auger-Koeffizienten A extrem unterschiedliche Werte. Nachdem zunächst ein Wert von $A \approx 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{ns}$ [49] allgemein akzeptiert war, wurde dieser in jüngerer Vergangenheit in zwei unabhängigen Publikationen in Frage gestellt. In

[50] wurde der Augerkoeffizient um 2 Größenordnungen auf $10^{-16}\text{cm}^3/\text{ns}$ nach oben korrigiert. Legt man diesen Wert zu Grunde, ließen sich in Cu₂O nur maximale 1s-Exzitonendichten von einigen $10^{17}/\text{cm}^3$ erzeugen. Allerdings wurde nur kurze Zeit später in [4] veröffentlicht, dass die Auger-Rekombination für unverspannte Proben vernachlässigbar sei, A also gegen Null geht, oder zumindest drei Größenordnungen kleiner sei als der ursprünglich akzeptierte Wert von 10^{-18}cm^3 in [49]. In diesem Fall wiederum wäre die maximal erreichbare Exzitonendichte nur durch die Mott-Dichte $n_{\text{Mott}} \approx 10^{21}/\text{cm}^3$ [51], bei der ein Übergang zum Elektron-Loch-Plasma stattfindet, begrenzt.

2.4 Verwendete Proben

Sämtliche der in dieser Arbeit verwendeten Proben wurden aus natürlich gewachsenen Cu₂O-Kristallen präpariert, denen man im Allgemeinen eine bessere Qualität als künstlich gewachsenen Kristallen nachsagt. Eine Übersicht der verwendeten Proben ist in Tabelle 2.2 zusammengestellt. Die weltweit größten Cu₂O-Fundstätten befinden sich im afrikanischen Kupfergürtel im Grenzgebiet zwischen der demokratischen Republik Kongo (früher Zaire) und Sambia. Außer der Serie W1 stammen sämtliche der in Tabelle 2.2 aufgeführten Proben aus dieser Region. Bei den Proben der Serie W1 kann die letztendliche Herkunft nicht geklärt werden, da der entsprechende Kristall bei einem Mineralienhändler erworben wurde, der keine näheren Angaben machen konnte.

Die Proben der Serie F wurden uns freundlicher Weise von Prof. D. Fröhlich (Universität Dortmund) zur Verfügung gestellt. Die Qualität der Proben kann als außerordentlich hoch bezeichnet werden. Als Kriterium kann hierbei z.B. die Anzahl der mit hochauflösender Spektroskopie nachweisbaren np -Exzitonresonanzen dienen. Sie wurden in [22] an einer Probe, die aus dem gleichen Kristall wie Probe B präpariert wurde, bis zu einer Hauptquantenzahl von $n = 12$ nachgewiesen. In [28] wird die Qualität von künstlich hergestellten Cu₂O-Kristallen diskutiert. Als Qualitätskriterium wird die Temperatur herangezogen, ab der im Photolumineszenzspektrum die Anti-Stokeslinie der stärksten Phononreplik des 1s-Orthoexzitons auftritt. Weiterhin folgern die Autoren aus der Tatsache, dass diese Linie bereits bei 80K auftritt eine besonders hohe Qualität der hergestellten Proben. Bei den Proben der Serien W1 und F ist der besagte Beitrag in den Spektren der Photolumineszenz bereits ab $T=40\text{K}$ messbar, was dieser Argumentation folgend, ebenfalls auf eine hohe Probenqualität schließen lässt.

Eine Ausnahme bilden die Proben der Serie W.2, denen eine deutlich schlechtere Qualität attestiert werden muss. Betrachtet man die Proben unter dem Mikroskop, sieht man zum einen, dass die Proben von Rissen durchsetzt sind, zum anderen, dass

Probe	Dicke	Orientierung
W1.1	650 μ m	(111)
W1.2	1.95mm	(111)
W1.3	990 μ m	(111)
W1.4	210 μ m	(111)
F1	3mm	(110)
F2	700 μ m	(100)
B	700 μ m	(111)
W2.1	600 μ m	(100)
W2.2	700 μ m	(100)
W2.3	1mm	(100)
W2.4	1.7mm	(100)

Tabelle 2.2: Bezeichnung, Dicke und Orientierung der in dieser Arbeit verwendeten Proben. Die horizontalen Linien grenzen die verschiedenen Probenserien voneinander ab. Die Proben innerhalb einer Serie wurden aus dem gleichen Kristall präpariert. Bei Probe F1 handelt es sich um einen Quader mit den Seitenlängen 3x4x6mm aus dessen Seitenfläche Probe F2 heraus präpariert wurde. Alle anderen Proben haben Kantenlängen zwischen 4mm und 1cm.

sie zum Teil größere Einschlüsse enthalten. Aus diesem Grund wurden die Proben W2.x auch nicht für das Anregungs-Abfrage-Experiment herangezogen, Spektren der linearen Absorption im MIR liegen jedoch vor. Die Proben der Serien W1, F und B hingegen erscheinen auch unter dem Mikroskop vollkommen homogen.

Kapitel 3

Temperatur- und anregungsabhängige Photolumineszenz

Da die Intensität der Phononreplika des 1s-Orthoexzitons proportional zur erzeugten Exzitonenpopulation ist, können aus ihrer Abhängigkeit von Anregungswellenlänge und Temperatur wichtige Aussagen zur Bildungseffizienz getroffen werden. Zwar lassen sich mit dieser Methode keine Absolutwerte bestimmen, aber das Verhältnis der Intensitäten bei unterschiedlichen Anregungsbedingungen kann im Rahmen der Messgenauigkeit zur Abschätzung des Verhältnisses der entsprechenden Bildungseffizienzen dienen.

Eine solche Abschätzung ist vor allem im Hinblick auf das Anregungs-Abfrage-Experiment (Kap. 7) von Belang, für das zwei verschiedene cw-Laser zur Verfügung standen: ein Verdi-Laser ($E \approx 2.33\text{eV}$) zur Anregung der Probe oberhalb der Bandkante und ein durchstimmbarer Farbstofflaser ($E \approx 2 - 2.1\text{eV}$) zur Anregung im phononenassistierten Absorptionskontinuum des 1s-Orthoexzitons¹.

Zunächst werden jedoch die im Rahmen von [52] durchgeführten und in [43] veröffentlichten Messungen der externen Quanteneffizienz rekapituliert. Auf Grund des Messprinzips sind die daraus gewonnenen Daten der temperaturabhängigen Besetzung des 1s-Orthoexzitons sicherlich die Genauesten ihrer Art. Insbesondere wird die Frage diskutiert ob sich für höhere Temperaturen (ab ca. 30K) ein thermisches Gleichgewicht zwischen 1s-Para- und 1s-Orthoexzitonen ausbildet. In diesem Zusammenhang wird auch eine mögliche, weitergehende Interpretation der Ergebnisse geliefert, die in [43] noch nicht berücksichtigt wurde.

¹nähere Angaben zu den beiden Lasersystemen befinden sich im nächsten Kapitel

3.1 Gibt es ein thermisches Gleichgewicht zwischen Ortho- und Paraexzitonen?

Die atypische temperaturabhängige Besetzung des 1s-Orthoexzitons, die ein Minimum bei $T \approx 20\text{K}$ durchläuft, wurde bereits im letzten Kapitel mit der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit der 1s-para \leftrightarrow 1s-ortho Interkonversionsprozesse erklärt. Erstmals beobachtet wurde dieser Effekt von Kreingold und Makarov in [47]. Dort wurde mit herkömmlicher Photolumineszenz-Spektroskopie die Intensität der stärksten Phononreplik des 1s-Orthoexzitons bei konstanter cw-Laseranregung als Funktion der Temperatur bestimmt.

Ab einer Temperatur von ca. 30K finden die Autoren einen exponentiellen Anstieg der Intensität und damit auch der Besetzung $n_O(T)$ des 1s-Orthoexzitons, den sie mit einer thermischen Aktivierung aus dem $\Delta E = 12\text{meV}$ tiefer liegenden 1s-Paraexziton erklären. Weiterhin gehen sie von einem thermischen Gleichgewicht zwischen 1s-Para- und 1s-Ortho-Niveau aus und untermauern diese These damit, dass sich die Daten im Temperaturbereich von 30-40K sehr gut über

$$n_O(T) \propto \exp[-\Delta E/(k_B T)] \quad (3.1)$$

reproduzieren lassen.

Bevor diese Aussage näher untersucht wird, sollen zunächst die Voraussetzungen für ein solches thermisches Gleichgewicht bei höheren Temperaturen (ab ca. 30K) zusammengefasst werden. Aus diesen Voraussetzungen lassen sich wiederum Forderungen an die Interkonversions- bzw. Verlustraten $U(T)$, $D(T)$, γ_O und γ_P ableiten, die für die Ausbildung eines thermischen Gleichgewichts über einen größeren Temperaturbereich zumindest näherungsweise erfüllt sein müssen:

1. Die Zeitskala für den Teilchenaustausch zwischen 1s-Ortho- und 1s-Paraexzitonen muss deutlich kürzer sein als die Zeitskala auf der die Störstellenrekombination stattfindet $\Rightarrow U(T), D(T) \gg \gamma_O, \gamma_P$
2. Für eine Berechnung des Besetzungsverhältnisses $n_O(T)/n_P(T)$, wie sie im Anschluss durchgeführt wird, muss man auch eine annähernd konstante Teilchenzahl $n_O(T) + n_P(T) \approx \text{konst.}$ fordern, wodurch sich weitere Nebenbedingungen ergeben:
 - (a) Die Störstellenverluste für Ortho- und Paraexzitonen müssen vergleichbar sein $\Rightarrow \gamma_O \approx \gamma_P$
 - (b) Die Störstellenverluste müssen näherungsweise temperaturunabhängig sein $\Rightarrow \gamma_O, \gamma_P \neq f(T)$

3.1 Gibt es ein thermisches Gleichgewicht zwischen Ortho- und Paraexzitonen?

Für die Richtigkeit der 1. Annahme gibt es zumindest für höhere Temperaturen sowohl experimentelle Hinweise aus Messungen der zeitaufgelösten Lumineszenz des Orthoexzitons [3] als auch theoretische Argumente [46]. Die Annahme 2.(a) ist zwar experimentell nicht eindeutig belegt, erscheint aus physikalischer Sicht aber sinnvoll, wie bereits im vorangegangenen Kapitel ausgeführt wurde. Den kritischsten der aufgeführten Punkte stellt sicherlich Forderung 2.(b) dar: solange man nicht den genauen Mechanismus der Störstellenrekombination kennt, erscheint diese Annahme relativ willkürlich.

Auch wenn man ein thermisches Gleichgewicht annimmt und von einer Boltzmannverteilung der Exzitonen ausgeht, lässt sich zeigen, dass Gleichung 3.1 noch eine weitere Näherung beinhaltet. Betrachtet man 1s-Ortho- und 1s-Paraexzitonen als Zwei-Niveau-System im thermischen Gleichgewicht und berücksichtigt die dreifache Entartung des 1s-Orthoexzitons, so berechnet sich ihr Besetzungsverhältnis in Boltzmannnäherung über

$$\frac{n_O(T)}{n_P(T)} = \frac{\int DOS_{X_O}(E) f_B(E, T) dE}{\int DOS_{X_P}(E) f_B(E, T) dE} = \frac{\int_{\Delta E}^{\infty} 3 \cdot \sqrt{E - \Delta E} \cdot e^{-E/(k_B T)} dE}{\int_0^{\infty} \sqrt{E} \cdot e^{-E/(k_B T)} dE}, \quad (3.2)$$

wobei DOS_{X_O/X_P} die Zustandsdichte der jeweiligen Exzitonenspezies ist und $f_B(E, T)$ die Boltzmannverteilung. Mit der Substitution $E' = E - \Delta E$ lässt sich Gleichung 3.2 umschreiben und man erhält schließlich

$$\frac{n_O(T)}{n_P(T)} = \frac{3e^{-\Delta E/(k_B T)} \cdot \int_0^{\infty} \sqrt{E'} \cdot e^{-E'/(k_B T)} dE'}{\int_0^{\infty} \sqrt{E} \cdot e^{-E/(k_B T)} dE} = 3 \exp[-\Delta E/(k_B T)]. \quad (3.3)$$

Tatsächlich sollte im thermischen Gleichgewicht also das *Verhältnis* der Besetzungen bzw. Dichten von Ortho- und Paraexzitonen mit $e^{-\Delta E/(k_B T)}$ skalieren. Die zusätzliche in der ursprünglichen Gleichung 3.1 implizierte Annahme ist demnach eine konstante 1s-Paraexzitonendichte $n_P(T) = konst.$ Für ein kleines Temperaturintervall, wie es in [47] ausgewertet wurde, mag dies eine vertretbare Näherung sein, insbesondere wenn man die begrenzte Genauigkeit einer solchen Messung bedenkt. Tatsächlich sollte aber auch für den Fall eines thermischen Gleichgewichts der Verlauf der temperaturabhängigen Besetzung des 1s-Orthoexzitons für $T \geq 30\text{K}$ von Gleichung 3.1 abweichen, da das 1s-Paraexziton mit steigender Temperatur zunehmend entvölkert wird.

Eine deutlich genauere Messung der temperaturabhängigen Lumineszenzintensität ist durch die Verwendung einer so genannten Ulbrichtkugel möglich. Dabei handelt es sich um einen sphärischen Hohlraum, der aus einem annähernd perfekten Lambert'schen Strahler hoher Reflektivität besteht [53]. Durch Vielfachreflexion baut sich unabhängig von der Emissionsrichtung der Photolumineszenz eine homogene Strahlungsdichte auf, die durch eine kleine Detektionsöffnung gemessen werden kann.

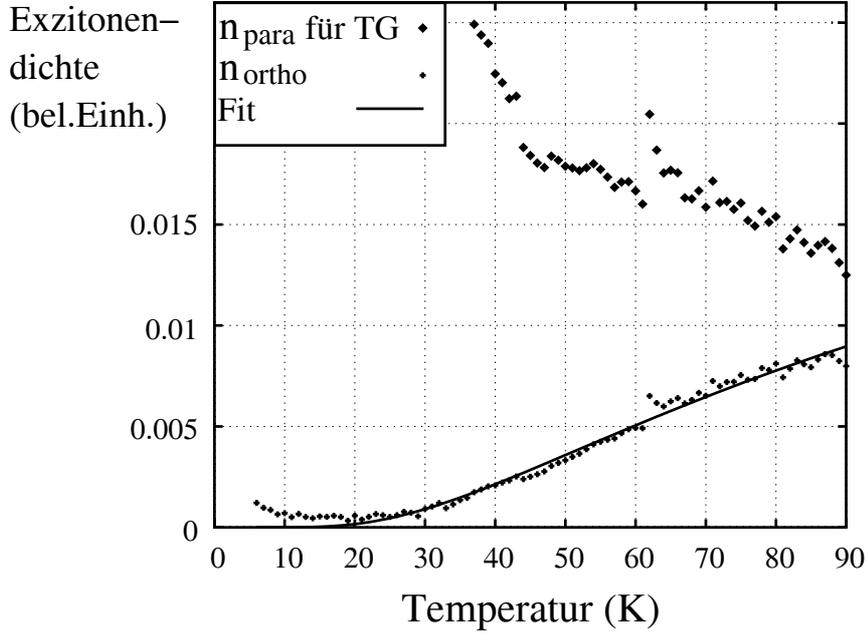


Abbildung 3.1: Unten: Besetzung des 1s-Orthoexzitons, die sich aus der der spektral integrierten Intensität der dominierenden Phononreplik ergibt. Die durchgezogene Linie zeigt eine Anpassung nach Gleichung 3.1, die im Bereich zwischen 30K und 80K durchgeföhrt wurde und $\Delta E \approx 9\text{meV}$ ergibt. **Oben:** Zugehörige 1s-Paraexzitonendichte, die sich nach Gleichung 3.3 für ein thermisches Gleichgewicht (TG) ergäbe.

In [43] wurde auf diese Weise die externe Quanteneffizienz von Cu_2O bestimmt, wobei die Probe knapp oberhalb der Bandkante ($E \approx 2.25\text{eV}$) mit einer konstanten Leistungsdichte von ca. 2 W/cm^2 angeregt wurde. Im Rahmen der hier geföhrteten Diskussion ist lediglich die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzintensität von Belang. Der außerordentlich kleine Absolutwert der externen Quanteneffizienz wurde bereits in Abschnitt 2.3.3 besprochen und geht hier nur als Proportionalitätsfaktor ein. Die absolute Exzitonendichte lässt sich aus der hier diskutierten Messung ohnehin nicht ermitteln.

Als Maß für die temperaturabhängige Besetzung des 1s-Orthoexzitons wurde die Fläche der stärksten Phononreplik $X_O \pm \Gamma_{12}^-$ ausgewertet. Wie der unteren Kurve in Abbildung 3.1 zu entnehmen ist, lässt sich der gefundene $n_O(T)$ Verlauf im Bereich zwischen 30K und 80K zwar durch den exponentiellen Zusammenhang in Gleichung 3.1 anpassen, man erhält aber mit $\Delta E \approx 9\text{meV}$ eine Aktivierungsenergie, die deutlich unter der Aufspaltungsenergie von 12meV liegt. Auch wenn es sich hierbei um keinen zwingenden Beweis handelt, so lässt sich dieses Ergebnis doch gut mit der Annahme eines thermischen Gleichgewichts in Einklang bringen. In diesem Fall kann man über Gleichung 3.3 aus der experimentell ermittelten $n_O(T)$ Abhängigkeit für

$T \geq 30\text{K}$ direkt den entsprechenden $n_P(T)$ Verlauf bestimmen. Die obere Kurve in Abbildung 3.1 zeigt die auf diese Weise berechnete temperaturabhängige Besetzung des 1s-Paraexzitons, die mit steigender Temperatur wie erwartet abnimmt. Eine identische Besetzung im 1s-Para und 1s-Ortho-Niveau ergäbe sich nach Gleichung 3.3 für $T \approx 127\text{K}$.

3.2 Untersuchungen zur anregungsabhängigen Bildungseffizienz

Um einen Anhaltspunkt für die Abhängigkeit der Exzitonenbildungseffizienz von der Anregungswellenlänge bzw. -Energie zu haben, wurden vergleichende Photolumineszenzmessungen vorgenommen und die Intensitäten ausgewertet. Hierzu wurden an der gleichen Probenstelle für jede Anregungswellenlänge Lumineszenzspektren für $T=6, 16, 30, 50, 70, 90, 100$ und 120K aufgenommen. Insbesondere wurde während der gesamten Messreihe die Detektionsoptik nicht nachjustiert, um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

Die Messungen wurden an einem Standardaufbau für Photolumineszenzspektroskopie durchgeführt, dessen technische Details hier nicht näher beschrieben werden sollen. Natürlich kommen solche intensitätsvergleichenden Messungen nicht annähernd an die Genauigkeit der zuvor beschriebenen Untersuchungen in der Ulbrichtkugel heran. Dennoch sind die meisten der gefundenen Abhängigkeiten derart ausgeprägt, dass auch auf dieser Basis Aussagen getroffen werden können.

Die Hauptmotivation der Untersuchungen bestand darin, die beiden zur Verfügung stehenden Anregungsquellen für das Anregungs-Abfrage-Experiment gegeneinander abzuwägen. Dabei handelt es sich einerseits um einen durchstimmbaren Farbstofflaser ($E \approx 2 - 2.1\text{eV}$) zur Anregung im phononenassistierten Absorptionskontinuum des 1s-Orthoexzitons, der für die hier zusammengefassten Messungen auf eine Photonenenergie von 2.06eV eingestellt wurde. Alternativ konnte im Anregungs-Abfrage-Experiment auch ein Verdi-Laser ($E \approx 2.33\text{eV}$) zur Anregung oberhalb der Bandkante verwendet werden. Für die Untersuchungen zur Bildungseffizienz wurden aber auch ergänzende Messungen mit den noch kurzwelligeren Linien eines Ar^+ -Lasers² durchgeführt.

Die in diesem Abschnitt zusammengefassten Ergebnisse stammen von der gleichen Probe von der auch die meisten Spektren der Anregungs-Abfrage-Spektroskopie vorliegen (W1.1, $d = 650\mu\text{m}$). Die beschriebenen Photolumineszenzuntersuchungen wurden ebenfalls an Probe F1 ($d = 3\text{mm}$) durchgeführt: hinsichtlich des Vergleichs zwischen Verdi- und Farbstofflaseranregung sind die Unterschiede zu Probe W1.1

²Argon-Ionen-Laser

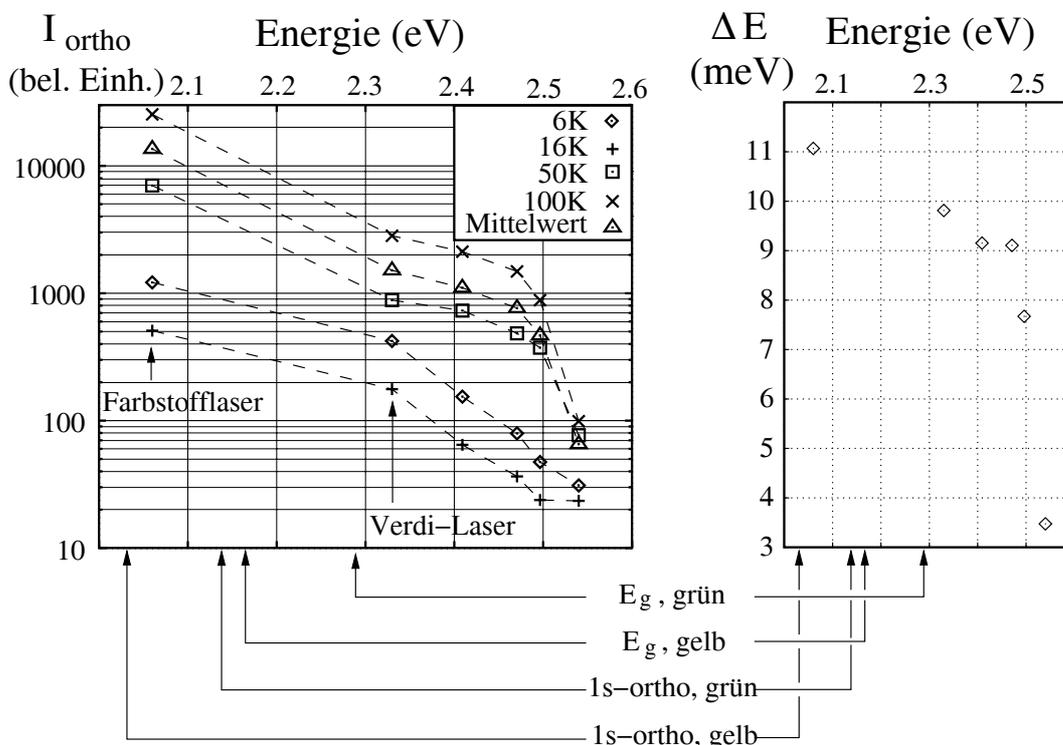


Abbildung 3.2: Links: Die spektral integrierte Intensität der stärksten Phononreplik des 1s-Orthoexzitons als Funktion der Photonenenergie des anregenden Lasers für einige ausgewählte Temperaturen. Die mit “Mittelwert” gekennzeichneten Datenpunkte beziehen sich auf die über alle Temperaturen gemittelte Intensität bei der jeweiligen Anregungsenergie. Die gestrichelten Verbindungslinien zwischen den einzelnen Messpunkten dienen lediglich der Übersichtlichkeit. Die energetische Position des grünen 1s-Zustands wurde aus [54] entnommen. **Rechts:** Die Aktivierungsenergie ΔE für $T \geq 30\text{K}$, die sich aus einer Anpassung nach Gleichung 3.1 ergibt, als Funktion der Photonenenergie des anregenden Lasers.

marginal, insbesondere bei kurzwelligerer Anregung gibt es aber auch größere Unterschiede, die im Rahmen der Diskussion Erwähnung finden.

Die Photolumineszenzspektren wurden in Rückstreugeometrie aufgenommen, wobei der Winkel zwischen anregendem Laser ($I \approx 100\text{mW}$) und Probenoberfläche (Spotdurchmesser $\approx 200\mu\text{m}$) ca. 45° betrug. Zur Auswertung wurde spektral über die stärkste Phononreplik des 1s-Orthoexzitons ($X_O \pm \Gamma_{12}^-$) integriert und die resultierende Intensität auf den gleichen anregenden Photonenfluss sowie eine identische Integrationszeit der Detektion normiert.

Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 3.2 (links) zusammengefasst und offenbaren eine ausgeprägte Abhängigkeit der Bildungseffizienz des gelben 1s-Orthoexzitons von der Anregungsenergie. Im Vergleich zur Farbstofflaseranregung innerhalb

der gelben Serie ergibt sich für die höchste Photonenenergie ($E \approx 2.54\text{eV}$) bereits eine um zwei bis drei Größenordnungen kleinere Bildungseffizienz. Des Weiteren zeigt sich, dass der Effizienzfaktor, der zwischen verschiedenen Anregungsenergien liegt, eine starke Temperaturabhängigkeit aufweist.

Um dies zu verdeutlichen wurde der temperaturabhängige Verlauf nach Gleichung 3.1 angepasst und die sich ergebenden Aktivierungsenergien gegen die anregende Photonenenergie aufgetragen (Abb.3.2, rechts). Wie im letzten Abschnitt gezeigt wurde, ist der physikalische Inhalt einer solchen Anpassung zwar begrenzt, das Ergebnis eignet sich aber dennoch dazu die Temperaturabhängigkeiten für verschiedene Anregungsenergien voneinander zu unterscheiden. Wäre der Effizienzfaktor zwischen verschiedenen Anregungsenergien temperaturunabhängig, würde man identische Aktivierungsenergien ΔE erhalten. Tatsächlich nimmt der erhaltene Wert für ΔE aber kontinuierlich mit steigender Anregungsenergie ab. Eine physikalische Interpretation der erhaltenen Daten gestaltet sich schwierig, da für die gefundenen Temperatur- und Anregungsabhängigkeiten mehrere Effekte in Frage kommen, deren Beiträge sich nicht voneinander unterscheiden lassen.

Der Rückgang der Bildungseffizienz mit steigender Photonenenergie kann zum Teil sicherlich auf zunehmende Oberflächenverluste zurückgeführt werden. Ein Maß dafür wie oberflächennah die Anregungsenergie in der Probe deponiert wird ist dabei die so genannte Absorptionslänge l_{abs} : sie ist als die Distanz definiert, nach der die Intensität des Lasers innerhalb der Probe von I_0 auf $I_0 \cdot e^{-1}$ abgenommen hat (also $\alpha \cdot l_{\text{abs}} = 1$). Aus den Spektren der linearen Absorption lassen sich für die Farbstofflaseranregung Absorptionslängen von ca. $300\mu\text{m}$ bei $T = 10\text{K}$ bzw. $100\mu\text{m}$ bei $T = 100\text{K}$ abschätzen. Die Anregung findet in diesem Fall also im Volumen statt und Oberflächeneffekte sollten noch keinen großen Einfluss haben. Bereits für die Anregung mit dem Verdi-Laser beträgt die Absorptionslänge nur noch $30 - 40\mu\text{m}$ [51] und nimmt mit zunehmender Anregungsenergie weiter ab. Gerade im oberflächennahen Bereich der Probe nimmt aber auch die Häufigkeit von Kristallfehlern wie z.B. Versetzungen zu, die durch die Probenpräparation entstehen können. Deshalb kommt es in diesem Bereich zu einer verstärkten nichtstrahlenden (oder infraroten) Rekombination, was zu einer zusätzlichen Begrenzung der Exzitonendichte führt. Ein Indiz hierfür ist auch die Tatsache, dass für Probe F1 der Einbruch der Bildungseffizienz bei den höheren Anregungsenergien etwas weniger ausgeprägt ist. Diese Probe wurde auf spezielle Weise chemisch poliert [51] weshalb sie wahrscheinlich eine qualitativ hochwertigere Oberfläche besitzt.

Natürlich spielen auch Relaxationsprozesse mit zunehmender Anregungsenergie eine immer größere Rolle. Nur im Fall der Farbstofflaseranregung werden direkt gelbe 1s-Exzitonen erzeugt. Bereits die Photonenenergie des Verdi-Lasers befindet sich sowohl oberhalb der gelben als auch der grünen Bandlücke. In diesem Fall werden entweder freie Elektronen und Löcher oder Exzitonen der grünen Serie erzeugt, deren Überschussenergie mit zunehmender Anregungsenergie immer größer wird. Über

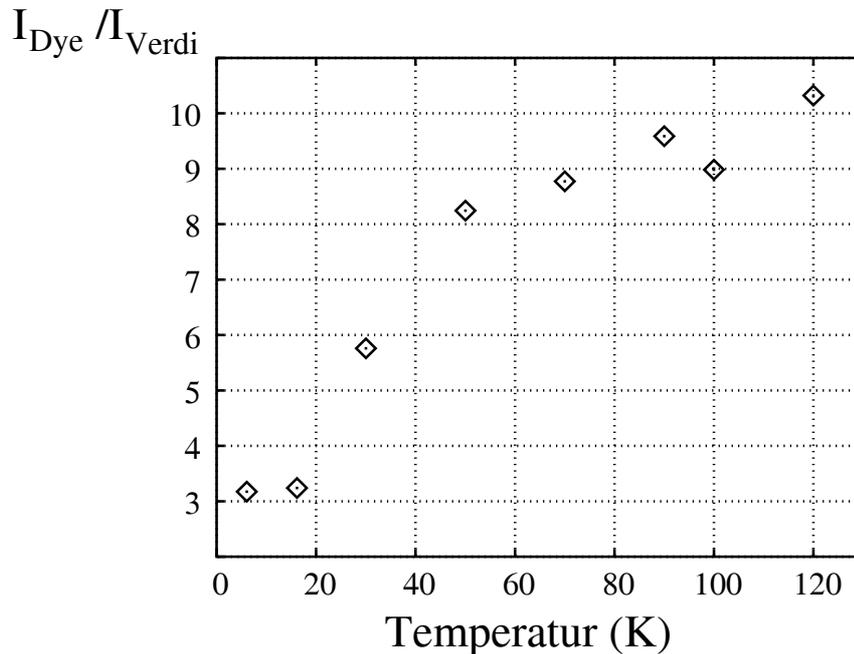


Abbildung 3.3: Verhältnis der Bildungseffizienzen für Farbstofflaseranregung (englisch “dylaser”) und Anregung mit dem Verdi-Laser. Ausgewertet wurde auch hier die Intensität der stärksten Phononreplik $X_O \pm \Gamma_{12}^-$ des 1s-Orthoexzitons.

die Effizienz der Relaxationsprozesse aus solchen höheren angeregten Zuständen des Kristalls ist relativ wenig bekannt. Im Allgemeinen ist aber davon auszugehen, dass die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Exzitonen der gelben Serie mit zunehmender Überschussenergie abnimmt. Die Rekombination kann in diesem Fall auch unter Umgehung der gelben Serie, direkt über die grüne Serie mit oder ohne die Einbeziehung von Störstellen vonstatten gehen. Auch eine starke Temperaturabhängigkeit ist für solche Prozesse, sowie für die Relaxation von der grünen in die gelbe Serie nicht auszuschließen.

Abbildung 3.3 zeigt den direkten Vergleich für die im Anregungs-Abfrage-Experiment zur Verfügung stehenden Lasersysteme. Bei hohen Temperaturen ist die Anregung mit dem Farbstofflaser um eine Größenordnung effizienter. Ob die Reduktion auf ca. einen Faktor drei bei tiefen Temperaturen wirklich auf ein entsprechendes Verhältnis der Bildungseffizienzen zurückzuführen ist, kann nicht eindeutig geklärt werden. Gerade bei tiefen Temperaturen ergibt sich für die Farbstofflaseranregung eine verhältnismäßig große Absorptionslänge von ca. $300\mu\text{m}$. Zwar wurde bei der Normierung auf den gleichen Photonenfluss berücksichtigt, dass unter diesen Bedingungen nicht die gesamte Laserintensität absorbiert wird, die große Absorptionslänge kann aber auch messtechnische Effekte haben. Zum einen könnte in diesem Fall ein

größerer Anteil der Lumineszenz an der Probenrückseite emittiert worden sein. Weiterhin ist es möglich, dass durch die Kombination von schrägem Einfallswinkel und großer Absorptionslänge ein Teil des Lumineszenzsignals die Probe außerhalb des begrenzten Detektionsraumwinkels verlassen hat.

In jedem Fall bleibt für das Anregungs-Abfrage-Experiment festzuhalten, dass die Anregung im phononenassistierten 1s-Absorptionskontinuum zumindest für Temperaturen ab 50K um ca. eine Größenordnung effizienter ist als die Anregung mit einem Verdi-Laser knapp oberhalb der Bandkante.

3.3 Störstellenlumineszenz im nahen Infrarot

Cu₂O weist vom nahen Infrarot bis in den langwelligen sichtbaren Bereich eine ausgeprägte Störstellenlumineszenz auf. Je nach Probe können in diesem Spektralbereich bis zu drei breite Emissionsbanden auftreten, denen in der Literatur drei unterschiedliche, zum Teil ionisierte Typen von Cu- oder O-Fehlstellen³ zugeordnet werden [55]: V_{Cu} ($E \approx 1.35\text{eV}$), V_O⁺ ($E \approx 1.5\text{eV}$) und V_O²⁺ ($E \approx 1.7\text{eV}$). Vor allem bei tiefen Temperaturen kann die Intensität der Störstellenlumineszenz diejenige der exzitonischen Lumineszenz deutlich übersteigen. Auf diese Weise erklärt sich auch die Tatsache, dass in frühen Veröffentlichungen [56] unter der Photolumineszenz von Cu₂O zunächst die Emission im nahen Infrarot verstanden wurde.

Allerdings sollten aus diesen Intensitätsverhältnissen keine falschen Schlüsse gezogen werden: es ist nicht etwa die Störstellenlumineszenz, die besonders intensiv ist, was eine schlechte Probenqualität nahe legen würde. Da Cu₂O eine dipolverbotene Bandlücke besitzt und nur die phononenassistierte Rekombination aus dem 1s-Zustand schwach dipolerlaubt ist, ergibt sich dieser Umstand vielmehr aus der extrem schwachen exzitonischen Photolumineszenz.

Abbildung 3.4 zeigt für einige Temperaturen Übersichtsspektren der Photolumineszenz, die ebenfalls an Probe W1.1 gemessen wurden. In diesem Fall wurde die Probe mit der 2.41eV-Linie des Ar⁺-Lasers angeregt, wobei Intensität und Geometrie mit den Messungen im letzten Abschnitt übereinstimmen. Um auch noch den nahen infraroten Spektralbereich abdecken zu können wurde hier mit einer geringeren spektralen Auflösung gearbeitet. Wie zu sehen ist weist Probe W1.1 nur zwei der insgesamt drei möglichen Banden im nahen Infrarot auf, wobei die V_O⁺-Fehlstellen nur bei tieferen Temperaturen in Erscheinung treten. Auch an Probe F1 wurden derartige Untersuchungen durchgeführt: das Intensitätsverhältnis zwischen Störstellenlumineszenz und der Photolumineszenz der freien Exzitonen ist hier um etwa eine halbe Größenordnung kleiner, dafür tragen aber auch Fehlstellen des Typs

³abgekürzt mit V für die englische Bezeichnung “vacancy”

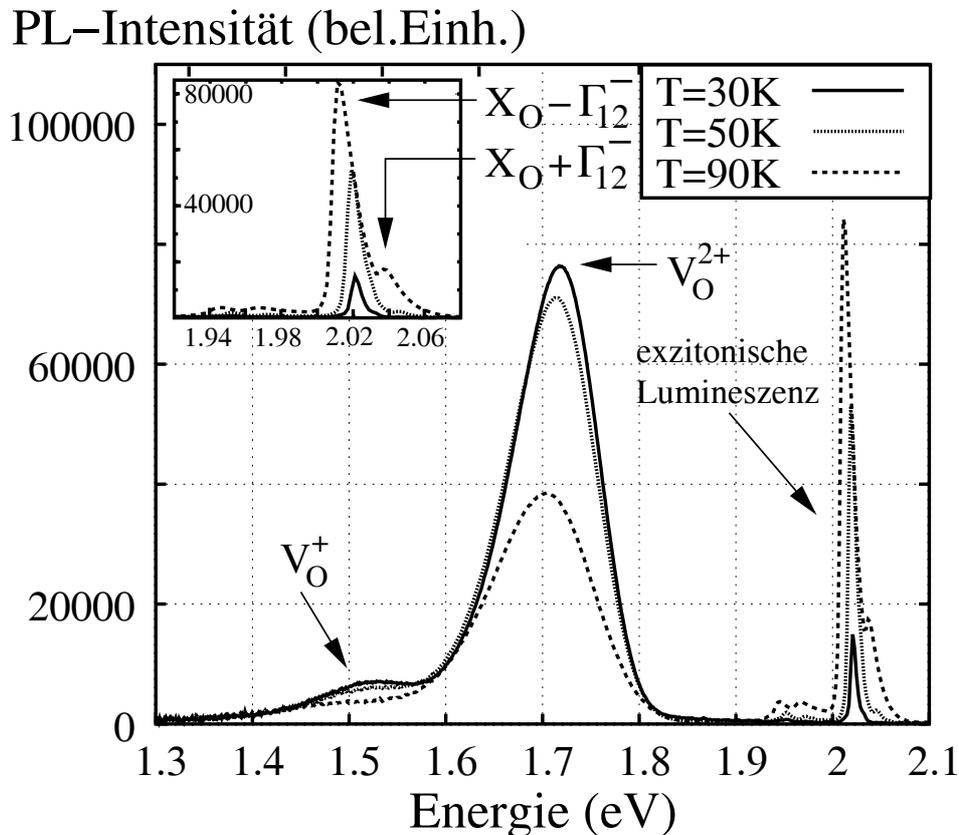


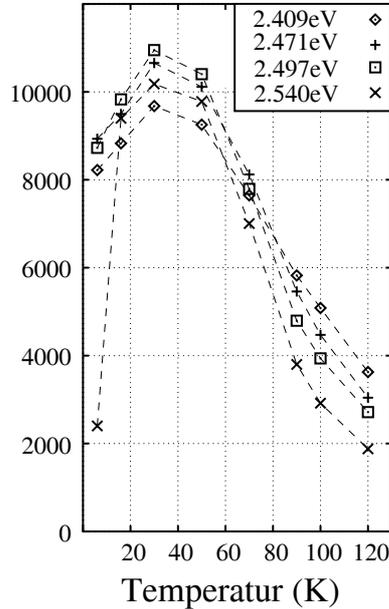
Abbildung 3.4: Übersichtsspektren der Störstellenlumineszenz einschließlich der exzitonischen Lumineszenz für verschiedene Temperaturen. Bei $T = 90\text{K}$ trägt zur exzitonischen Lumineszenz bereits deutlich der Anti-Stokes Prozess $X_O + \Gamma_{12}^-$ bei, für $T = 50\text{K}$ ist er nur ansatzweise zu erkennen.

V_{Cu} bei.

Die Emissionsbanden im nahen Infrarot bilden höchstwahrscheinlich nur eine Untermenge sämtlicher Störstellenverluste ab. Aus physikalischer Sicht gibt es keinen Grund anzunehmen, dass nicht noch weitere, eventuell sogar effizientere Rekombinationskanäle existieren, die entweder nichtstrahlend ablaufen oder mit langwelligeren Emissionen verbunden sind. Aus diesem Grund ist z.B. die Temperaturabhängigkeit der hier diskutierten, spektroskopisch leicht beobachtbaren Störstellenlumineszenz nur bedingt aussagekräftig.

Dennoch vermitteln die wenigen ausgewählten Spektren in Abbildung 3.4 den Eindruck, dass die Intensitäten von exzitonischer Lumineszenz und Störstellenrekombination eine komplementäre Temperaturabhängigkeit aufweisen. In der Tat wird auch in einer Publikation die Temperaturabhängigkeit des Störstelleneinfangs als alternative Erklärung für die temperaturabhängige Besetzung des 1s-Orthoexzitons vor-

PL-Intensität der Störstellen (bel. Einh.)



$I_{\text{Exz.}} / I_{\text{NIR}}$

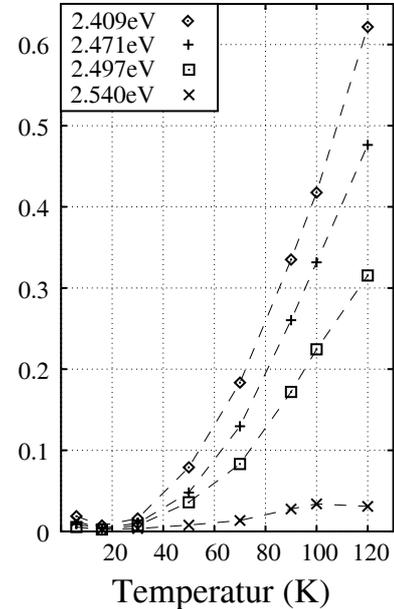


Abbildung 3.5: **Links:** Spektral integrierte temperaturabhängige Intensität der Emissionsbanden im nahen Infrarot für verschiedene Anregungsenergien. **Rechts:** Aus der gleichen Messreihe ermitteltes Verhältnis zwischen exzitonischer Lumineszenz (Integral über die stärkste Phononreplik) und spektral integrierter Störstellenlumineszenz.

geschlagen [28]. Zwar wäre selbst eine absolute Komplementarität der Intensitäten kein schlüssiger Beweis, solange man nicht die Summe aller Störstellenverluste berücksichtigt, die Annahme kann aber auch schon mit den Daten aus dem nahen Infrarot entkräftet werden.

Auch über den in Abbildung 3.4 dargestellten Spektralbereich wurden intensitätsvergleichende normierte Messungen durchgeführt, wobei in diesem Fall nur Daten für die Anregung mit verschiedenen Linien des Ar^+ -Lasers vorliegen. Auf der linken Seite von Abbildung 3.5 ist für verschiedene Anregungsenergien die spektral integrierte Intensität der Störstellenlumineszenz als Funktion der Temperatur aufgetragen. Für die in der Messreihe gewählten Temperaturschritte wird das Maximum unabhängig von der Anregungsenergie immer erst bei $T = 30\text{K}$ erreicht. Das Minimum der phononenassistierten Lumineszenz des $1s$ -Orthoexzitons hingegen tritt für alle Anregungsenergien bereits bei $T = 16\text{K}$ auf, womit kein eindeutig komplementäres Verhalten vorliegt.

Abschließend soll noch auf einen weiteren Umstand hingewiesen werden: die Bildungseffizienz des $1s$ -Orthoexzitons nimmt gerade bei den hohen Anregungsenergien stark ab (vgl. Abb.3.2 S.32). Dieser Effekt lässt sich zumindest im Rahmen

der Messgenauigkeit nicht auf eine entsprechende Zunahme der Emission im nahen Infrarot zurückführen. Betrachtet man z.B. die Datenpunkte für die höchste Anregungsenergie (2.54eV) in Abbildung 3.5 (links), findet sich zu jeder Temperatur eine Anregungsenergie bei der die Störstellenemission intensiver ist. Dies bedeutet entweder, dass die abnehmende Bildungseffizienz mit steigender Anregungsenergie tatsächlich auf verstärkte Oberflächenverluste zurückzuführen ist oder, dass Rekombinationskanäle eine Rolle spielen, die im Rahmen der hier diskutierten Messungen nicht zugänglich sind.

Kapitel 4

Experimentelle Methoden

Den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit bilden die Messungen der intraexzitonischen $1s \rightarrow 2p$ Übergänge in Cu_2O , die durch ein Anregungs-Abfrage-Experiment verwirklicht wurden. In diesem Kapitel werden experimenteller Aufbau und Vorgehensweise, auftretende Probleme und deren Lösungen vorgestellt. Die Beschreibung der Grundlagen der Fourierspektroskopie, die zur Detektion der transmittierten Infrarotstrahlung zum Einsatz kam, wird dabei verhältnismäßig kurz gehalten sein. Die Technik als solche und ihre Besonderheiten wurden bereits in vielen Arbeiten unserer Gruppe ausführlich beschrieben (z.B. [20, 57]). Deshalb wird hier vor allem auf solche Details und Komponenten näher eingegangen, die für dieses spezielle Experiment abgeändert, optimiert oder auch vollkommen neu entwickelt werden mussten. Dabei handelt es sich in erster Linie um die Tieftemperaturtechnik, deren Realisierung viele Anstrengungen und Zeit gekostet hat, bis sie die notwendigen Anforderungen erfüllen konnte. Ähnliches gilt auch für die Erhöhung der Sensitivität des Experiments: im Verlauf des Forschungsvorhabens wurde mehr und mehr klar, dass das gesuchte Signal der induzierten Absorption deutlich schwächer ist als zunächst vermutet. Deshalb wurde nach Mitteln und Wegen gesucht, einerseits die Nachweisgrenze der Detektion zu verringern und andererseits die verfügbare Leistung des anregenden cw-Lasers zu erhöhen.

Für die Einteilung des infraroten Spektralbereiches in nahes Infrarot (NIR), mittleres Infrarot (MIR) und fernes Infrarot (NIR) existiert keine klare Definition. Im Rahmen dieser Arbeit sind die Begriffe, bezüglich der auftretenden Photonenenergie E , folgendermaßen aufzufassen: $\text{FIR} \Leftrightarrow E < 100\text{meV}$, $\text{MIR} \Leftrightarrow 100\text{meV} \leq E < 1\text{eV}$, $\text{NIR} \Leftrightarrow 1\text{eV} \leq E < 1.5\text{eV}$.

4.1 Fourierspektroskopie

Das Herzstück eines jeden Fourierspektrometers bildet ein Michelson-Interferometer. Eine breitbandige Strahlungsquelle wird durch einen Strahlteiler in zwei Teilstrahlen zerlegt: der eine wird an einem ortsfesten Spiegel reflektiert, der andere wiederum an einem sich kontinuierlich bewegenden Spiegel. Danach werden die beiden Teilstrahlen wieder überlagert und es ergibt sich ein zeitabhängiges Interferenzsignal $I(\delta(t))$, das so genannte *Interferogramm*. Die Zeitabhängigkeit des Interferenzsignals folgt dabei aus der sich kontinuierlich ändernden optischen Wegdifferenz $\delta(t)$. Die Gesamtfeldstärke am Detektor ergibt sich als Summe der Felder der beiden Einzelstrahlen:

$$E_{\text{Det}}(\tilde{\nu}, \delta(t)) = E_1(\tilde{\nu}) \cdot e^{2\pi i \tilde{\nu}(ct - \delta(t))} + E_2(\tilde{\nu}) \cdot e^{2\pi i \tilde{\nu} ct} \quad (4.1)$$

Hierbei wurde bereits die in der Infrarotspektroskopie übliche Wellenzahl $\tilde{\nu}$ verwendet:

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda = E/(hc) \quad \text{mit } [\tilde{\nu}] = \text{cm}^{-1} \quad \text{und } 1\text{cm}^{-1} \approx 0.123984\text{meV} \quad (4.2)$$

Die vom Detektor gemessene Größe ist die Intensität, summiert über alle Wellenzahlen (bzw. Frequenzen), in Abhängigkeit von der optischen Wegdifferenz:

$$I_{\text{Det}}(\delta(t)) \propto \int_0^\infty \text{Re}(E_{\text{Det}}(\tilde{\nu}, \delta(t)))^2 d\tilde{\nu} \quad (4.3)$$

Setzt man für die Feldstärke den Ausdruck 4.1 ein, so lässt sich das Integral 4.3 in zwei Anteile separieren. Der erste stellt einen zeit- bzw. wegunabhängigen konstanten Untergrund dar. Der zweite, durch die Spiegelbewegung modulierte Anteil $I_{\text{mod}}(\delta(t))$ enthält die Informationen über das Spektrum:

$$I_{\text{Det}}(\delta(t)) \propto \frac{1}{2} \int_0^\infty (E_1(\tilde{\nu})^2 + E_2(\tilde{\nu})^2) d\tilde{\nu} + \underbrace{\int_0^\infty E_1(\tilde{\nu})E_2(\tilde{\nu}) \cos 2\pi\tilde{\nu}\delta(t) d\tilde{\nu}}_{I_{\text{mod}}(\delta(t))} \quad (4.4)$$

Nach Subtraktion des konstanten Untergrundes durch eine einfache Basislinienkorrektur kann nun durch Fourieranalyse des modulierten Anteils $I_{\text{mod}}(\delta(t))$ das Spektrum $I(\tilde{\nu})$ rekonstruiert werden:

$$I(\tilde{\nu}) = \mathcal{FT}[I_{\text{mod}}(\delta(t))] = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty e^{-2\pi i \tilde{\nu} \delta(t)} I_{\text{mod}}(\delta(t)) d\delta(t) \quad (4.5)$$

In der gesamten Rechnung wurde $\delta(t)$ nicht durch $v_{\text{Spiegel}} \cdot t$ ersetzt, sondern mitgeführt. Auch die Fouriertransformation selbst wurde nicht durch Integration über

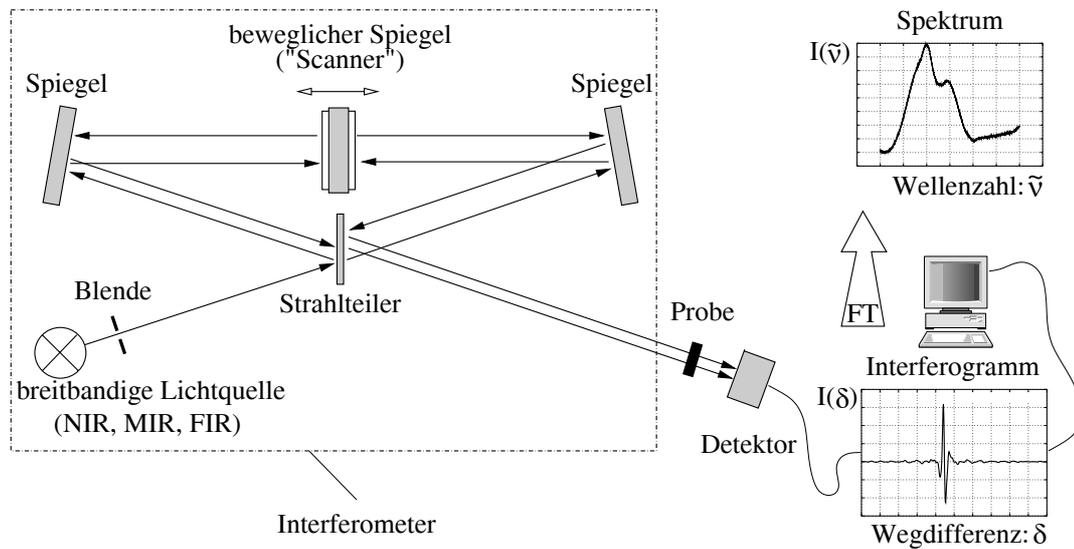


Abbildung 4.1: Prinzipskizze eines Interferometers in der so genannten Genzel-Geometrie, die im Bruker IFS 113v Fourierspektrometer verwendet wird. Durch typische Spiegelgeschwindigkeiten von einigen cm/s erscheinen elektromagnetische Wellen aus dem THz-Bereich im Interferogramm als Modulationen im kHz-Bereich.

die Zeit, sondern über $\delta(t)$ vorgenommen. Der Grund hierfür ist, dass auch die technische Realisierung auf dieser Basis funktioniert. In der Praxis würden sonst Schwankungen der Spiegelgeschwindigkeit die Genauigkeit der Methode auf der Zeitbasis extrem einschränken und schlimmstenfalls, z.B. wenn der Spiegelbewegung mechanische Schwingungen überlagert sind, Artefakte erzeugen.

Aus diesem Grund wird das Interferogramm als Funktion der optischen Wegdifferenz $\delta(t)$ aufgezeichnet. Durch die zeitgleiche Messung des Interferogramms eines Helium-Neon-Lasers, das eine einfache Cosinus-Form ergibt, lässt sich die relative Position des Spiegels bestimmen. Das Interferogramm der breitbandigen Quelle hingegen hat sein Maximum, den so genannten Weißlichtpunkt, immer bei $\delta = 0$, da nur unter dieser Voraussetzung alle Frequenzen konstruktiv interferieren können. Durch Kombination der äquidistanten Nulldurchgänge des Helium-Neon-Signals und der Position des Weißlichtpunktes ist deshalb die Weglängendifferenz δ bestimmt.

Außerdem tritt an die Stelle der Integration in Gleichung 4.5 eine diskrete Fouriertransformation: bei jedem Nulldurchgang des Helium-Neon-Interferogramms wird ein Messpunkt aufgezeichnet. Die technische Umsetzung des Interferometers im verwendeten Bruker IFS 113v Fourierspektrometer ist in Abbildung 4.1 zu sehen. Im Gegensatz zu einem gewöhnlichen Michelson-Interferometer, bei dem ein Teilstrahl an einem ortsfesten Spiegel reflektiert wird, ist das Interferometer in der so genannten Genzel-Geometrie ausgeführt. Durch die Verwendung eines beidseitigen beweg-

lichen Spiegels entspricht eine Auslenkung x des Spiegels einer effektiven optischen Wegdifferenz von $\delta = 2x$. Da die erreichbare spektrale Auflösung eines Fourierpektrometers umgekehrt proportional zur maximalen Wegdifferenz ist ($\Delta\nu \approx 1/\delta_{max}$), wird durch die Verwendung der Genzel-Geometrie bei gleicher Baugröße die erreichbare Auflösung um den Faktor 2 verbessert.

Für das Bruker IFS 113v Fourierpektrometer ergibt sich damit eine erreichbare Auflösung von $\Delta\nu \approx 0.025\text{cm}^{-1} \hat{=} 3.1\mu\text{eV}$. Allerdings sind Messungen mit hoher spektraler Auflösung wegen des größeren Spiegelweges auch mit einer längeren Messzeit verknüpft. Theoretisch ist das zu messende Spektrum zwar durch einen Spiegeldurchlauf ("Scan") bestimmt, in der Praxis muss aber, abhängig vom angestrebten Signal/Rausch-Verhältnis, über viele solcher Scans gemittelt werden. Im Anregungs-Abfrage-Experiment, das im nächsten Abschnitt vorgestellt wird, musste über eine Größenordnung von ca. 1000 Scans gemittelt werden, um ein verwertbares induziertes Absorptionssignal zu erhalten. Bei Spiegelgeschwindigkeiten im Bereich von wenigen cm/s und einer spektralen Auflösung von ca. $30\mu\text{eV}$ ergeben sich für ein Einzelspektrum typische Messdauern von ca. 30 Minuten.

Der bewegliche Spiegel ("Scanner") wird annähernd reibungsfrei auf einem gasförmigen Stickstoff-Polster geführt und über ein Magnetfeld angetrieben. Prinzipiell lässt sich die Gesamtdauer einer Messung zwar durch die Wahl einer höheren Spiegelgeschwindigkeit reduzieren, zu hohe Geschwindigkeiten führen aber zu einer unruhigeren Spiegelbewegung und verschlechtern damit das Signal/Rausch-Verhältnis. Um innerhalb einer vertretbaren Zeit ein Spektrum zu erhalten, das den Anforderungen genügt, muss also in Abhängigkeit des Spektralbereiches die richtige Kombination der Parameter Auflösung, Anzahl der Scans, Spiegelgeschwindigkeit¹ gefunden werden. In einem realen Experiment kommen noch viele weitere Parameter hinzu, die vor allem mit der mathematischen Behandlung der diskreten Fourieranalyse verknüpft sind. Wie bereits in der Einführung erwähnt, soll hier aber auf eine eingehendere Beschreibung verzichtet werden.

Das Prinzip der Fourierpektroskopie ist zwar unabhängig vom Spektralbereich anwendbar, hat sich aber vor allem in der Infrarotspektroskopie durchgesetzt. Gerade im Infraroten haben die zur Verfügung stehenden breitbandigen Strahlungsquellen eine vergleichsweise geringe Strahlungsleistung. Im Gegensatz zu dispersiven Methoden hängt die erreichbare Auflösung nicht von der Verwendung kleiner Aperturen ab, weshalb die zur Verfügung stehende Intensität effizienter genutzt werden kann. Die meisten Linsenmaterialien weisen im Infraroten starke Absorptionsstrukturen, eine erhöhte Reflexion oder chromatische Abberation auf. Deshalb wird der experimentelle Strahlengang in der Infrarot-Fourierpektroskopie im Allgemeinen mit Spiegeln realisiert.

¹und der dazu "passende" Druck p_{N_2} des Stickstoffpolsters

4.2 Anregungs-Abfrage-Spektroskopie

In einem Anregungs-Abfrage-Experiment untersucht man mit einem Probestrahl ($\hat{=}$ Abfrage) die Änderung einer optischen Eigenschaft (i. A. Transmission bzw. Absorption oder Reflexion), die durch einen so genannten Pumpstrahl ($\hat{=}$ optische Anregung) verursacht wird. Es handelt sich also um eine differentielle Spektroskopiemethode, die umgangssprachlich aus nahe liegenden Gründen als “Pump-Probe-Spektroskopie” bezeichnet wird. Damit der Probestrahl keinen nennenswerten Einfluss auf die optischen Eigenschaften des Materials hat, liegt seine Intensität im Normalfall um einige Größenordnungen unter derjenigen des Pumpstrahls. Im Laufe der Zeit haben sich in der experimentellen Halbleiteroptik viele verschiedene Spielarten der Anregungs-Abfrage-Spektroskopie entwickelt: es werden sowohl Interband- als auch Intersubbandübergänge geprobt oder gepumpt und die Experimente erfolgen zum Teil orts- und/oder zeitaufgelöst.

Betreibt man differentielle Absorptionsspektroskopie, so kann man im Wesentlichen zwei Fälle unterscheiden: nimmt die Absorption auf Grund der optischen Anregung ab, spricht man von Ausbleichen oder induzierter Transparenz. Der umgekehrte Fall, die induzierte Absorption, bildet den Schwerpunkt dieser Arbeit. Im Vordergrund dieses Abschnitts sollen die Realisierung des Anregungs-Abfrage-Experiments, damit verbundene Probleme und deren Lösungen stehen. Da auf die genauen physikalischen Hintergründe des Experiments noch ausführlich in Kapitel 6 eingegangen wird, erfolgt hier zunächst eine rein qualitative Beschreibung.

4.2.1 Experimentelle Fragestellung

Durch Interbandanregung mit einem cw-Laser erzeugt man in Cu_2O eine Population von $1s$ -Exzitonen, deren Dichte sich als Funktion von Temperatur und Anregungsbedingungen einstellt. Vom $1s$ -Zustand aus existieren nun dipolerlaubte, optische Übergänge der Art $1s \rightarrow np$ zu den energetisch höher gelegenen Exzitonen der np -Serie. Abhängig von der Kombination der beteiligten $1s$ - und np -Spezies ergeben sich nominelle Übergangsenergien im Bereich $115\text{meV} \leq E \leq 152\text{meV}$. Man erwartet deshalb im langwelligen MIR-Bereich das Auftreten zusätzlicher (schwacher) Absorptionsstrukturen, die den verschiedenen $1s \rightarrow np$ Übergängen entsprechen. Die Transmission $Tr(\hbar\omega)$ durch eine Probe der Dicke d hängt exponentiell vom Absorptionskoeffizienten $\alpha(\hbar\omega)$ ab:

$$Tr(\hbar\omega) = I_0(\hbar\omega)e^{-\alpha(\hbar\omega)d} \quad (4.6)$$

wobei $I_0(\hbar\omega)$ das Spektrum der verwendeten Strahlungsquelle ist. Um Ungenauigkeiten durch einen eventuellen Fehler in der Probendicke zu vermeiden trägt man

als “Absorptionsspektrum” i.A. die optische Dichte $\alpha(\hbar\omega)d$ über der Energie auf. Bezeichnet man Transmission und Absorptionskoeffizient unter simultaner Laseranregung als $Tr^*(\hbar\omega)$ bzw. $\alpha^*(\hbar\omega)$, so ergibt sich die induzierte optische Dichte $\Delta\alpha d(\hbar\omega)$ als Differenz der optischen Dichten mit und ohne Laseranregung

$$\Delta\alpha d(\hbar\omega) = \alpha^*(\hbar\omega)d - \alpha(\hbar\omega)d = \ln\left(\frac{Tr(\hbar\omega)}{Tr^*(\hbar\omega)}\right). \quad (4.7)$$

Somit ist die experimentelle Bestimmung der induzierten Absorption² auf die Messung zweier Transmissionsspektren mit und ohne Laseranregung, unter ansonsten identischen Bedingungen zurückgeführt. Insbesondere tritt das Spektrum $I_0(\hbar\omega)$ der (Probe-) Strahlungsquelle in Gleichung 4.7 nicht mehr explizit auf. Aus physikalischer Sicht *muss* dies natürlich so sein, da die Gestalt des induzierten Absorptionsspektrums nicht vom Spektrum der verwendeten (Probe-) Strahlungsquelle abhängen darf.

In der Praxis spielt das Spektrum des Probestrahlers dennoch eine sehr wichtige Rolle: seine Intensität im relevanten Spektralbereich entscheidet über das Signal/Rausch-Verhältnis und damit über die Nachweisgrenze der induzierten Absorption.

4.2.2 Experimenteller Aufbau

Die atmosphärischen Gasmoleküle weisen gerade im infraroten Spektralbereich starke Absorptionslinien auf, die von Schwingungsübergängen (MIR) bzw. Rotationsübergängen (FIR) herrühren. Deshalb ist es unerlässlich das gesamte Volumen des Fourierspektrometers einschließlich des Strahlengangs zu evakuieren. Für den Entwurf und Aufbau eines Experiments ergeben sich daraus zusätzliche, teilweise “uncomfortable” Randbedingungen. Mechanische Verbindungen zu optischen Komponenten, die auch im abgepumpten Zustand justierbar sein sollen, müssen über spezielle Vakuumdurchführungen nach außen geführt werden. Vor allem aber ist der Teil des Spektrometervolumens, der für das eigentliche Experiment zur Verfügung steht, sehr begrenzt.

In Abbildung 4.2 ist der schematische Aufbau des Anregungs-Abfrage-Experiments dargestellt. Um den Pumplaser von außen einkoppeln zu können, wurde die Seitenwand des Spektrometers durch eine Plexiglasplatte ersetzt und der Strahlengang so arrangiert, dass die Stirnfläche der Probe zum Laser hin orientiert ist. Aus geometrischen Gründen lässt sich dabei ein kleiner Winkel von ca. 10° zwischen Pump- und Probestrahl nicht vermeiden.

²Im Folgenden wird nicht mehr streng zwischen den Begriffen “induzierte Absorption” und “induzierte optische Dichte” unterschieden

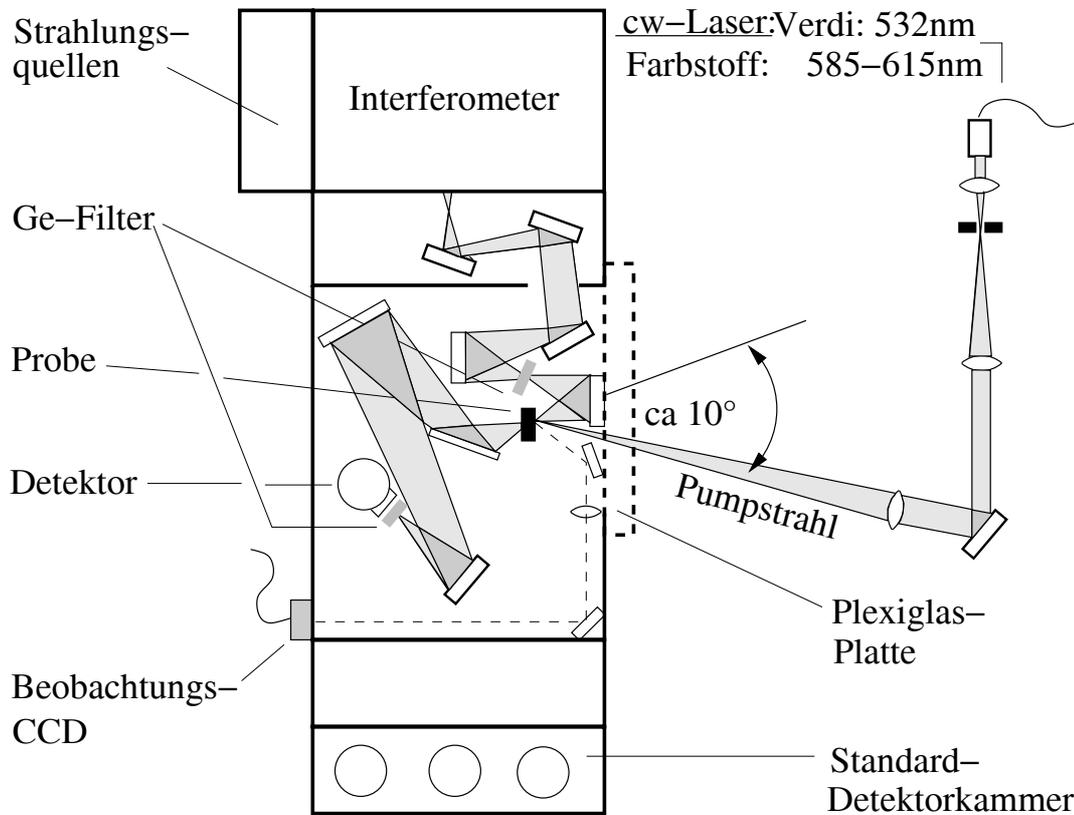


Abbildung 4.2: Übersicht des Anregungs-Abfrage-Experiments: die Außenmaße des Fourierspektrometers betragen ca. 1.10m x 2.50m. Zur Verbesserung des Signal-/Rausch-Verhältnisses wurde der Detektor in der gleichen Spektrometerkammer wie das Experiment installiert und zur Fokussierung auf den Detektor der Abbildungsmaßstab angepasst. Der Kryostat in dem sich die Probe befindet ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet.

Als MIR-Strahlungsquelle wurde ein Globar verwendet, ein auf 1450K geheizter SiC-Stab, der näherungsweise die Strahlungscharakteristik eines schwarzen Strahlers besitzt. Zur Detektion kam ein Stickstoff gekühlter MCT-Detektor zum Einsatz, dessen sensitives Element aus einem ternären Halbleiter ($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$) kleiner Bandlücke besteht³. Das Bruker IFS 113v Fourierspektrometer besitzt eine separate Detektorkammer in der normalerweise sämtliche Detektoren einschließlich der notwendigen elektronischen Anschlüsse untergebracht sind. Weil die Spiegel in der Detektorkammer softwareseitig angesteuert werden können bietet dies den Vorteil, dass man mit minimalem Aufwand zwischen verschiedenen Detektoren und damit auch verschiedenen Spektralbereichen auswählen kann. Wegen der unterschiedlichen Größe der ver-

³MCT $\hat{=}$ Mercury Cadmium Telluride

schiedenen Detektorelemente, aber auch aus Platzgründen, ist die Ausführung der Detektionskammeroptik ein Kompromiss. Insbesondere im Falle des MCT-Detektors geht ein erheblicher Teil des Signals in dieser Standardkonfiguration verloren. Weil auch im evakuierten Zustand ein Restdruck von ca. 1 mbar im Spektrometer herrscht führt auch die zusätzliche Laufstrecke sowie die Verwendung weiterer vier Spiegel zu einem beträchtlichen Signalverlust.

Um das Signal/Rausch-Verhältnis zu optimieren wurde der Detektor deshalb in der gleichen Kammer wie das eigentliche Experiment installiert und ein Abbildungsmaßstab gewählt, der das gesamte MIR-Signal auf den Detektor fokussiert. Insgesamt wurde auf diese Weise das gemessene Transmissionssignal um ca. einen Faktor 20 vergrößert.

Zur Interbandanregung der Cu_2O -Proben wurden über eine optische Faser wahlweise zwei verschiedene Laser aus einem Nachbarlabor importiert:

1) Zur Anregung oberhalb der Bandkante stand ein cw-Verdi-Laser ($\lambda = 532\text{nm} \cong 2.33\text{eV}$) zur Verfügung. In diesem Fall betrug die maximale Anregungsleistung direkt vor dem Spektrometer ca. 6 Watt.

2) Zur Anregung im phononenassistierten Absorptionskontinuum des 1s-Exzitons konnte alternativ mit dem Verdi-Laser ein cw-Farbstofflaser (CR-590 von Coherent, ebenfalls im Nachbarlabor) gepumpt werden. Der Farbstoff wird dabei mit einer Hochdruckdüse als freier Flüssigkeitsstrahl über eine Strecke von ca. 2cm quer durch den Resonator gepresst, dort optisch gepumpt und auf der anderen Seite wieder aufgefangen. Die erreichbare Ausgangsleistung hängt dabei entscheidend vom Profil des Farbstoffstrahls ab. Deshalb wurde zur Optimierung des Lasers eine spezielle, interferometrisch vermessene Hochdruckdüse und ein Vibrationsdämpfer eingebaut⁴. Als Farbstoff wurde Rhodamin 6G verwendet, dessen Emissionskurve durch Zugabe von Rhodamin B etwas ins Rote verschoben wurde. Im Emissionsmaximum ($E_{\text{max}} \approx 2.06\text{eV}$) betrug die verfügbare Anregungsleistung direkt vor dem Spektrometer ca. 1 Watt, bei $E = E_{\text{max}} \pm 50\text{meV}$ noch knapp die Hälfte.

Bevor der Laserstrahl die Probe erreicht muss er zunächst die Plexiglasplatte und zwei Kryostatenfenster passieren. Wegen dieser insgesamt sechs Diskontinuitäten im Brechungsindex kommt nur ca. $\frac{1}{3}$ der außerhalb des Spektrometers verfügbaren Anregungsleistung tatsächlich bei der Probe an. Dieser Effekt wurde genau vermessen und einschließlich der Reflexion an Probenvorderseite und Rückseite bei der Auswertung berücksichtigt.

Laserstreulicht kann im Fourierspektrometer in zweierlei Hinsicht Probleme bereiten:

1) Ein Teil des am Kryostaten reflektierten Laserlichts kann rückwärts durch den Strahlengang laufen und letztendlich auf den Strahlteiler im Michelson-Interferometer fokussiert werden. Da der Strahlteiler dadurch erwärmt wird, ist eine Änderung

⁴Beide Komponenten stammen von der Firma Radiant Dyes

seiner optischen Eigenschaften, die im Experiment fälschlicherweise als induziertes Absorptionssignal gedeutet werden könnte, nicht auszuschließen.

2) Bei Anregung mit dem Farbstofflaser wird ein nicht unerheblicher Anteil des Lasers durch die Probe transmittiert und gemeinsam mit dem MIR-Probestrahl auf den Detektor fokussiert. Selbst wenn die Intensität des Lasers zeitlich absolut konstant wäre, würde dieser Effekt nicht durch die Basislinienkorrektur des Interferogramms behoben. Durch die hohe Intensität des Lasers würde der Detektor schon weit im Sättigungsbereich betrieben, an Dynamik verlieren und falsche Intensitätsverhältnisse liefern. Da aber die Intensität des Farbstofflasers zeitlich leicht variiert, werden auch zusätzliche statistisch verteilte Fourierkomponenten erzeugt, die das Rauschen der Detektion deutlich erhöhen.

Beide Streulichtprobleme können durch die Wahl eines passenden optischen Filters gelöst werden. Die Anforderungen an den Filter sind dabei eine möglichst hohe Transmission und keinerlei Pump-Probe-Signal im relevanten Spektralbereich. Als ideal für diesen Zweck haben sich spezielle Germanium-Filter der Firma L.O.T. erwiesen. Ihre Transmission liegt zwischen 100meV und 200meV bei über 90% und sie zeigen bei Raumtemperatur in diesem Spektralbereich keinerlei differentielle Transmission. Wie Abbildung 4.2 zu entnehmen ist, wurde ein Filter direkt vor dem MCT-Detektor platziert und ein Weiterer zwischen Kryostat und Interferometer.

Zur Kontrolle von Position und Größe des Laserspots auf der Probe wurde außerdem innerhalb des Spektrometers eine Optik installiert, die das Bild der Probenoberfläche, ebenfalls durch eine Plexiglasscheibe, auf eine außen montierte CCD-Kamera abbildet.

4.2.3 Tieftemperaturtechnik

Der ursprünglich zusammen mit dem Spektrometer angeschaffte Durchflusskryostat hat den entscheidenden Nachteil, dass er keinerlei Justiermöglichkeit bezüglich der Probenposition besitzt. Des Weiteren hat er eine relativ große Querschnittsfläche, wodurch das bereits angesprochene Platzproblem im Spektrometer zusätzlich verschärft wird. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit zusammen mit dem Techniker der Arbeitsgruppe, A. Hepting, ein neuer Kryostat entwickelt. Da aus Platzgründen ein Badkryostat von vorne herein nicht in Frage kam, wurde das Durchflussprinzip beibehalten.

Der neue Kryostat ist von außen über Mikrometerschrauben in allen drei Raumrichtungen justierbar was das Arbeiten mit dem System extrem vereinfacht. Der Strahlengang für ein Experiment wird immer bei offenem Spektrometer und Raumtemperatur aufgebaut und justiert. Kühlt man aber (bei evakuiertem Spektrometer) den Kryostaten ab, ändert sich auf Grund der thermischen Kontraktion der Kryostatenkomponenten die Position der Probe im Strahlengang und das Signal nimmt

Standard-Kryostat "Pump-Probe"-Kryostat

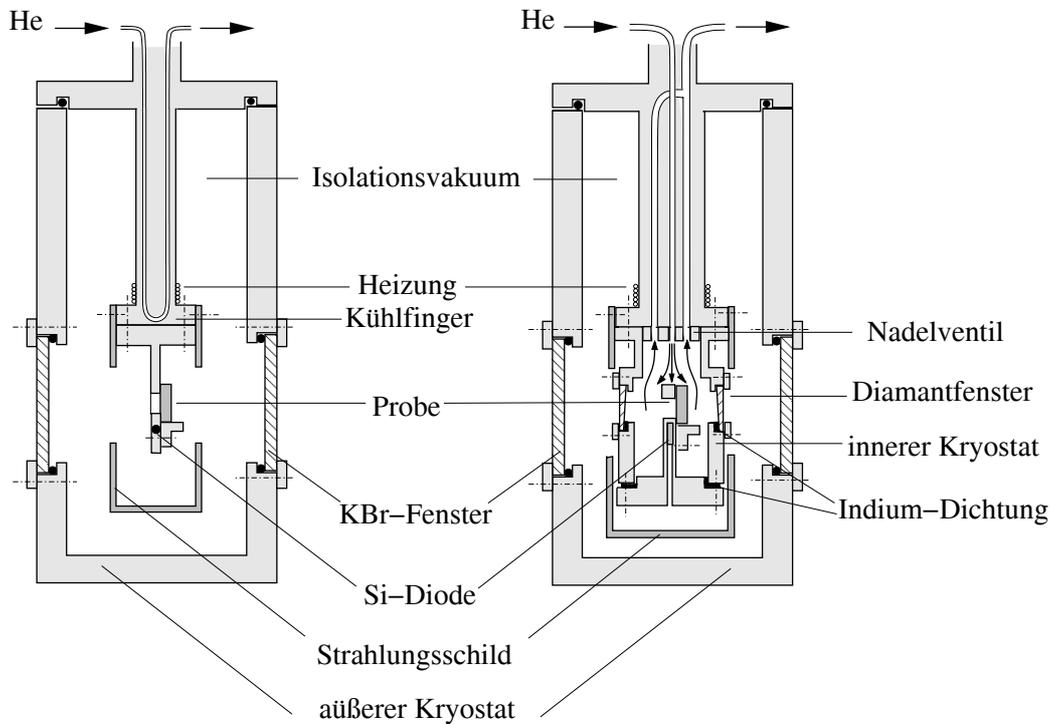


Abbildung 4.3: Links: Funktionsweise des Durchflusskryostaten wie er für Standardmessungen von Absorption und Reflexion eingesetzt wird. Die Probe befindet sich direkt im Isolationsvakuum und die Kühlung erfolgt über den thermischen Kontakt des Probenhalters zu einem Kühlfinger. **Rechts:** Erweiterung des Kryostaten, die bei den Pump-Probe-Messungen Verwendung fand. In den äußeren Kryostaten wird ein innerer Kryostat mit Diamantfenstern eingesetzt. Die Probe steht direkt im Heliumstrom, wodurch die Kühlung bzw. Wärmeabführung effizienter wird.

deutlich ab. Mit dem alten System musste man deshalb notgedrungen mit den wenigen von außen zugänglichen Spiegeln das Signal erneut maximieren, wodurch das letztendlich erreichte Signal erheblich schwächer war. Mit dem neuen Kryostaten muss der einmal justierte Strahlengang nicht mehr verändert werden. Am Ende des Abkühlvorgangs wird das Signal erneut maximiert indem die Probe einfach wieder in den Fokus der MIR-Strahlungsquelle gefahren wird.

Das Prinzip des Durchflusskryostaten, wie er für Standardmessungen verwendet wird, ist auf der linken Seite von Abbildung 4.3 zu sehen. Der Probenhalter wird über einen Kühlfinger abgekühlt und die Probe befindet sich im Isolationsvakuum. Auf diese Art können minimale Temperaturen von ca. 10K erreicht werden. Die Probe steht auf einem kleinen Vorsprung und der thermische Kontakt zum Probenhalter

wird durch eine spezielle, auch bei tiefen Temperaturen sehr gut Wärme leitende Paste bewerkstelligt (“Apiezon” von der Firma L.O.T.). Dabei handelt es sich um ein Vakuumfett, das zur besseren Wärmeleitung Kupfer-Nanopartikel enthält. Es hat insbesondere die Eigenschaft, dass es auch bei Helium-Temperatur (4.2K) nicht aushärtet, sondern viskos bleibt. Deshalb können auch bei tiefen Temperaturen nennenswerte Verspannungen der Probe ausgeschlossen werden.

Als Temperatursensor wurde eine Si-Diode verwendet, die in einer Bohrung nahe der Probe unter gebracht war, wobei der thermische Kontakt zum Probenhalter ebenfalls mit Apiezon hergestellt wurde. Da eine nennenswerte Erwärmung der Probe durch die MIR-Quelle ausgeschlossen werden kann, stimmen bei normalen Absorptionsmessungen die angezeigte und die tatsächliche Proben-Temperatur in sehr guter Näherung überein ($\Delta T < 1\text{K}$).

Im Anregungs-Abfrage-Experiment ändert sich dieser Sachverhalt grundlegend. Ein Großteil der von der Probe absorbierten Anregungsleistung wird letzten Endes in Wärme umgewandelt. Durch die Laseranregung kann ein starker Temperaturgradient zwischen Probe und Temperatursensor entstehen und es stellt sich die Frage nach der *tatsächlichen* Proben-Temperatur. Im hier diskutierten Fall kann diese Frage mit großer Genauigkeit beantwortet werden. Die im nächsten Kapitel diskutierten Absorptionsbanden von Cu_2O im MIR zeigen eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit, die sich hervorragend eignet um die tatsächliche Proben-Temperatur zu bestimmen.

Unter Verwendung dieser Methode stellte sich der Standardkryostat als ungeeignet für das Anregungs-Abfrage-Experiment heraus. Die Abführung der entstehenden Wärme ist bei den verwendeten Anregungsleistungen mit einem einfachen Kühlfingerkontakt nicht mehr möglich⁵. Auch bei maximalem Heliumdurchfluss konnten bei typischen Anregungsleistungen von einigen 100mW keine Proben-Temperaturen unter ca. 150K erreicht werden.

Deshalb wurde für das Anregungs-Abfrage-Experiment eine Pump-Probe-Erweiterung des Kryostaten entwickelt. Es handelt sich dabei um einen zweiten, inneren Kryostaten der in den Äußeren eingesetzt wird (Abbildung 4.3). Die Probe befindet sich nun nicht mehr im Isolationsvakuum sondern direkt im Heliumstrom, sodass eine deutlich effizientere Kühlung möglich ist. Dabei gestaltete sich vor allem die Wahl der inneren Fenster als schwierig. Da der gesamte innere Kryostat abgekühlt wird, treten durch thermische Expansion/Kontraktion erhebliche mechanische Spannungen auf. Auch der auftretende Druckgradient (innen: einige 100mbar Heliumatmosphäre; außen: Isolationsvakuum von ca. 10^{-6}mbar) sorgt für eine weitere Beanspruchung und erfordert eine besonders gute Abdichtung der Fenster. Außerdem ergeben sich als Forderungen an die spektralen Eigenschaften der Fenster eine hohe Transmission für

⁵In der Tieftemperaturtechnik spricht man in diesem Zusammenhang von der maximalen “Kühlleistung”

Pump- und Probestrahl und kein differentielles Transmissionssignal im relevanten Spektralbereich.

Als Fenstermaterial, das all diese Kriterien erfüllt, erwies sich schließlich aus der Gasphase hergestellter CVD-Diamant⁶. CVD-Diamant hat vom sichtbaren Spektralbereich bis ins FIR eine konstante Transmission von 70%, eine hohe Wärmeleitfähigkeit und ist mechanisch sehr belastbar. Es wurden Fenster mit einem Durchmesser von 13mm eingesetzt und mit Indium, das auch bei Heliumtemperaturen noch weich bleibt, abgedichtet. Um Fabry-Perot Interferenzen zu vermeiden, haben die Fenster einen keilförmigen Querschnitt, kontinuierlich von $400\mu\text{m}$ auf $350\mu\text{m}$ abnehmend. Mit dem Pump-Probe-Kryostaten können ohne äußere Anregung tatsächlich Heliumtemperaturen erreicht werden, d.h. der innere Kryostat kann mit flüssigem Helium geflutet werden. Im Anregungs-Abfrage-Experiment lag durch die zusätzliche Wärmeentwicklung die tiefste Probestemperatur, die noch stabil gehalten werden konnte, bei 10K. Die Heizung und der PC-gesteuerte Regelkreislauf wurden nur bei höheren Temperaturen ab ca. 60K eingesetzt. Bei niedrigeren Temperaturen ist eine reine Regelung über den Heliumdurchfluss ($\Delta T \ll 1\text{K}$) der computergesteuerten Regelung ($\Delta T \approx 1\text{K}$) vorzuziehen.

Im Anregungs-Abfrage-Experiment nimmt man zunächst ein Transmissionsspektrum hoher Qualität (ca. 1000 Scans) ohne Laseranregung auf. Mit Laseranregung erfolgt dann zunächst eine kürzere Transmissionsmessung (ca. 200 Scans) und es wird am Laborcomputer der Quotient der beiden Spektren gebildet. Auf Grund der angesprochenen ausgeprägten Temperaturabhängigkeit einiger Absorptionsbanden im MIR, gibt es im Quotienten der beiden Transmissionsspektren Bereiche, die abhängig vom Temperaturverhältnis der beiden Messungen charakteristisch "verkippt" sind. Aus der Richtung der Verkippung lässt sich folgern ob die Probestemperatur mit Laseranregung zu hoch oder zu tief war und man regelt den Heliumfluss entsprechend nach. Dieser Vorgang wird iterativ solange wiederholt (i.A. ca. 5 Durchläufe) bis die Verkippung vollständig kompensiert ist. Erst danach wird die eigentliche Pump-Probe-Messung (1000 Scans) mit Laseranregung durchgeführt.

Die beschriebene Methode ist derart temperatursensitiv, dass sich die Probestemperatur zwischen Pump- und Probemessung selbst bei konservativer Schätzung um maximal 0.5K unterscheidet. Die tatsächliche Probestemperatur folgt aus der Messung ohne Laseranregung. Addiert man alle auftretenden Fehler, also Temperaturmessung ohne Anregung, Differenz zwischen Pump- und Probemessung sowie Temperaturschwankungen während der Messungen erhält man einen Größtfehler von $\Delta T \approx 1.5\text{K}$ für Temperaturen bis ca. 60K und $\Delta T \approx 2.5\text{K}$ bei höheren Temperaturen.

⁶CVD = Chemical Vapor Deposition

Kapitel 5

Optische Eigenschaften von Cu_2O im mittleren Infrarot

Um die Ergebnisse des Anregungs-Abfrage-Experiments besser einschätzen zu können, wurden sämtliche Proben im entsprechenden Spektralbereich (ca. 100meV-200meV) charakterisiert. Obwohl die nominellen $1s \rightarrow np$ Übergangsenergien bereits deutlich über den Energien der fundamentalen Gitterschwingungen liegen, treten in diesem Spektralbereich dennoch markante Absorptionslinien auf, die Gegenstand dieses Kapitels sind. Dass es sich hierbei tatsächlich um Absorptions- und nicht etwa um Reflexionsstrukturen handelt, kann aus zweierlei Gründen als gesichert angenommen werden. Zum einen skalieren die diskutierten Banden mit der Probendicke, zum anderen wurde im Rahmen von [20] gezeigt, dass die Reflexion in diesem Spektralbereich näherungsweise konstant ist.

Die physikalische Natur der beobachteten Absorptionsbanden wird im Rahmen von Biphononen, Multiphononresonanzen und lokalisierten Phononmoden diskutiert, kann aber nicht in allen Fällen zweifelsfrei geklärt werden. Ein besonderes Augenmerk wird vor allem auf die Konsequenzen hinsichtlich der Messung der intraexzitonen $1s \rightarrow np$ Übergänge gelegt. Es werden Spektralbereiche identifiziert in denen eventuell mit Artefakten durch Probenerwärmung zu rechnen ist. Des Weiteren stellt sich heraus, dass ein Teil des relevanten Spektralbereiches durch eine relativ starke Absorptionsbande verdeckt wird.

5.1 Übersicht der MIR-Absorptionsbanden

In Abbildung 5.1 ist eine Übersicht des MIR-Absorptionsspektrums im Bereich der nominellen $1s \rightarrow np$ Übergangsenergien zu sehen. Oberhalb des abgebildeten Ener-

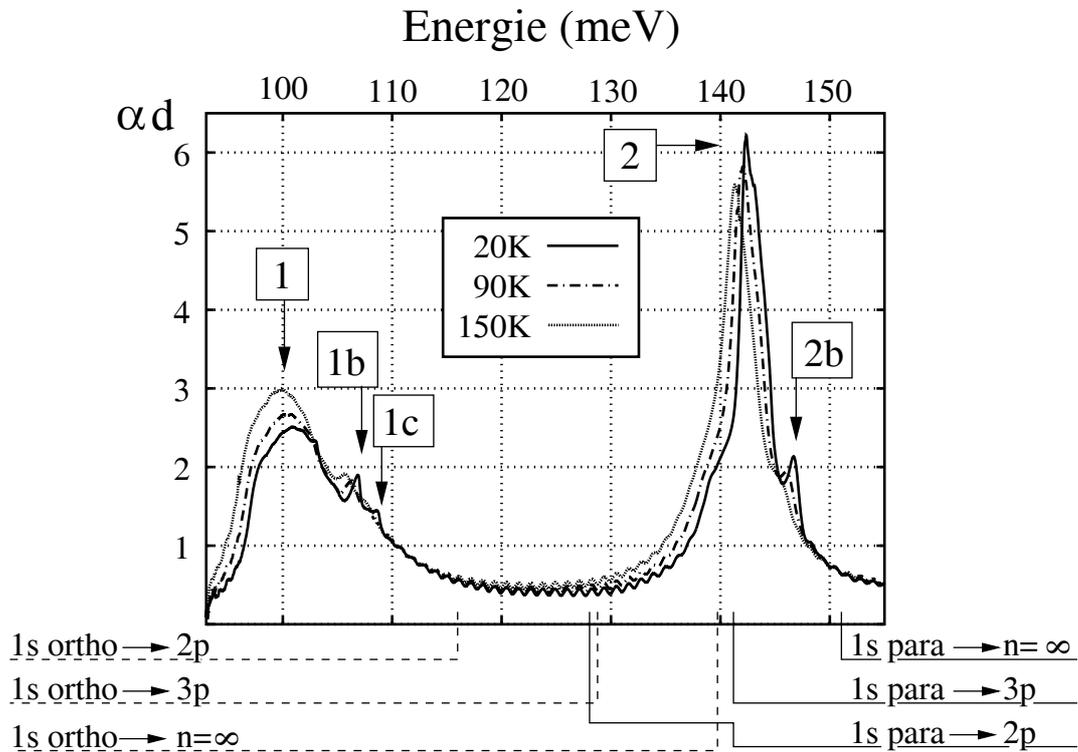


Abbildung 5.1: Cu_2O -Absorptionsspektrum im MIR (Probe W1.4) für drei verschiedene Temperaturen. Die angegebenen nominellen $1s \rightarrow np$ Übergangsenergien beziehen sich auf eine Temperatur von $T = 6\text{K}$, wobei $1s \text{ para/ortho} \rightarrow n = \infty$ die Ionisation eines $1s$ -Exzitons beschreibt. Der konstante Offset von ca. 0.4 wird durch Reflexionsverluste verursacht, die schwachen Oszillationen im mittleren Bereich entstehen auf Grund der geringen Probendicke durch Fabry-Perot Interferenzen.

giebereiches treten zumindest bis zu Energien von ca. 400meV keine vergleichbar starken Absorptionsstrukturen mehr auf und das Material ist relativ transparent. Für die Diskussion wurde die dünnste Probe W1.4 ($d = 210\mu\text{m}$) ausgewählt, da nur in diesem Fall auch noch im Maximum der stärksten Absorptionsbande eine endliche Transmission messbar war.

Für das Anregungs-Abfrage-Experiment sind derart dünne Proben allerdings nur bedingt geeignet. Wie sich in Kapitel 6 herausstellen wird, ist unter den verwendeten Anregungsbedingungen ein Nachweis von Transmissionsänderungen der Größenordnung 10^{-3} notwendig. Die bei dünnen Proben auftretenden Fabry-Perot Interferenzen mitteln sich zwischen Pump- und Probemessung aber nicht immer exakt heraus, was das Auffinden von induzierten Absorptionsstrukturen zusätzlich erschwert. Außerdem kann bei zu geringer Probendicke die Exzitonendichte durch Oberflächenrekombination zusätzlich begrenzt werden. Andererseits nimmt das Transmissions-

signal exponentiell mit der Probendicke ab, was sich ebenfalls in einer Verschlechterung des Signal/Rausch-Verhältnisses äußert. Als guter Kompromiss zur Minimierung dieser konkurrierenden Effekte stellten sich für das Anregungs-Abfrage-Experiment Probendicken zwischen $600\mu\text{m}$ und 1mm heraus.

Das Absorptionsspektrum lässt sich phänomenologisch in zwei Haupt- (1, 2) und 3 Nebenbanden (1b, 1c, 2b) einteilen. Auf Grund der Lage der Absorptionsbanden ergeben sich für die verschiedenen $1s \rightarrow np$ Übergänge sehr unterschiedliche Nachweisgrenzen. Insbesondere macht Bande 2, abhängig von der jeweiligen Probendicke und Temperatur, einen Spektralbereich von ca. 10meV für das Anregungs-Abfrage-Experiment völlig unzugänglich. Berücksichtigt man die spektralen Charakteristiken von verwendetem Detektor und MIR-Strahlungsquelle, und sortiert nach abnehmendem Signal/Rausch-Verhältnis, liegen innerhalb des Messfensters folgende Übergänge: $1s \text{ para} \rightarrow 2p$, $1s \text{ ortho} \rightarrow 2p$, $1s \text{ ortho} \rightarrow 3p$, $1s \text{ para} \rightarrow \infty$.

Besonders hervorzuheben ist die Tatsache, dass das Absorptionsspektrum gerade im Bereich der nominellen $1s \text{ para/ortho} \rightarrow 2p$ Übergänge keinerlei temperaturabhängige spektral schmale Charakteristiken aufweist, die im Anregungs-Abfrage-Experiment Artefakte verursachen könnten.

5.2 Biphononen, Multiphononen und lokalisierte Phononmoden

5.2.1 Biphononen

Das Konzept des Biphonons wurde von V.M. Agranovich (z.B. [58]) eingeführt und beschreibt den gebundenen Zustand von zwei Phononen. Es handelt sich um eine fundamentale Anregung des Festkörpers, die sich mit einem definierten Wellenvektor \vec{k} ausbreitet und demnach als Quasi-Teilchen aufgefasst werden kann.

Die Ausbildung eines solchen gebundenen Zustands setzt eine (attraktive) Phonon-Phonon-Wechselwirkung voraus. Da in der harmonischen Näherung, bei der das Potential zwischen den Gitteratomen parabolisch angenähert wird, keine derartige Wechselwirkung existiert, enthält diese Theorie das Biphonon als fundamentale Anregung nicht. Deshalb ist eine notwendige Bedingung für die Existenz von Biphononen, dass ausreichend große Anharmonizitäten vorhanden sind, die eine Wechselwirkung erst ermöglichen. Die Gesamtenergie eines Biphonons ergibt sich als Summe der Energien der beiden konstituierenden Phononen, reduziert um die Bindungsenergie:

$$E_{\text{Biphonon}}(\vec{k}) = E_1(\vec{k}_1) + E_2(\vec{k}_2) - E_B(\vec{k}). \quad (5.1)$$

Biphononen können optisch aktiv sein und wurden erstmals in [59] durch Infrarotspektroskopie beobachtet.

5.2.2 Multiphononresonanzen

Im Gegensatz zu Biphononen handelt es sich bei Multiphononen um eine Vielteilchenanregung in Form einer linearen Superposition von Phononen. Im einfachsten Fall können durch Infrarotanregung simultan zwei Phononen des gleichen Zweigs mit der Frequenz ω erzeugt werden. Das Absorptionsspektrum enthält dann den ersten harmonischen Oberton des entsprechenden Phonons bei $E = 2\hbar\omega$.

Im allgemeinen Fall der linearen Superposition können viele Phononen verschiedener Zweige simultan erzeugt, aber auch vernichtet werden [60]. Eigentlich müsste man bei einer solchen Überlagerung zwar von Kombinationstönen sprechen, die meisten Autoren behalten aber auch für den verallgemeinerten Prozess die Bezeichnung Oberton bei. Das Absorptionsmaximum ergibt sich in diesem Fall bei

$$E = \sum_i n_i E_i(\vec{k}_i) \quad \text{mit } n_i \in \mathbb{Z}_0 \quad \text{und} \quad \sum_i n_i \vec{k}_i = 0, \quad (5.2)$$

wobei über alle Phononenzweige i summiert wird. Prozesse in denen nur Phononen erzeugt werden ($n_i \geq 0$) bezeichnet man als Summationsprozesse, wenn auch Phononen vernichtet bzw. absorbiert werden spricht man von Konfluenzprozessen [60]. Nach Gleichung 5.2 können prinzipiell Phononen der gesamten Brillouinzone beitragen, was die Zuordnung auftretender Resonanzen erheblich erschwert. Die Hauptbeiträge erwartet man aber aus Bereichen des \vec{k} -Raums mit hoher Zustandsdichte also insbesondere aus Bereichen hoher Symmetrie, wie dem Γ -Punkt und den Rändern der Brillouinzone [61]. Die Auswahlregeln für Multiphononprozesse in Cu_2O werden im Rahmen der Diskussion der Seitenbanden in Abschnitt 5.4 näher beleuchtet.

5.2.3 Lokalisierte Phononmoden

Enthält das Kristallgitter Punktdefekte wie Substitutionsatome, Zwischengitteratome oder Fehlstellen, können so genannte lokalisierte Phononmoden entstehen [32]. Eine solche Gitterschwingung kann nicht als ebene Welle mit definiertem Wellenvektor \vec{k} durchs Gitter propagieren. Sie ist in der Umgebung des Punktdefekts lokalisiert und die Schwingungsamplitude nimmt mit zunehmendem Abstand exponentiell ab. Ist die Masse des Punktdefekts im Vergleich zu den Atomen des umgebenden Gitters groß und/oder die Bindung verhältnismäßig “weich”¹, so fällt die Eigenfrequenz

¹Im Rahmen des linearen Kettenmodells entspräche dies einer kleinen Federkonstante

in das Frequenzband der fundamentalen Gitterschwingungen. Eine endliche Kopplung vorausgesetzt, kann die lokalisierte Schwingung schnell in Fundamentalmoden zerfallen und man erwartet keine ausgeprägte Absorptionsbande [32]. Unter diesen Bedingungen bezeichnet man die lokalisierte Gitterschwingung auch als resonante Mode [62].

Im umgekehrten Fall, also einer geringeren Masse des Punktdefekts und/oder einer vergleichsweise "harten" Bindung liegt die lokalisierte Phononmode oberhalb der höchsten Eigenfrequenz der fundamentalen Gitterschwingungen. Wegen des fehlenden Überlapps mit anderen Phononmoden kann sich eine solche lokalisierte Phononmode in Form einer zusätzlichen Absorptionsbande bemerkbar machen. Gleiches gilt auch für den Fall, dass die Eigenfrequenz zwar innerhalb des Frequenzbandes der Fundamentalmoden liegt, aber nur eine geringe bzw. verschwindende Kopplung an diese existiert.

5.3 MIR-Absorptionsbande bei 142meV

Die im MIR-Spektrum dominierende Absorptionsbande bei ca. 142meV wurde im Lauf der Zeit auf die unterschiedlichsten Weisen interpretiert. In einer frühen Publikation wurde sie durch interexzitonische Übergänge von der gelben in die grüne Exzitonserie erklärt [16]. Die Argumentation basiert auf der Annahme, dass durch den sichtbaren Anteil der verwendeten Infrarotquelle Exzitonen der gelben Serie erzeugt werden, die ihrerseits durch Infrarotanregung in die grüne Serie angeregt werden können (vgl. Cu_2O -Bandstruktur: S.11, Abb. 2.3). Danach wurde Bande 2 zunächst als lokalisierte Phononmode interpretiert [62] und in [63] schließlich als Multiphononresonanz. Alle zitierten Arbeiten haben allerdings gemein, dass es sich um rein qualitative Interpretationen handelt, denen keine quantitativen Untersuchungen zu Grunde liegen.

In einer ausführlichen Arbeit [31] werden die oben angeführten Erklärungen entkräftet und gezeigt, dass insbesondere die Temperaturabhängigkeit von Bande 2 den Schluss nahe legt, dass es sich dabei um ein Biphonon handelt. Im Folgenden werden die wesentlichen Argumente aus [31] kurz zusammengefasst.

Zunächst wird die Probe in einem Anregungs-Abfrage-Experiment oberhalb der gelben Bandkante mit einem cw-Laser angeregt, dessen Intensität um Größenordnungen über der Intensität des sichtbaren Anteils der Infrarotstrahlungsquelle liegt. Unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen treten lediglich Erwärmungseffekte auf: die Bande verschiebt sich zu kleineren Energien hin und wird etwas breiter, ihre Intensität nimmt aber nicht zu. Deshalb kann eine Erklärung durch interexzitonische Übergänge, wie sie in [16] vorgeschlagen wurde, ausgeschlossen werden.

Würde es sich bei Bande 2 um eine Multiphononresonanz handeln, so müsste sich

ihre energetische Lage genauso mit der Temperatur ändern, wie die Summe der konstituierenden Phononen insgesamt. Eine ausführliche Untersuchung der Temperaturabhängigkeit in [31] zeigt, dass dieser Zusammenhang weder für die in [63] vorgeschlagenen, noch für andere nahe liegende Phononenkombinationen erfüllt ist. Nimmt man stattdessen an, dass Bande 2 durch ein Biphonon verursacht wird, das durch den gebundenen Zustand aus zwei identischen TO-Phononen ($\Gamma_{15}^{-(2)}(\text{TO})$, $E_{\text{TO}} \approx 74.4 \text{ meV}$) entsteht, erwartet man nach [64] eine Temperaturabhängigkeit $E_2(T)$ der Art

$$E_2(T) = E_2(0) - C_1 \cdot T - C_2 \cdot [f_{\text{BE}}(E_{\text{TO}}, T) + f_{\text{BE}}(E_2(0) - E_{\text{TO}}, T)] - C_3 \cdot f_{\text{BE}}(E_{\text{TO}}, T) \cdot [f_{\text{BE}}(E_{\text{TO}}, T) + 1]. \quad (5.3)$$

Hierbei sind $f_{\text{BE}}(E, T)$: Bose-Einstein Verteilung mit dem chemischen Potential $\mu = 0$; C_1 : Anpassungsparameter, der die thermische Expansion berücksichtigt; C_2, C_3 : Anpassungsparameter, die ein Maß für die Anharmonizität darstellen.

Unter Verwendung von Gleichung 5.3 lässt sich in [31] die gefundene Temperaturabhängigkeit hervorragend reproduzieren. In ähnlicher Weise wird auch die temperaturabhängige Halbwertsbreite in Einklang mit dem Biphononenmodell gebracht, wobei in diesem Fall sogar nur ein freier Anpassungsparameter benötigt wird.

Da es sich bei Bande 2 um die stärkste Absorptionsbande im Bereich der nominellen $1s \rightarrow np$ Übergangsenergien handelt, soll nun im Rahmen des Lorentz-Oszillator-Modells abgeschätzt werden ob bereits ein merklicher Einfluss auf die dielektrische Funktion vorliegt. Diese Frage ist deshalb von Belang, weil bei der Herleitung des Zusammenhangs zwischen induzierter Absorption und $1s$ -Exzitondichte in Kapitel 6 die dielektrische Funktion im Spektralbereich der $1s \rightarrow 2p$ Übergänge mit eingeht. In der folgenden Abschätzung werden alle Näherungen so durchgeführt, dass der Einfluss von Bande 2 auf die dielektrische Funktion, eher über- als unterschätzt wird. Ferner werden nicht alle verwendeten Zusammenhänge explizit angegeben, da es sich dabei um Standardgleichungen der Festkörperoptik handelt, die in vielen Lehrbüchern zu finden sind [32].

Aus der Größenordnung der optischen Dichte von $\alpha d_{\text{max}} \approx 10$ bei $\hbar\omega_0 \approx 142 \text{ meV}$ (Abb. 5.1) ergibt sich nach Division durch die Probendicke ein Absorptionskoeffizient von $\alpha_{\text{max}} \approx 500 \text{ cm}^{-1}$. Daraus erhält man für den Imaginärteil der komplexen Brechzahl, den so genannten Extinktionskoeffizienten, einen Wert von $\kappa_{\text{max}} = c\alpha_{\text{max}}/(2\omega_0) \approx 0.04$, wobei c die Lichtgeschwindigkeit ist.

Weiterhin schätzen wir die Halbwertsbreite der Resonanz zu $\hbar\Gamma \approx 3 \text{ meV}$ ab woraus sich eine Dämpfung $\Gamma \approx 4.5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ergibt. Im Lorentz-Modell lässt sich die komplexe dielektrische Funktion $\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ schreiben als

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_B \left(1 + \frac{f' \cdot (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2} + i \cdot \frac{\omega \Gamma f'}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2} \right), \quad (5.4)$$

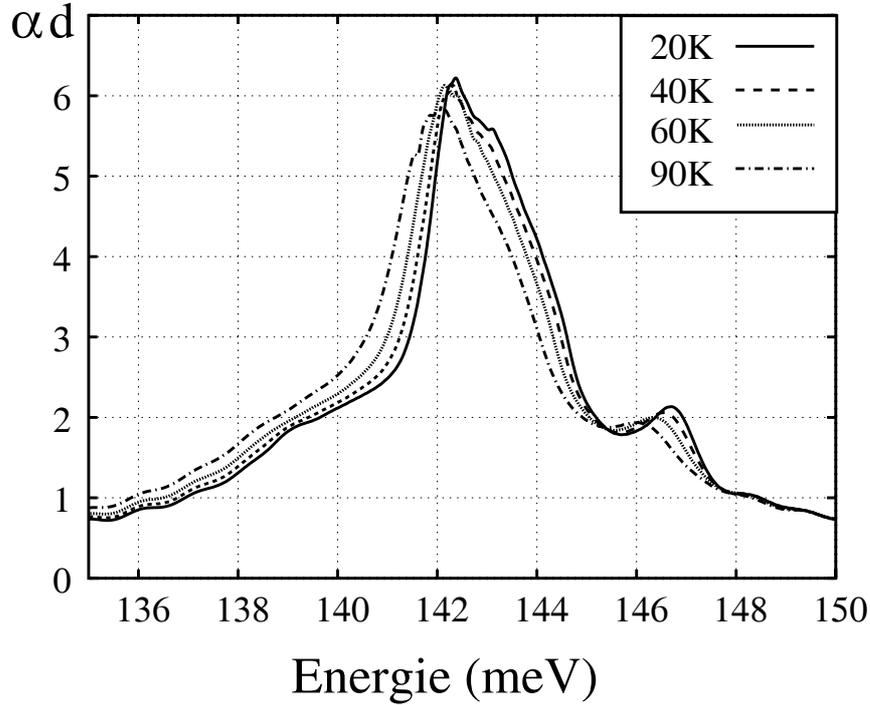


Abbildung 5.2: Absorption im Bereich von Bande 2 für verschiedene Temperaturen (Probe W1.4, $d=210\mu\text{m}$). Bereits kleine Temperaturänderungen bewirken eine Änderung der Transmission über einen breiten Spektralbereich.

wobei ϵ_B die Hintergrund-Dielektrizitätskonstante ist. Die Oszillatorstärke f' wurde hier so definiert, dass sie *nicht* einheitenlos ist, dafür aber einen konstanten Vorfaktor beinhaltet, wodurch Gleichung 5.4 etwas übersichtlicher wird (siehe [32], S.61). Für $\omega = \omega_{\text{max}}$ verschwindet der Realteil der dielektrischen Funktion und der Zusammenhang zwischen Extinktionskoeffizient und dielektrischer Funktion vereinfacht sich zu $\kappa_{\text{max}} = \sqrt{\epsilon_2 \omega_0 / 2}$ woraus eine Oszillatorstärke von $f' \approx 3.1 \cdot 10^{24} \text{s}^{-2}$ folgt. Der Realteil von Gleichung 5.4 wird minimal/maximal für $\omega = \omega_0 \pm \Gamma/2$. Setzt man die abgeschätzten Werte ein, ergibt sich als Beitrag von Bande 2 zur dielektrischen Funktion $\epsilon_{1_{\text{max/min}}} \approx \epsilon_B (1 \pm 0.0015)$. Der Realteil der dielektrischen Funktion im Spektralbereich der $1s \rightarrow np$ Übergänge kann also in sehr guter Näherung als konstant betrachtet werden.

In Abbildung 5.2 ist die charakteristische Verschiebung von Bande 2 zu kleineren Energien mit steigender Temperatur zu sehen. Genau diese Temperaturabhängigkeit ist es, die im Anregungs-Abfrage-Experiment zur Eichung der Temperatur bei Messungen mit Laseranregung ausgenutzt wird. Beispiele für eine solche Temperatureichung werden im Rahmen der Diskussion der experimentellen Ergebnisse in Kapitel 7 gezeigt.

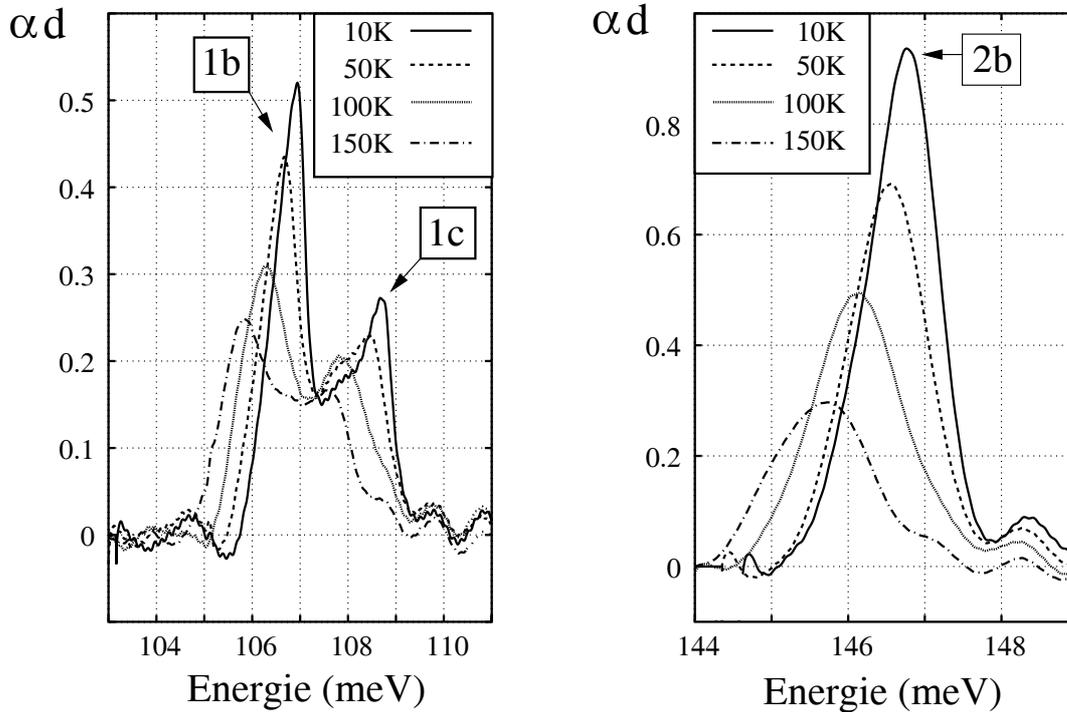


Abbildung 5.3: Die Seitenbanden 1b, 1c und 2b bei verschiedenen Temperaturen nach Entfernung des Beitrags der Hauptbanden. Alle Seitenbanden verschieben sich mit zunehmender Temperatur zu kleineren Energien und nehmen in ihrer Intensität ab.

5.4 Interpretation der Seitenbanden als Multiphononresonanzen

Zur Auswertung der Seitenbanden 1b, 1c und 2b wurde zunächst phänomenologisch der durch die Hauptbanden verursachte Untergrund entfernt. Die auf diese Weise extrahierten Spektren sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Auch bei Messungen der resonanten Raman-Streuung in [63] wurden bei den entsprechenden Energien Banden beobachtet und qualitativ als Multiphononzustände interpretiert, ohne allerdings z.B. die Temperaturabhängigkeit näher zu untersuchen.

In der Tat ist eine solche Interpretation nahe liegend. Nach [65] sollte die Linienform von Multiphononresonanzen näherungsweise gaussförmig sein, was zumindest für Bande 2b gut erfüllt ist. Die Doppelstruktur von Bande 1b und 1c lässt sich ebenfalls mit der Summe zweier Gaussfunktionen annähern. Weiterhin deutet auch die verhältnismäßig kleine Oszillatorstärke der Übergänge in die Richtung einer Multiphononabsorption, bei der es sich ja um einen Prozess höherer Ordnung handelt. Zunächst soll aber näher auf die Auswahlregeln für die Multiphononabsorption in

Cu₂O eingegangen werden. Da es sich um relativ schwache Übergänge handelt, kommen sowohl Dipol- als auch Quadrupolübergänge in Frage. In [66] werden für Binärkombinationen die Multiphonon-Auswahlregeln für die Kristallstruktur von Cu₂O abgeleitet.

Schon für die Beteiligung von nur 2 Phononen ergibt sich eine große Menge erlaubter Multiphonon-Prozesse. Betrachtet man zunächst nur Phononen am Zonenzentrum, ist jede Binärkombination mit insgesamt negativer Parität dipolerlaubt. Von den acht Phononzweigen am Γ -Punkt hat nur einer (Γ_{25}^+) eine positive Parität weshalb sich für Phononen vom Zonenzentrum sieben dipolerlaubte Kombinationen ergeben. Nimmt man noch die anderen Punkte hoher Symmetrie $R = \frac{\pi}{2a} \cdot (111)$, $X = \frac{\pi}{a}(100)$ und $M = \frac{\pi}{a}(011)$ hinzu, ergeben sich weitere 26 dipolerlaubte Kombinationen.

Noch unüberschaubarer ist die Menge quadrupolerlaubter Zwei-Phonon-Kombinationen. Nach [66] sind für Phononen vom Zonenzentrum alle acht möglichen Binärkombinationen aus identischen Phononen, sowie weitere acht Binärkombinationen von unterschiedlichen Zweigen am Γ -Punkt quadrupolerlaubt. Des Weiteren kommen von X , M und R -Punkt weitere 40 Möglichkeiten hinzu. Dabei wird in Analogie zu den Fundamentalmoden festgestellt, dass dipolerlaubte Kombinationen nicht Raman-aktiv sind. Die quadrupolerlaubten und die Raman-aktiven Binärkombinationen sind hingegen identisch.

Die Reduktion, die anhand dieser Betrachtungen erzielt werden kann, lässt nach wie vor eine Vielzahl von Möglichkeiten offen. Trotzdem müssen die Aussagen aus [66] noch zusätzlich abgeschwächt werden, da sie sich auf eine *perfekte* Kristallstruktur beziehen. Der reale Kristall beinhaltet jedoch Defekte in einer Größenordnung von $10^{15} - 10^{18}/\text{cm}^3$, insbesondere in Form von Fehlstellen.

In einer Vielzahl von Veröffentlichungen wird deshalb darauf hingewiesen, dass durch die Defekte die lokale Inversions- bzw. Translationssymmetrie zerstört sein kann und dies zu einem Zusammenbruch der Auswahlregeln führt [67, 62, 29]. Aus diesem Grund schließen sich nach [67] auch dipolerlaubte und Raman-aktive Übergänge nicht mehr gegenseitig aus. Die zitierten Ergebnisse aus [66] können deshalb allenfalls als unterstützendes Argument für bestimmte Kombinationen dienen, letzten Endes ist aber keine Kombination gänzlich auszuschließen.

Bei der folgenden Diskussion verschiedener Phononenkombinationen, die zur Erklärung der Seitenbanden in Frage kommen, werden aus Plausibilitätsgründen weitere Einschränkungen gemacht. 1) Unter der Annahme, dass derartige Prozesse wahrscheinlicher sind, werden Kombinationen möglichst niedriger Ordnung gesucht. 2) Es werden nur Summationsprozesse diskutiert da die Seitenbanden schon bei tiefen Temperaturen vorhanden sind.

Den besten Zugang für eine solche Diskussion liefert die temperaturabhängige energetische Lage der Resonanzen, die in Abbildung 5.4 (unten) dargestellt ist. Um einen direkten Vergleich zu ermöglichen sind (oben) zusätzlich die temperaturabhängigen Verschiebungen $\Delta E(T)$ der Fundamentalmoden einschließlich ihrer wichtigsten Da-

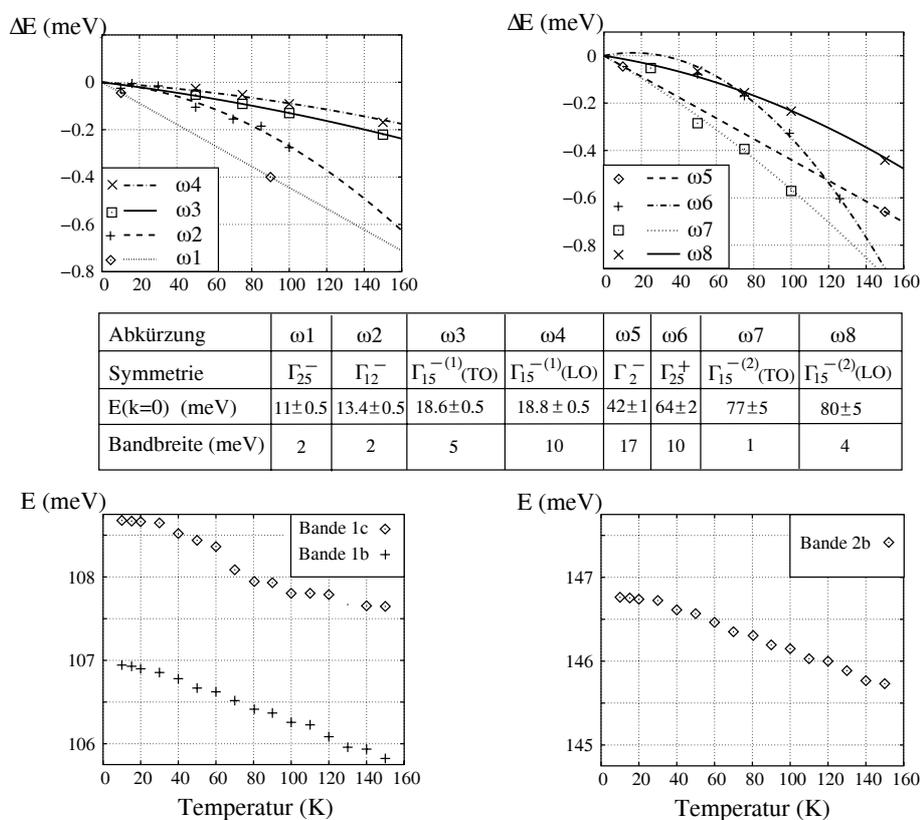


Abbildung 5.4: Oben: Temperaturabhängige Verschiebung der fundamentalen optischen Gitterschwingungen am Γ -Punkt, übernommen aus [31, 21]. Für ω_1 und ω_5 konnten lediglich jeweils 2 Werte aus [21] abgeschätzt werden und der Verlauf wurde linear angenähert. Die Daten für ω_2 wurden aus der linearen Absorption von Probe W1.1 im Bereich des 1s-Orthoexzitons bestimmt. **Mitte:** Symmetrien und Energien der Fundamentalmodes am Γ -Punkt sowie die eingeführten Abkürzungen. Die Bandbreite gibt die ungefähre energetische Breite der entsprechenden Zweige über die ganze Brillouin-Zone aus [68] an. **Unten:** Temperaturabhängige energetische Lage der Seitenbanden 1b, 1c und 2b.

ten in Tabellenform abgebildet. Damit die Diskussion übersichtlich bleibt, werden außerdem Abkürzungen der Art ω_i für die Fundamentalmodes eingeführt.

Vergleicht man die Daten in Abbildung 5.4 sorgfältig, so stellt sich heraus, dass es zumindest keine nahe liegenden Kombinationen von Phononenzweigen am Γ -Punkt gibt, die in der Summe sowohl die richtige Energie, als auch die passende Temperaturabhängigkeit aufweisen. Allerdings lassen sich für alle Seitenbanden Kombinationen mit etwas zu hohen Gesamtenergien finden, deren Temperaturabhängigkeit gut

mit derjenigen der Seitenbanden übereinstimmt:

$$\begin{aligned} \text{Bande 1b/1c: } & \omega_7 + 2 \cdot \omega_4 \quad \text{oder} \quad \omega_8 + 2 \cdot \omega_3 \\ \text{Bande 2b: } & 2 \cdot \omega_8 \quad \text{oder} \quad 4 \cdot \omega_4 + \omega_8 \end{aligned} \tag{5.5}$$

Die Dispersionen der meisten optischen Zweige haben am Γ -Punkt eine negative Krümmung [68], d.h. ihre Energien nehmen mit zunehmendem \vec{k} ab. Geht man davon aus, dass die temperaturabhängige Verschiebung der einzelnen Phononenzweige näherungsweise \vec{k} -unabhängig ist [31], könnten die angegebenen Kombinationen auf entsprechende Lösungen unter Beteiligung von Phononen mit $\vec{k} \neq 0$ hinweisen. Weiterhin liegt die Möglichkeit nahe, dass die Doppelstruktur der Seitenbande 1b/1c zu ein und der selben Multiphononkombination gehört, deren Feinstruktur lediglich durch Beiträge aus unterschiedlichen Bereichen im \vec{k} -Raum verursacht wird.

Zwar kann die Natur der Seitenbanden nicht zweifelsfrei geklärt werden, wichtiger ist aber im Rahmen dieser Arbeit ihr möglicher Einfluss auf das Anregungs-Abfrage-Experiment. Im Gegensatz zu den Seitenbanden 1b/1c liegt Bande 2b innerhalb des relevanten Spektralbereichs. Berücksichtigt man die ca. drei mal größere Probendicke im Anregungs-Abfrage-Experiment ergibt sich im Bereich von Bande 2b bereits bei einer Temperaturdifferenz von 0.5K eine Transmissionsänderung von $\pm 0.8\%$. Aus diesem Grund sollten Pump-Probe-Signale, die im Bereich zwischen 144meV und 148meV auftreten, einer besonders kritischen Kontrolle unterzogen werden.

5.5 MIR-Absorptionsbande bei 100meV

Die Absorptionsbande bei ca. 100meV weist einige Besonderheiten auf. Sie besitzt eine auffallend asymmetrische Linienform und im Gegensatz zu den anderen diskutierten Banden nimmt ihre Intensität bzw. Fläche mit steigender Temperatur zu (Abb. 5.5). Da das Maximum der Absorptionslinie vergleichsweise breit und unausgeprägt ist, lässt sich seine temperaturabhängige energetische Position nicht ausreichend genau auswerten um fundierte Aussagen über einen möglichen bi- oder multiphononischen Ursprung zu machen.

Nimmt man an, dass der beobachteten Intensitätszunahme $I(T)$ eine thermische Aktivierung zu Grunde liegt und berücksichtigt die näherungsweise konstante Intensität I_0 bei tiefen Temperaturen, liegt ein phänomenologischer Zusammenhang der Art

$$I(T) = I_0 + \text{const} \cdot \exp[-\Delta E / (k_B T)] \tag{5.6}$$

nahe (k_B =Boltzmannkonstante). In der Tat lassen sich die Daten (Abb. 5.5 rechts) mit einer "Aktivierungsenergie" von $\Delta E = 19.6\text{meV}$ sehr gut reproduzieren. Allerdings ist eine physikalische Interpretation dieses Zusammenhangs, insbesondere die

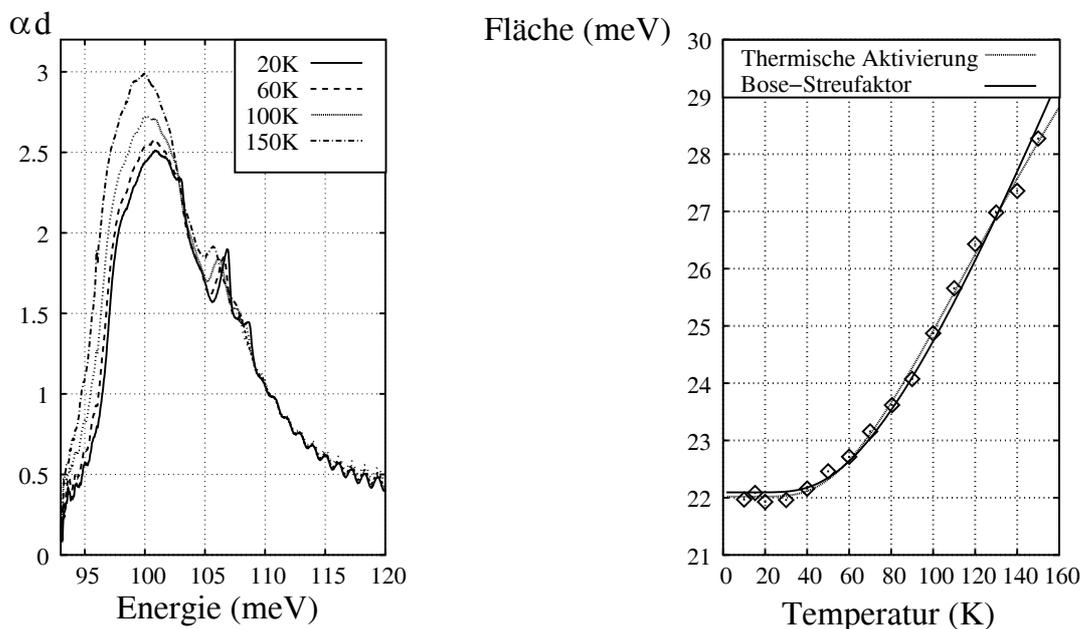


Abbildung 5.5: Links: Absorption im Bereich von Bande 1 für verschiedene Temperaturen (Probe W1.4, $d = 210\mu\text{m}$). Rechts: Fläche von Bande 1 (Probe W1.4) als Funktion der Temperatur. Zur Auswertung wurden die Beiträge der Seitenbanden und des Reflexions-Offsets entfernt. Die eingezeichneten Kurven sind Anpassungen nach Gleichung 5.6 und 5.7.

konstante Grundintensität bei tiefen Temperaturen, nicht direkt ersichtlich. Physikalisch einsichtiger wäre ein (Streu-)Prozess der durch die zunehmende Besetzung eines Bosons mit steigender Temperatur wahrscheinlicher wird. In diesem Fall sollte die Intensität mit der Temperatur zunehmen wie

$$I(T) = I_0(1 + f_B(E, \mu, T)) = I_0 \cdot \left(1 + \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right) - 1} \right) \quad (5.7)$$

wobei $f_B(E, \mu, T)$ die Bose-Einstein-Statistik mit dem chemischen Potential μ ist. Auch dieser Ausdruck lässt sich hervorragend an die Daten anpassen und man erhält $E - \mu = 19.2\text{meV}$. Geht man weiterhin davon aus, dass es sich bei dem Boson um ein Phonon handelt, also $\mu = 0$ gilt, zeigt ein Blick auf die Tabelle in Abbildung 5.4, dass die Energie von 19.2meV gut zum Phononenzweig ω_4 am Γ -Punkt passt.

Es könnte sich bei Bande 1 also um einen Multiphononprozess handeln, bei dem unter anderem dieses Phonon emittiert wird. Nimmt man nur die Gesamtenergie als Kriterium sind die einfachsten Kombinationen entweder $\omega_4 + \omega_7$ oder $\omega_4 + \omega_8$. Da die Energie des anderen beteiligten Phonons mit ca. 77meV bzw. 80meV deutlich größer ist, kann der entsprechende Streuterm im betrachteten Temperaturbereich

noch in guter Näherung als konstant betrachtet werden. Beide Prozesse wären laut [66] quadropolerlaubt.

Zum Abschluss dieses Kapitels sei noch angemerkt, dass sich für keine der diskutierten MIR-Absorptionsbanden die Möglichkeit einer lokalisierten Phononmode gänzlich ausschließen lässt. So wird z.B. in [62] davon ausgegangen, dass sämtliche der hier diskutierten Strukturen auf diese Weise zu Stande kommen, gleichwohl ohne dies mit quantitativen Untersuchungen z.B. der Temperaturabhängigkeit zu untermauern.

Kapitel 6

Theorie der intraexzitonischen Übergänge in Cu_2O

Für die Interpretation und Auswertung der Ergebnisse des Anregungs-Abfrage-Experiments, die im nächsten Kapitel vorgestellt werden, bedarf es noch einiger theoretischer Vorbetrachtungen. Zunächst werden die Auswahlregeln der intraexzitonischen $1s \rightarrow 2p$ Übergänge und mögliche Feinstrukturen diskutiert, sowie ein Überblick der nominellen Übergangsenergien gegeben. In einem nächsten Schritt wird auf der Basis eines modifizierten Wasserstoffmodells der Zusammenhang zwischen induzierter Absorption und Exzitonendichte hergeleitet wodurch eine Dichteeichung der experimentellen Ergebnisse ermöglicht wird. Ausgehend von den Dispersionen der beteiligten Zustände wird schließlich die theoretische Linienform der induzierten Absorption abgeleitet, wobei auch die zu erwartende homogene Verbreiterung berücksichtigt wird.

Wie bereits in Abschnitt 2.3.2 ausgeführt wurde, handelt es sich bei Exzitonen in Halbleitern vom quantenmechanischen Standpunkt aus betrachtet um wasserstoffähnliche Zustände. Zur Klassifizierung der verschiedenen Zustände wird deshalb die atomphysikalische Terminologie mit den entsprechenden Quantenzahlen verwendet und selbst die Rydbergenergie wird als Maß für die exzitonische Bindungsenergie übernommen. Auch zu den hier diskutierten intraexzitonischen $1s \rightarrow np$ Übergängen existiert ein atomphysikalisches Analogon: es handelt sich um nichts anderes als die Übergänge der so genannten Lyman-Serie. Aus diesem Grund werden die theoretischen Betrachtungen im vorliegenden Kapitel weitestgehend in Analogie zur Atomphysik vorgenommen, wobei bekannte Zusammenhänge aus der Atomphysik Verwendung finden.

6.1 Auswahlregeln

Die aus der Atomphysik bekannten Auswahlregeln [69] für dipolerlaubte Übergänge

$$\psi_{n,\ell,m,s} \rightarrow \psi_{n',\ell',m',s'} \quad \text{lauten} \quad \Delta\ell = \pm 1, \Delta m = 0, \pm 1, \Delta s = 0. \quad (6.1)$$

Angewendet auf die intraexzitonischen Übergänge innerhalb der gelben Serie mit dem 1s-Zustand als Anfangszustand folgt deshalb:

1. Wegen $\Delta\ell = 0$ sind nur Übergänge zu Exzitonenzuständen mit p-artiger Envelopefunktion dipolerlaubt
2. Wegen $\Delta s = 0$ (Spinflipverbot) sind nur Übergänge der Art 1s-ortho \rightarrow np-ortho, bzw. 1s-para \rightarrow np-para dipolerlaubt

Ein Unterschied zur Atomphysik besteht bei der Betrachtung von Exzitonen hinsichtlich der so genannten magnetischen Quantenzahl m : da die Gesamtwellenfunktion eines Exzitons auch von der Symmetrie von Valenz- und Leitungsband abhängt, tritt an die Stelle der magnetischen Quantenzahl die gruppentheoretische Symmetrie Γ_{exz} des Exzitons. Sie ergibt sich allgemein aus der Symmetrie Γ_{env} der Envelopefunktion, und den Symmetrien Γ_{V} und Γ_{C} von Valenz- und Leitungsband zu $\Gamma_{\text{exz}} = \Gamma_{\text{env}} \otimes \Gamma_{\text{V}} \otimes \Gamma_{\text{C}}$. Für die 1s-Exzitonen ($\Gamma_{\text{env}} = \Gamma_1^+$) und 2p-Exzitonen ($\Gamma_{\text{env}} = \Gamma_4^-$) der gelben Serie ($\Gamma_{\text{V}} = \Gamma_7^+$ und $\Gamma_{\text{C}} = \Gamma_6^+$) ergeben sich die in Abbildung 6.1 angegebenen Symmetrien mit den in Klammern stehenden Entartungen.

Trotz dieser leicht unterschiedlichen Terminologie ergibt sich für 1s- und 2p-Exzitonen dennoch die gleiche Anzahl von Zuständen, die man auch aus atomphysikalischer Sicht erwartet hätte. Für einen gegebenen Bahndrehimpuls ℓ und zwei mögliche Werte für den Gesamtspin $s = 0, 1$ erhält man insgesamt

$$N = \sum_{s=0,1} (2s + 1) \cdot (2\ell + 1) \quad (6.2)$$

Zustände. Für das 1s-Niveau folgt hieraus das 1s-ortho Triplet und das 1s-para Singulett, wohingegen sich für das 2p-Niveau insgesamt neun 2p-ortho und drei 2p-para Zustände ergeben. Für die weitere Diskussion hat das Termschema in Abbildung 6.1 zwei wichtige Konsequenzen:

1) Für den später hergeleiteten Zusammenhang zwischen Exzitonendichte und induzierter Absorption wird unter anderem von Bedeutung sein in welchem Verhältnis die unterschiedlichen Übergänge zum gesamten Matrixelement der 1s \rightarrow 2p Übergänge beitragen. Hierbei muss insbesondere auch die Entartung der beteiligten Zustände berücksichtigt werden, da durch sie eine Gewichtung der einzelnen Beiträge erfolgt. Vernachlässigt man zunächst polarisationsabhängige Einschränkungen, so zeigt ein

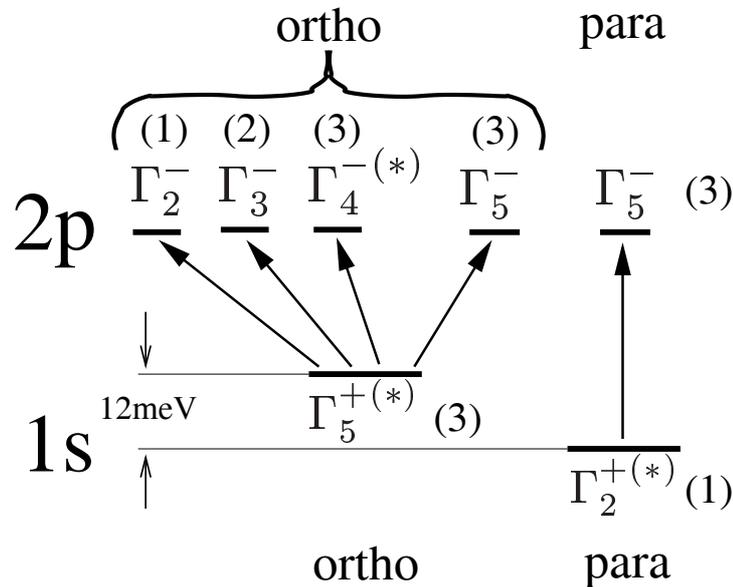


Abbildung 6.1: Termschema der 1s- und 2p-Zustände der gelben Exzitonenserie. Die Zahlen in Klammern geben die jeweilige Entartung an, Zustände deren Energie bereits experimentell bestimmt wurde sind mit $(*)$ gekennzeichnet. Die Pfeile markieren dipolerlaubte optische Übergänge.

Blick auf Abbildung 6.1, dass von insgesamt $3 \cdot 9 + 1 \cdot 3 = 30$ möglichen Übergängen, nur drei Übergänge der Art 1s-ortho \rightarrow 2p-ortho beitragen.

2) Während die Energien von 1s-Ortho- und 1s-Paraexziton experimentell bekannt sind, trifft dies im 2p-Niveau lediglich auf den 2p-ortho Γ_4^- Zustand zu, dessen Energie über die Spektren der linearen Absorption zugänglich ist. Alle anderen Zustände im 2p-Niveau wurden bisher noch nicht experimentell beobachtet, weshalb prinzipiell Feinstrukturen denkbar sind. Eine Abschätzung der möglichen Effekte zeigt allerdings, dass sich solche Aufspaltungen auf einer Sub-meV-Skala bewegen sollten: Die Elektron-Loch-Austauschwechselwirkung ist proportional zum räumlichen Überlapp von Elektron- und Lochwellenfunktion. Während sich für den 1s-Zustand eine deutliche Aufspaltung von 12 meV zwischen Singulett und Triplett ergibt, sollte der Effekt für das 2p-Niveau vernachlässigbar sein. Zum einen geht für p-Orbitale die Wahrscheinlichkeit Elektron und Loch am selben Ort zu finden gegen Null, zum anderen ist wegen $n = 2$ auch der mittlere Abstand zwischen Elektron und Loch um ca. einen Faktor 4 größer als im 1s-Zustand. Wenn es eine solche Aufspaltung zwischen 2p-Ortho- und 2p-Para-Zuständen gibt, sollte sie zumindest deutlich unter einem meV liegen.

In Analogie zum Wasserstoffatom käme auch eine Feinstruktur der unterschiedli-

Anfangszustand	Endzustand	ΔE_0 (meV)
1s-ortho	2p-ortho	115.6
-"-	3p-ortho	128.5
-"-	4p-ortho	133.3
-"-	$n = \infty$	139.1
1s-para	2p-para	127.6
-"-	3p-para	140.5
-"-	4p-para	145.3
-"-	$n = \infty$	151.1

Tabelle 6.1: Nominelle $1s \rightarrow np$ Übergangsenergien für $T = 10\text{K}$. Übergänge nach $n = \infty$ beschreiben die Ionisation eines 1s-Exzitons. Die Übergangsenergien der Para-Übergänge wurden aus denen der Ortho-Übergänge berechnet. Hierbei wurde für die Aufspaltung auf Grund der Austauschwechselwirkung für das 1s-Niveau ein Wert von 12.0meV verwendet [71] und eine mögliche Aufspaltung im 2p-Niveau vernachlässigt.

chen 2p-Ortho-Zustände durch Spin-Bahn-Kopplung in Frage. Die Größenordnung einer solchen Aufspaltung lässt sich mit $E_B \cdot \alpha^2 < 10\mu\text{eV}$ abschätzen [70], wobei $E_B \approx 25\text{meV}$ die Bindungsenergie des 2p-Exzitons und $\alpha \approx 1/137$ die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante sind.

Im Wasserstoffatom ist die Hyperfeinstruktur wegen des Massenverhältnisses von Elektron und Proton um ca. 3 Größenordnungen kleiner als die Feinstruktur. Für ein Exziton mit vergleichbarer Elektron- und Lochmasse sollte sie hingegen die gleiche Größenordnung wie die Feinstruktur besitzen, sich also ebenfalls auf einer μeV -Skala bewegen.

Wie sich bei der Herleitung der theoretischen Linienform der intraexzitonischen Übergänge zeigen wird, ist nicht zu erwarten, dass eine der hier diskutierten Aufspaltungen im Experiment zu beobachten ist. Durch die homogene Verbreiterung, die z.B. für die 2p-Zustände je nach Temperatur zwischen 1.5 und 3meV beträgt, sollten derartige Strukturen nicht mehr auflösbar sein.

6.1.1 Nominelle Übergangsenergien

In Tabelle 6.1 sind die nominellen Übergangsenergien $\Delta E_0 = \Delta E(k = 0)$ einiger $1s \rightarrow np$ Übergänge für $T = 10\text{K}$ unter Vernachlässigung von Feinstrukturen zusammengestellt. Die $1s\text{-ortho} \rightarrow np\text{-ortho}$ Übergangsenergien wurden hierbei aus den Daten der linearen Absorption und der Photolumineszenz der Proben W1.1 und W1.4 berechnet.

Die energetische Lage des 1s-Paraexzitons lässt sich hingegen nur recht ungenau

über eine schwache Phononreplik im Photolumineszenzspektrum bestimmen. Deshalb wurden die nominellen $1s\text{-para} \rightarrow np\text{-para}$ Übergangsenergien aus den Werten der entsprechenden Ortho-Übergänge bestimmt. Da das $1s\text{-Para}$ -Niveau ca. 12.0meV [71] unter dem $1s\text{-Ortho}$ -Niveau liegt, ergibt sich für einen $1s \rightarrow np$ Übergang des $1s\text{-Para}$ exzitons eine 12meV höhere Energie als für den entsprechenden Übergang des $1s\text{-Ortho}$ exzitons.

Wie in Abschnitt 2.3.4 gezeigt wurde ist zumindest für die $1s\text{-ortho} \rightarrow np\text{-ortho}$ Übergänge mit steigender Temperatur eine leichte Blauverschiebung der Übergangsenergien zu erwarten (ca. 1.5meV für $T = 100\text{K}$; vgl. Abb. 2.8, S.20). Da in der Literatur von keiner Temperaturabhängigkeit der Aufspaltung zwischen $1s\text{-Para}$ - und $1s\text{-Ortho}$ exziton berichtet wird, sollten auch die $1s\text{-para} \rightarrow np\text{-para}$ Übergänge eine vergleichbare Temperaturabhängigkeit aufweisen.

6.1.2 Interexzitonische Übergänge zu höheren Exzitonenserien

Außer den bisher diskutierten intraexzitonischen Übergängen innerhalb der gelben Serie sind prinzipiell auch interexzitonische Übergänge von der gelben Serie in die höheren Exzitonenserien möglich. Welche Übergänge dabei dipolerlaubt sind hängt von den Paritäten von Valenz- und Leitungsband der entsprechenden Serie ab (vgl. Abb. 2.3, S.11). Da das Spinflipverbot auch für interexzitonische Übergänge gilt, wird in der nachfolgenden Auflistung implizit davon ausgegangen, dass es sich entweder um $\text{ortho} \rightarrow \text{ortho}$, oder $\text{para} \rightarrow \text{para}$ Übergänge handelt:

Grüne Serie: sie wird vom energetisch zweit höchstgelegenen Valenzband (+) und dem gleichen Leitungsband (+) wie die gelbe Serie gebildet. Die Bandlücke ist also ebenfalls dipolverboten und es ergeben sich dipolerlaubte interexzitonische Übergänge der Art $1s_{\text{gelb}} \rightarrow np_{\text{grün}}$. Da ein solcher Übergang die Änderung der Envelopefunktion *und* einen Interbandübergang des Lochs erfordert, ist davon auszugehen, dass die entsprechenden Oszillatorstärken deutlich kleiner sind als diejenigen der intraexzitonischen Übergänge.

Blaue Serie: sie wird vom gleichen Valenzband (+) wie die gelbe Serie aber vom energetisch zweit höchstgelegenen Leitungsband (-) gebildet und hat demnach eine dipolerlaubte Bandlücke. Es ergeben sich dipolerlaubte interexzitonische Übergänge der Art $1s_{\text{gelb}} \rightarrow ns_{\text{blau}}$, da die notwendige Paritätsänderung bereits durch den Interbandübergang des Elektrons erfolgt.

Violette Serie: sie wird von einem anderen Valenzband (+) *und* von einem anderen Leitungsband (-) wie die gelbe Serie gebildet und besitzt eine dipolerlaubte Bandlücke. Dipolerlaubt sind die interexzitonischen Übergänge der Art $1s_{\text{gelb}} \rightarrow ns_{\text{violett}}$, was sowohl einen Interbandübergang des Elektrons als auch des Lochs er-

Anfangszustand	Endzustand	ΔE_0 (meV)
1s-ortho _{gelb}	2p-ortho _{grün}	235
1s-para _{gelb}	2p-para _{grün}	247
1s-ortho _{grün}	2p-ortho _{grün}	130
1s-para _{grün}	2p-para _{grün}	141
1s-ortho _{gelb}	1s-ortho _{blau}	547
1s-ortho _{gelb}	1s-ortho _{violett}	671

Tabelle 6.2: Nominelle Übergangsenergien von einigen dipolerlaubten interexzitonischen Übergängen einschließlich der intraexzitonischen Übergänge innerhalb der grünen Serie. Die verwendeten Energien der grünen Exzitonen stammen aus [54], [73] und [74], die Energie des blauen 1s-Zustands wurde aus [72] übernommen. Für den 1s-Zustand der violetten Serie wurde die Energie zu 2.704meV abgeschätzt, indem die gleiche Bindungsenergie wie beim blauen 1s-Exziton angenommen wurde.

fordert.

Von den drei diskutierten Typen der interexzitonischen Übergänge ist zu erwarten, dass diejenigen von der gelben in die blaue Serie die größte Oszillatorstärke aufweisen, da hier ein einziger Interbandübergang ausreicht. Für den umgekehrten Prozess, also einen strahlenden Übergang vom blauen ins gelbe 1s-Exziton, gibt es zwar experimentelle Hinweise, die Daten sind aber nicht eindeutig [72].

In Tabelle 6.2 sind die nominellen Übergangsenergien für einige interexzitonische Übergänge zusammengefasst. Da bei der Anregung mit dem Verdi-Laser auch grüne Exzitonen erzeugt werden können, werden auch intraexzitonische Übergänge innerhalb der grünen Serie berücksichtigt. Außer den Übergängen in die violette Serie wurde im Experiment der gesamte in Tabelle 6.2 enthaltene Spektralbereich abgedeckt. In diesem Punkt soll nun den experimentellen Ergebnissen im nächsten Kapitel vorgegriffen werden: es wurde kein Signal gefunden, das sich entweder einem interexzitonischen oder einem intraexzitonischen Übergang innerhalb der grünen Serie zuordnen lässt.

6.2 Dichteichung mittels eines Wasserstoffmodells

In diesem Abschnitt wird auf der Basis eines Wasserstoffmodells der Zusammenhang zwischen induzierter Absorption und räumlich gemittelter 1s-Exzitonendichte hergeleitet. Für das tatsächliche Dichteprofil der 1s-Exzitonen über den gesamten Probenquerschnitt ist das Experiment nicht sensitiv, da die gemessene induzierte Absorption einer Integration über die gesamte Probendicke entspricht.

Zumindest für die Anregung mit dem Farbstofflaser kann aber davon ausgegangen werden, dass die Exzitonen relativ homogen über die Probendicke verteilt sind: die Absorptionslänge, die je nach Temperatur zwischen 100 und 300 μm liegt, ist in diesem Fall vergleichbar mit der Probendicke (200-1000 μm). Der tatsächliche Dichtegradient der erzeugten 1s-Exzitonen sollte ohnehin deutlich kleiner sein als man es vom reinen Absorptionsprofil des anregenden Lasers erwarten würde. Mit einem Konzentrationsgradienten geht auch immer ein Diffusionsprozess einher, der seiner Ursache entgegenwirkt und so für eine zusätzliche räumliche Gleichverteilung sorgt. Ein solcher diffusiver Transport von 1s-Exzitonen wurde in Cu_2O bereits bis zu Distanzen im mm-Bereich beobachtet [51]. Sieht man von den oberflächennahen Bereichen ab in denen die Exzitonendichte durch Oberflächenrekombination zusätzlich reduziert wird, sollte sich die Variation der Exzitonendichte im Fall der Farbstofflaseranregung deutlich unterhalb einer Größenordnung bewegen.

Zur Herleitung der gesuchten Dichteeichung wird wie folgt vorgegangen: zunächst werden die Dipolmatrixelemente der entsprechenden Übergänge im H-Atom modifiziert indem der Bohrradius der 1s und np -Exzitonen berücksichtigt wird. Aus den so erhaltenen Dipolmatrixelementen wird dann die Oszillatorstärke der Übergänge bestimmt und daraus ein Ausdruck für die induzierte elektrische Suszeptibilität gewonnen. Da die optischen Eigenschaften durch die Suszeptibilität bzw. die dielektrische Funktion definiert sind, ergibt sich schließlich der Zusammenhang zwischen induzierter Absorption und Exzitonendichte.

6.2.1 Wellenfunktionen und Dipolmatrixelemente des H-Atoms

Die verwendeten vollständigen Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms

$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_l^m(\theta, \phi)$ lauten [34]:

$$\begin{aligned}
 \underline{1s} : \quad & \psi_{1,0,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-r/a_0} & (6.3) \\
 \underline{2p} : \quad & \psi_{2,1,0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \cdot \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{r}{a_0} \cdot e^{-r/2a_0} \cdot \cos(\theta) \\
 & \psi_{2,1,\pm 1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{r}{a_0} \cdot e^{-r/2a_0} \cdot \sin(\theta) \cdot e^{\pm i\phi} \\
 \underline{3p} : \quad & \psi_{3,1,0} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) \cdot \frac{r}{a_0} \cdot e^{-r/3a_0} \cdot \cos(\theta)
 \end{aligned}$$

wobei a_0 der Bohrradius des H-Atoms ist. Mit dem Dipoloperator $e \cdot \vec{r}$ (e = Elementarladung) ergibt sich das Dipolmatrixelement für einen Übergang $i \rightarrow j$ zu $\mu_{ji} = \langle j | e \cdot \vec{r} | i \rangle$. Angewendet auf 1s \rightarrow 2p bzw. 1s \rightarrow 3p Übergänge des H-Atoms erhält man in z-Polarisation:

$$\vec{E} \parallel \vec{e}_z : \quad \mu_{2p1s,z} = \langle 2, 1, 0 | e \cdot r \cdot \cos(\theta) | 1, 0, 0 \rangle = \frac{2^7}{3^5} \cdot \sqrt{2} \cdot a_0 \cdot e \quad (6.4)$$

1s \rightarrow 3p :

$$\vec{E} \parallel \vec{e}_z : \mu_{3p1s,z} = \langle 3, 1, 0 | e \cdot r \cdot \cos(\theta) | 1, 0, 0 \rangle = \frac{3^3}{4^4} \cdot 2\sqrt{2} \cdot a_0 \cdot e \quad (6.5)$$

Da (vgl. Abschnitt 6.2.3) in die induzierte 1s \rightarrow np Absorption das Quadrat der Matrixelemente eingeht, ergibt sich im einfachen Wasserstoffmodell das Verhältnis der (spektral integrierten) induzierten Absorption von 1s \rightarrow 3p und 1s \rightarrow 2p zu:

$$\frac{\alpha_{3p1s}}{\alpha_{2p1s}} = \frac{|\mu_{3p1s,z}|^2}{|\mu_{2p1s,z}|^2} \approx 0.16 \quad (6.6)$$

6.2.2 Modifikation des H-Modells für die gelbe Exzitonenserie

Die folgende Modellierung der intraexzitonischen Übergänge im Rahmen eines H-Modells basiert im Wesentlichen auf zwei Annahmen:

1. Da sich beim Übergang 1s \rightarrow np nur die Envelopefunktion ändert, sollte das Dipolmatrixelement identisch mit demjenigen für die entsprechende Änderung der Envelopefunktion sein. Insbesondere hat die Spinwellenfunktion selbst keinen Einfluss: das Matrixelement eines 1s-para \rightarrow np-para Übergangs ist identisch zu demjenigen eines 1s-ortho \rightarrow np-ortho Übergangs. Allerdings führen die unterschiedlichen Entartungen und damit auch Zustandsdichten in den beteiligten Niveaus zu einer entsprechenden Gewichtung zwischen Ortho- und Para-Übergängen.
2. In Cu_2O bilden die np-Exzitonen eine perfekte Wasserstoffserie, weshalb eine Beschreibung im Rahmen des Wasserstoffmodells mit einem gemeinsamen Bohrradius $a_{0,np} \approx 1.1\text{nm}$ [3] gerechtfertigt ist. Nach Gleichung 2.8 (S.13) ergibt sich damit für die np-Exzitonen der Erwartungswert für den Abstand zwischen Elektron und Loch zu $\langle r \rangle = (3/2 \cdot n^2 - 1)a_{0,np}$.

Während beim H-Atom der Bohrradius a_0 als identischer Parameter in allen Wellenfunktionen auftritt, stellt sich die Situation im Fall der Exzitonen der gelben Serie anders dar: das 1s-Exziton ist kein reines Wannier-Exziton, was sich sowohl in einer erhöhten Bindungsenergie als auch in einem verringerten Bohrradius $a_{0,1s} \approx 0.53\text{nm} < a_{0,np}$ auswirkt. Dem tragen wir in der Modellierung Rechnung, indem wir für die 1s-Wellenfunktion den kleineren Wert $a_{0,1s}$ verwenden, aber für alle Zustände mit $n \geq 2$ den Wert $a_{0,np}$. Da sich durch diese Anpassung der räumliche Überlapp zwischen 1s- und np-Orbitalen verringert, wird als Folge auch das resultierende Dipolmatrixelement etwas kleiner sein.

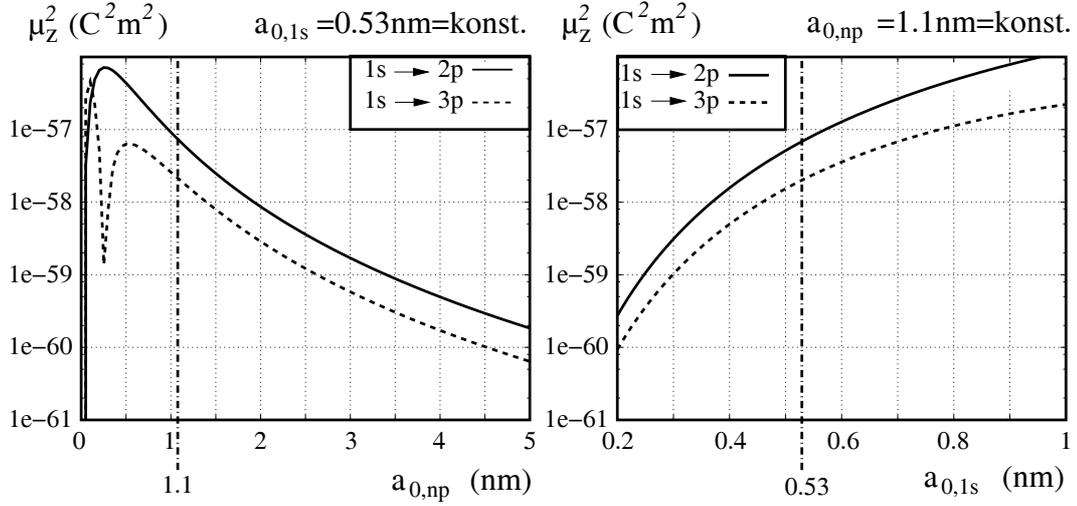


Abbildung 6.2: Abhängigkeit der quadrierten $1s \rightarrow 2p$ und $1s \rightarrow 3p$ Dipolmatrixelemente aus Gleichung 6.7 von den beiden Bohrradien. Die senkrechte Linie entspricht jeweils dem Literaturwert des variierten Bohrradius. **Links:** $\mu_z^2(a_{0,np})$ für $a_{0,1s} = 0.53 \text{ nm} = \text{konst.}$ **Rechts:** $\mu_z^2(a_{0,1s})$ für $a_{0,np} = 1.1 \text{ nm} = \text{konst.}$

Modifizierte Dipolmatrixelemente:

Die Dipolmatrixelemente der intraexzitonischen Übergänge in z -Polarisation für $a_0(1s) = a_{0,1s}$ und $a_0(np) = a_{0,np}$ lauten:

$$\mu_{2p1s,z} = \frac{2^8 \cdot a_{0,1s}^{7/2} \cdot a_{0,np}^{5/2}}{\sqrt{2}(2 \cdot a_{0,np} + a_{0,1s})^5} \cdot e \quad (6.7)$$

$$\mu_{3p1s,z} = 2^{11/2} \cdot 3^3 \cdot \frac{2(a_{0,1s} \cdot a_{0,np})^{7/2} - a_{0,1s}^{9/2} \cdot a_{0,np}^{5/2}}{(a_{0,1s} + 3 \cdot a_{0,np})^6} \cdot e.$$

Man kann zeigen, dass diese etwas unhandlichen Ausdrücke für:

$a_{0,1s} = a_{0,np} = a_0$ wieder in Gleichung 6.4 bzw. 6.5 übergehen. Abbildung 6.2 verdeutlicht die Abhängigkeit des Ergebnisses von den beiden Bohrradien. Es wird jeweils einer der beiden Bohrradien auf dem Literaturwert festgehalten und die Abhängigkeit des quadrierten Dipolmatrixelementes, das ja ein Maß für die Oszillatorstärke ist, vom anderen Bohrradius dargestellt. Wäre der Bohrradius der p -Exzitonen nur um einen Faktor 2 größer als der Literaturwert, wäre das quadrierte Matrixelement und damit auch die induzierte Absorption bereits um ca. eine Größenordnung kleiner. Eine ähnlich ausgeprägte Abhängigkeit ergibt sich auch für $a_{0,1s}$.

Für das (Literatur-)Wertepaar $a_{0,1s} = 0.53 \text{ nm}$ und $a_{0,np} = 1.1 \text{ nm}$ erhält man $|\mu_{2p1s,z}|^2 \approx$

$6.9 \cdot 10^{-58} \text{C}^2 \text{m}^2$. Durch die Verwendung zweier verschiedener Bohrradien werden zwar die Matrixelemente kleiner, der relative Anteil der höheren Übergänge nimmt aber im Vergleich zum H-Atom etwas zu: für das Verhältnis von $1s \rightarrow 3p$ Übergängen zu $1s \rightarrow 2p$ Übergängen ergibt sich mit den modifizierten Matrixelementen $\alpha_{3p1s}/\alpha_{2p1s} = |\mu_{3p1s,z}|^2/|\mu_{2p1s,z}|^2 \approx 0.3$. Dennoch nehmen die resultierenden Matrixelemente wie beim Wasserstoffatom mit zunehmender Hauptquantenzahl n stark ab, sodass im Rahmen der hier entwickelten Theorie nur Übergänge bis $n \leq 3$ berücksichtigt werden.

Eine Ausnahme bilden allerdings die Kontinuumsübergänge der Art $1s \rightarrow n = \infty$: ihr Beitrag ist bei den Übergängen im H-Atom vergleichbar zu den $1s \rightarrow 2p$ Übergängen und könnte demnach auch bei den intraexzitonischen Übergängen in Erscheinung treten.

6.2.3 Lorentz-Oszillator Modell

Oszillatorstärke

Die dimensionslose Oszillatorstärke [75] eines $1s \rightarrow np$ Übergangs hängt über

$$f_{np1s} = \frac{2 \cdot m \cdot \omega_{np1s}}{\hbar \cdot e^2} \cdot |\mu_{np1s}|^2 \quad (6.8)$$

quadratisch vom entsprechenden Dipolmatrixelement ab, wobei m die reduzierte Elektron/Lochmasse ist und ω_{np1s} die (Kreis-)Frequenz des Übergangs. Nachdem im letzten Abschnitt die Dipolmatrixelemente in z-Polarisation hergeleitet wurden, müssen nun noch zwei Punkte geklärt werden:

1. Das Anregungs-Abfrage-Experiment wurde mit einem unpolarisierten Infrarotprobestrahl durchgeführt. Trotzdem muss berücksichtigt werden, dass auch ein unpolarisierter Strahl mit gegebenem \vec{k} nur zwei linear unabhängige Polarisationskomponenten enthalten kann. Da Dipolübergänge in einem kubischen Kristallsystem polarisationsunabhängig sind, reicht es aus diese Anpassung auf Basis der Matrixelemente für z-Polarisation vorzunehmen: ist $\mu_{np1s,z}$ das Matrixelement eines Übergangs in z-Polarisation, so wird die inkohärente Überlagerung zweier Polarisationskomponenten durch $|\mu_{np1s}|^2 = 2|\mu_{np1s,z}|^2$ berücksichtigt.
2. Da im Rahmen des Wasserstoffmodells der Spin nicht mit einging, beschreibt das unter 1. angegebene quadrierte Matrixelement die Summe *aller* $1s \rightarrow np$ Übergänge. Zwar ist in den np -Niveaus nicht mit einer messbaren Feinstruktur zu rechnen, für ein gegebenes n sind auf Grund der Aufspaltung im $1s$ -

Niveau aber die Para-Übergänge um ca. 12meV spektral von den Ortho-Übergängen getrennt (vgl. Tabelle 6.1, S.68). Im Zusammenhang mit den in Abbildung 6.1 auf S.67 angegebenen Entartungen wurde bereits diskutiert, dass ohne polarisationsabhängige Einschränkungen von 30 möglichen 1s→2p Übergängen nur 3 Übergänge der Art 1s-para→2p-para beitragen. Mit dem bereits unter 1. verwendeten Argument bezüglich des unpolarisierten Probestrahls berücksichtigen wir nur 2/3 der 30 Übergänge und erhalten 2/20=1/10 Para-Übergänge und 18/20=9/10 Ortho-Übergänge¹.

Tatsächlich ist diese Aussage nicht nur für die Übergänge ins 2p-Niveau sondern für Übergänge in ein beliebiges np-Niveau richtig. Wie man sich anhand von Gleichung 6.2 (S.66) klar machen kann, erhält man unter Berücksichtigung der Entartung in jedem np-Niveau 9 Ortho- und 3 Para-Zustände. Das Verhältnis von 1:9 zwischen Para- und Ortho-Übergängen tritt somit bei allen 1s→np Übergängen auf.

Für die Berechnung der Oszillatorstärke eines Übergangs nach Gleichung 6.8 sind unter Berücksichtigung der Punkte 1. und 2. also folgende Werte für $|\mu_{np1s}|^2$ einzusetzen:

$$\begin{aligned} \underline{1s\text{-para} \rightarrow np\text{-para}}: \quad |\mu_{np1s}|_{\text{para}}^2 &= 2 \cdot \frac{1}{10} \cdot |\mu_{np1s,z}|^2 = \frac{1}{5} \cdot |\mu_{np1s,z}|^2 \quad (6.9) \\ \underline{1s\text{-ortho} \rightarrow np\text{-ortho}}: \quad |\mu_{np1s}|_{\text{ortho}}^2 &= 2 \cdot \frac{9}{10} \cdot |\mu_{np1s,z}|^2 = \frac{9}{5} \cdot |\mu_{np1s,z}|^2, \end{aligned}$$

wobei die $\mu_{np1s,z}$ die modifizierten Dipolmatrixelemente aus Gleichung 6.7 sind. Unter Verwendung der Literaturwerte $a_{0,1s}=0.53\text{nm}$ und $a_{0,np}=1.1\text{nm}$ erhält man so für die 1s→2p Übergänge die Zahlenwerte

$$|\mu_{2p1s}|_{\text{para}}^2 \approx 1.38 \cdot 10^{-58} \text{C}^2\text{m}^2 \quad \text{und} \quad |\mu_{2p1s}|_{\text{ortho}}^2 \approx 1.24 \cdot 10^{-57} \text{C}^2\text{m}^2. \quad (6.10)$$

Induzierte Suszeptibilität und dielektrische Funktion

Im Rahmen des Lorentz-Oszillator Modells lässt sich der Beitrag eines 1s→np Übergangs durch die induzierte elektrische Suszeptibilität $\chi_{el,ind}(\omega)$ beschreiben [75]:

$$\chi_{el,ind}(\omega) = \frac{n_{1s} \cdot e^2}{m \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{f_{np1s}}{\omega_{np1s}^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} \quad (6.11)$$

mit:

n_{1s} = Oszillatordichte; Γ =Dämpfung.

¹Die gleichen Verhältnisse (3/30 und 27/30) hätte man aber auch für alle 30 Übergänge erhalten

Ob es sich hierbei um einen Para- oder einen Ortho-Übergang handelt wird durch die Oszillatorstärke, die das entsprechende quadrierte Dipolmatrixelement enthält, berücksichtigt. Je nach Art des Übergangs entspricht die Oszillatordichte n_{1s} dann entweder der 1s-Ortho- oder der 1s-Paraexzitonendichte.

Setzt man den allgemeinen Ausdruck 6.8 für die Oszillatorstärke in Gleichung 6.11 ein, so erhält man

$$\chi_{el,ind}(\omega) = \frac{2n_{1s} \cdot |\mu_{np1s}|^2}{\hbar\epsilon_0} \cdot \frac{\omega_{np1s}}{\omega_{np1s}^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega}. \quad (6.12)$$

In Abschnitt 5.3 wurde gezeigt, dass selbst die stärkste MIR-Absorptionsbande im Spektralbereich der $1s \rightarrow np$ Übergänge noch keinen nennenswerten Einfluss auf die dielektrische Funktion hat. Eine Annäherung der dielektrischen Funktion $\epsilon(\omega)$ *ohne* Laseranregung durch die Hintergrund-Dielektrizitätskonstante $\epsilon_B \approx 6.5$ [29] ist deshalb gerechtfertigt. Weiterhin ergibt sich in dieser Näherung die dielektrische Funktion $\epsilon^*(\omega)$ *mit* Laseranregung durch Addition der induzierten Suszeptibilität:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_B \approx 6.5 \quad \text{und} \quad \epsilon^*(\omega) = \epsilon_B + \chi_{el,ind}(\omega). \quad (6.13)$$

Durch Einsetzen der induzierten Suszeptibilität 6.12 in 6.13 und unter Verwendung der Energie $E = \hbar\omega$ ergibt sich die dielektrische Funktion *mit* Laseranregung zu

$$\epsilon^*(E) = \epsilon_B + \frac{2E_{np1s} \cdot n_{1s} \cdot |\mu_{np1s}|^2}{\epsilon_0(E_{np1s}^2 - E^2 - i\hbar\Gamma E)}. \quad (6.14)$$

Dieser Ausdruck lässt sich nun gemäß $\epsilon^*(\omega) = \epsilon_1^*(\omega) + i\epsilon_2^*(\omega)$ in Real- und Imaginärteil separieren, wobei zur Berechnung der induzierten Absorption nur der Imaginärteil $\epsilon_2^*(\omega)$ von Belang ist:

$$\epsilon_2^*(E) = \frac{2\hbar \cdot \Gamma \cdot E_{np1s} \cdot n_{1s} \cdot |\mu_{np1s}|^2 \cdot E}{\epsilon_0((E_{np1s}^2 - E^2)^2 + \hbar^2\Gamma^2 E^2)}. \quad (6.15)$$

Berechnung der induzierten Absorption

Bei bekannter dielektrischer Funktion $\epsilon(\omega)$ berechnet sich aus ihrem Imaginärteil $\epsilon_2(\omega)$ die resultierende Absorption über $\alpha(\omega) = \omega \cdot \epsilon_2(\omega)/(n(\omega) \cdot c)$ [32] mit dem Realteil des Brechungsindex $n(\omega)$ und der Vakuumlichtgeschwindigkeit c . Wie in jedem Pump-Probe Experiment ergibt sich das induzierte Absorptionsspektrum als Differenz der Absorptionsspektren mit und ohne Laseranregung. In der hier gemachten Näherung (reelles ϵ_B in Gleichung 6.13) wird die Absorption der Probe *ohne*

Laseranregung vernachlässigt und die induzierte Absorption für den betrachteten $1s \rightarrow np$ Übergang folgt direkt aus dem Imaginärteil ε_2^* :

$$\alpha_{ind,np1s}(E) = \frac{E \cdot \varepsilon_2^*(E)}{\hbar \cdot n(\omega) \cdot c} = \frac{2E_{np1s} \cdot n_{1s} \cdot |\mu_{np1s}|^2}{\hbar \sqrt{\varepsilon_B} \cdot \epsilon_0 \cdot c} \cdot \frac{\hbar \Gamma E^2}{(E_{np1s}^2 - E^2)^2 + \hbar^2 \Gamma^2 E^2} \quad (6.16)$$

Hierbei wurde außerdem die Näherung $n(\omega) = \sqrt{\varepsilon_B}$ verwendet, die aber ebenfalls gerechtfertigt ist: eigentlich müsste man für $n(\omega)$ in Gleichung 6.16 den komplizierten Ausdruck $Re(\sqrt{\varepsilon^*(\omega)})$ unter Verwendung von Gleichung 6.14 einsetzen. Im Vorgriff auf die experimentellen Ergebnisse sei hier darauf hingewiesen, dass die tatsächlich im Experiment gefundenen Transmissionsänderungen weniger als 1 Prozent betragen. Aus diesem Grund ist der Bruch in Gleichung 6.14 um viele Größenordnungen kleiner als ε_B und hat praktisch keinen Einfluss auf $n(\omega)$.

Wie in Abschnitt 2.3.3 besprochen wurde besitzt das $1s$ -Exziton eine größere effektive Masse als die np -Zustände. Deshalb ist die in Gleichung 6.16 enthaltene Übergangsenergie keine Konstante, sondern hat eine leichte k -Abhängigkeit: $E_{np1s} = E_{np1s}(k)$. Die resultierende Abweichung von der reinen Lorentzform in Gleichung 6.16 wird separat im nächsten Abschnitt hergeleitet.

Für die hier diskutierte Dichteichung kann die k -Abhängigkeit der Übergangsenergie vernachlässigt werden ohne, dass sich dadurch ein zusätzlicher Fehler ergibt: die Dichteichung wird letzten Endes nur die Fläche der induzierten Absorption $A_{np1s} = \int \alpha_{ind,np1s}(E) dE$ enthalten. Die Abweichung von der Lorentzform hat aber keinerlei Einfluss auf die Fläche der induzierten Absorption, sondern bewirkt lediglich ihre spektrale Umverteilung bei identischer Fläche.

Um Gleichung 6.16 in die gewohnte Lorentzform zu überführen, bedarf es noch einer letzten Näherung. Die dafür notwendige Voraussetzung $\hbar \Gamma \ll E_{np1s}$ ist im vorliegenden Fall sicherlich erfüllt, da die homogenen Linienbreiten der np -Zustände um ca. zwei Größenordnungen kleiner sind als die nominellen Übergangsenergien. In diesem Fall lässt sich der Bruch auf der rechten Seite von Gleichung 6.16 vereinfachen [76] zu

$$\frac{\hbar \Gamma E^2}{(E_{np1s}^2 - E^2)^2 + \hbar^2 \Gamma^2 E^2} \approx \frac{\hbar \Gamma / 4}{(E_{np1s} - E)^2 + (\hbar \Gamma / 2)^2} \quad (6.17)$$

und man erhält für die induzierte Absorption den Ausdruck

$$\alpha_{ind,np1s}(E) = \frac{2E_{np1s} \cdot n_{1s} \cdot |\mu_{np1s}|^2}{\hbar \sqrt{\varepsilon_B} \cdot \epsilon_0 \cdot c} \cdot \frac{\hbar \Gamma / 4}{(E_{np1s} - E)^2 + (\hbar \Gamma / 2)^2}. \quad (6.18)$$

Der Bruch auf der rechten Seite von Gleichung 6.18 beschreibt nun eine normierte Lorentzkurve mit der Halbwertsbreite $\hbar \Gamma$ und der Höhe $1/(\hbar \Gamma)$ deren Fläche unabhängig von $\hbar \Gamma$ gerade $\pi/2$ ergibt. Nach Integration über die Energie und Umstel-

lung der Gleichung folgt damit der gesuchte Zusammenhang zwischen der Exzitonendichte n_{1s} und der Fläche der induzierten Absorption $A_{np1s} = \int \alpha_{ind,np1s}(E)dE$:

$$n_{1s} = \frac{\hbar\epsilon_0 c \sqrt{\epsilon_B}}{\pi} \cdot \frac{A_{np1s}}{|\mu_{np1s}|^2 E_{np1s}}. \quad (6.19)$$

Hat man also einen Übergang auf Grund seiner spektralen Position und/oder seiner Temperaturabhängigkeit identifiziert, ist die Vorgehensweise zur Bestimmung der Exzitonendichte wie folgt:

- Auswahl des entsprechenden quadrierten Matrixelements $|\mu_{np1s}|^2$ aus den Gleichungen 6.9 bzw. 6.10
- Bestimmung von A_{np1s} durch spektrale Integration der induzierten Absorption
- Berechnung der mittleren Exzitonendichte über Gleichung 6.19

6.3 Theoretische Linienform

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels soll nun die theoretische Linienform der induzierten $1s \rightarrow np$ Absorption hergeleitet werden. Die Vorgehensweise ist dabei in zwei Schritte unterteilt:

1. Berechnung der “reinen” Linienform, die sich auf Grund der unterschiedlichen Dispersionen von Anfangs- und Endzustand ergeben würde.
2. Berücksichtigung der zu erwartenden homogenen Verbreiterung.

6.3.1 Linienform ohne homogene Verbreiterung

Sieht man von den unterschiedlichen Übergangsenergien und Absolutwerten ab, wird das erhaltene Ergebnis unabhängig von der Hauptquantenzahl n des Endzustands sein. Die Linienform hängt lediglich von der Verteilung der $1s$ -Exzitonen und den unterschiedlichen effektiven Massen von Anfangs- und Endzustand ab.

Da die effektive Masse der np -Exzitonen, die ja reine Wannier-Exzitonen sind, sich für alle n aus der Summe von effektiver Elektronen- und Lochmasse zu $m_{np} = m_e^* + m_h^* = 1.68m_0$ ergibt, hat die Hauptquantenzahl des Endzustands bei dieser Betrachtung keinen Einfluss. Ebenso werden für die effektiven Massen von $1s$ -Para- und $1s$ -Orthoexziton im Rahmen dieser Herleitung identische Werte angenommen:

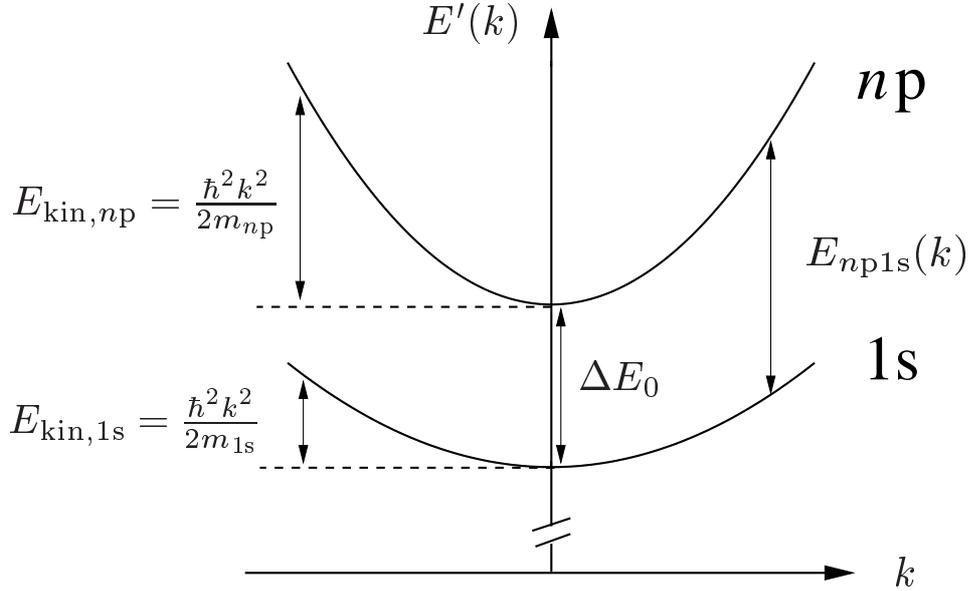


Abbildung 6.3: Dispersionen eines verallgemeinerten 1s- und np -Zustands mit den Bezeichnungen, die zur Herleitung der Linienform verwendet werden. Da in der Rechnung zur Energieskala E des Infrarotphotons übergegangen wird, die ihren k -abhängigen Nullpunkt in der 1s-Dispersion hat, wurde die “alte” Energieskala mit $E'(k)$ bezeichnet.

$m_{1s,para} = m_{1s,ortho} = m_{1s} \approx 2.7m_0$ [39]. Es sei allerdings bereits darauf hingewiesen, dass sich der zitierte Wert aus [39] auf das 1s-Orthoexziton bezieht. Die effektive Masse des 1s-Paraexzitons wurde hingegen noch nicht experimentell bestimmt und man geht nach derzeitigem Kenntnisstand lediglich davon aus, dass die Massen identisch sind. In der hier vorgenommenen Rechnung *ohne* homogene Verbreiterung können unterschiedliche Linienformen für 1s-para \rightarrow np -para und 1s-ortho \rightarrow np -ortho Übergänge, also nur von unterschiedlichen Verteilungen im 1s-Para- und 1s-Orthozustand herrühren. Aus den angeführten Gründen bezieht sich die folgende Herleitung deshalb auf zwei verallgemeinerte Zustände 1s und np : das Ergebnis wird aber so formuliert sein, dass es durch Einsetzen der richtigen Übergangsenergie sowie der Verteilung der entsprechenden 1s-Spezies auf einen speziellen Übergang angewendet werden kann. Da man eine realistische Linienform erst nach der angesprochenen Faltung erhält, wird die induzierte Absorption innerhalb dieses Abschnitts noch mit einem “*” versehen.

Die Situation für diese verallgemeinerten Anfangs- und Endzustände ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Wegen der kleineren effektiven Masse der np -Zustände ergibt sich eine k -abhängige Übergangsenergie $E_{np1s}(k)$, die mit größer werdendem k zunimmt. Ist \vec{q} der Wellenvektor des Infrarotphotons, so ist in jedem Fall die Näherung $\vec{k} + \vec{q} \approx \vec{k}$ gerechtfertigt, d.h. wir betrachten bezüglich Abbildung 6.3 “senkrechte”

Übergänge. Nach Fermis goldener Regel beträgt die Übergangsrate W_{np1s} für diesen Fall

$$W_{np1s} = \frac{2\pi}{\hbar} \int |\mu_{np1s}(\vec{k})|^2 f_{1s}(\vec{k}) [1 + f_{np}(\vec{k})] f_\gamma(\vec{q}) \delta(E_{np1s}(|\vec{k}|) - \hbar c|\vec{q}|) \cdot d^3\vec{k}. \quad (6.20)$$

Hierbei sind:

$$\begin{aligned} \mu_{np1s}(\vec{k}) &: \text{Dipolmatrixelement des Übergangs} \\ f_{1s}(\vec{k}), f_{np}(\vec{k}) &: \text{Verteilungsfunktion der 1s- bzw. np-Exzitonen} \\ f_\gamma(\vec{q}) &: \text{Verteilungsfunktion der Infrarotphotonen} \end{aligned}$$

Aus Gleichung 6.20 wird nun ein Ausdruck für die induzierte Absorption gewonnen, der auf folgenden Annahmen bzw. Umformungen basiert:

1. Das Dipolmatrixelement ist in der Umgebung des Γ -Punkts näherungsweise \vec{k} -unabhängig.
2. Die Besetzung des np -Niveaus kann gegenüber derjenigen des $1s$ -Niveaus vernachlässigt werden. Dies sollte wegen der kurzen Lebensdauer der np -Exzitonen ($< 1\text{ps}$) selbst für die Anregung oberhalb der Bandkante gerechtfertigt sein.
3. Die induzierte Absorption wird aus dem Verhältnis der Transmissionen *ohne* und *mit* Laseranregung bestimmt: $\Delta\alpha d(E) = \alpha_{\text{ind}}(E) \cdot d = \ln\left(\frac{Tr(\hbar\omega)}{Tr^*(\hbar\omega)}\right)$. Dadurch ist das erhaltene Spektrum, abgesehen von Effekten im Signal/Rausch Verhältnis, unabhängig von der Verteilungsfunktion $f_\gamma(\vec{q})$ der Infrarotphotonen.
4. Da Dipolübergänge in einem kubischen Kristallsystem richtungsunabhängig sind gilt $d^3\vec{k} = d^3k = 4\pi k^2 dk$.

Führt man noch die neue Energieskala $E = \hbar c|\vec{q}|$ des Infrarot-Probestrahls ein, so ergibt sich für die induzierte Absorption

$$\alpha_{\text{ind}}^*(E) \propto \int k^2 f_{1s}(k) \delta(E_{np1s}(k) - E) \cdot dk. \quad (6.21)$$

Da die Deltafunktion als Argument die Energie enthält, wird die Lösung erheblich vereinfacht indem man die Integration über den \vec{k} -Raum in eine Integration über E_{np1s} überführt. Aus Abbildung 6.3 lässt sich ablesen:

$$\begin{aligned} E_{np1s} = \Delta E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2} \cdot \left(\frac{1}{m_{np}} - \frac{1}{m_{1s}} \right) &\Rightarrow k^2 = \frac{1}{\hbar^2} \cdot \frac{2m_{1s}m_{np}}{m_{1s} - m_{np}} \cdot (E_{np1s} - \Delta E_0) \\ &\Rightarrow dk \propto \frac{1}{\sqrt{E_{np1s} - \Delta E_0}} \cdot dE_{np1s}, \end{aligned} \quad (6.22)$$

sodass man für die induzierte Absorption folgenden Ausdruck erhält:

$$\alpha_{\text{ind}}^*(E) \propto \int f_{1s}(E_{\text{kin},1s}) \sqrt{E_{np1s} - \Delta E_0} \cdot \delta(E_{np1s} - E) \cdot dE_{np1s}. \quad (6.23)$$

Nun muss noch unter Verwendung von Gleichung 6.22 die Verteilungsfunktion $f_{1s}(E_{\text{kin},1s})$ in Abhängigkeit von E_{np1s} ausgedrückt werden:

$$E_{\text{kin},1s} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{1s}} \implies E_{\text{kin},1s} = \frac{E_{np1s} - \Delta E_0}{m_{1s}/m_{np} - 1}. \quad (6.24)$$

Setzt man diesen Ausdruck für $E_{\text{kin},1s}$ als Argument der Verteilungsfunktion ein, reduziert sich die Integration wegen der Deltafunktion auf die Ersetzung $E_{np1s} \rightarrow E$ und es folgt direkt die gesuchte Linienform. In Boltzmannnäherung erhält man somit

$$\alpha_{\text{ind}}^*(E) \propto \sqrt{E - \Delta E_0} \cdot \exp\left[-\frac{E - \Delta E_0}{(m_{1s}/m_{np} - 1)k_B T}\right] \quad (6.25)$$

und für eine Bose-Verteilung ergibt sich

$$\alpha_{\text{ind}}^*(E) \propto \frac{\sqrt{E - \Delta E_0}}{\exp\left[\left(\frac{E - \Delta E_0}{(m_{1s}/m_{np} - 1)k_B T} - \mu\right)\right] - 1}, \quad (6.26)$$

wobei μ das chemische Potential der 1s-Exzitonen ist.

Zumindest das Ergebnis für eine Boltzmannverteilung lässt sich noch relativ einfach interpretieren: bei gegebener Temperatur wäre die durch Gleichung 6.25 definierte Linienform um so schmaler, je näher die beiden effektiven Massen bei einander liegen. Insbesondere würde sich der Ausdruck für $m_{1s} = m_{np}$ zu einer Deltafunktion bei $E = \Delta E_0$ reduzieren. Wie ein Blick auf Abbildung 6.3 zeigt ist dies direkt einsichtig, da in diesem Fall die Energiedifferenz zwischen 1s- und np-Zustand, unabhängig von k , immer ΔE_0 betragen würde.

Tatsächlich ist aber $m_{1s} > m_{np}$: die Linienform in Gleichung 6.25 ist bis auf den Faktor $(m_{1s}/m_{np} - 1)$ identisch zur Linienform einer Phononreplik der Photolumineszenz (vgl. Gl. 2.12, S.19) in Boltzmannnäherung. Da der zusätzliche Faktor positiv ist erhält man qualitativ das gleiche Verhalten wie im Falle einer Phononreplik: mit zunehmender Temperatur verbreitert sich auch die Linienform 6.25 auf der Hochenergieseite.

Bei der Linienform im Falle einer Bose-Verteilung (Gl. 6.26) spielt das chemische Potential eine entscheidende Rolle. Solange sich das chemische Potential deutlich im Bereich einer verschwindenden Zustandsdichte ($\mu < 0$) bewegt, also mehrere $k_B T$ unter dem 1s-Exziton liegt, erhält man ein ähnliches Ergebnis wie im Fall der Boltzmannverteilung: dies betrifft sowohl die Abhängigkeit der Linienbreite vom Verhältnis der effektiven Massen als auch das entsprechende temperaturabhängige

Verhalten. Je mehr sich das chemische Potential aber dem 1s-Zustand nähert, desto schmaler wird die resultierende Linienbreite. Der Grenzfall $\mu = 0$ würde gerade der Bose-Einstein-Kondensation (BEC) der 1s-Exzitonen entsprechen. Für $\mu = 0$ liefert Gleichung 6.26 unabhängig von der Temperatur und dem Verhältnis der effektiven Massen eine Deltafunktion bei $E = \Delta E_0$. Auch dieses Verhalten ist physikalisch direkt einsichtig: die Bose-Kondensation entspricht einer makroskopischen Besetzung des Grundzustands der 1s-Exzitonen bei $k = 0$, weshalb die Linienform der induzierten Absorption von der entsprechenden Übergangsenergie $E_{np1s}(k = 0) = \Delta E_0$ dominiert wird.

Eine anspruchsvollere Diskussion der theoretischen Linienform für den Fall der Bose-Kondensation findet sich in [15]: dort wird insbesondere auch die Wechselwirkung zwischen kondensierten und nicht kondensierten Exzitonen berücksichtigt, sowie der Einfluss einer attraktiven oder repulsiven Wechselwirkung zwischen kondensierten 1s-Exzitonen und dem np-Zustand diskutiert. Qualitativ ergibt sich aber auch in [15] ein ähnliches Ergebnis: der kondensierte Anteil der 1s-Exzitonen würde sich auch in diesem Modell durch eine zusätzliche schmale Linie im Signal der induzierten $1s \rightarrow np$ Absorption bemerkbar machen.

6.3.2 Berücksichtigung der homogenen Verbreiterung

Die tatsächlich zu erwartende Linienform der induzierten Absorption hängt nicht nur von den Dispersionen der beteiligten Zustände ab, sondern auch von den entsprechenden Phasenrelaxationszeiten. Wie bereits in Kapitel 2 diskutiert wurde, beträgt die damit einhergehende homogene Verbreiterung im 1s-Zustand maximal wenige μeV und kann deshalb vernachlässigt werden. Für die np-Zustände stellt sich die Situation anders dar: so bewegt sich z.B. die homogene Verbreiterung $\hbar\Gamma_{2p}$ des 2p-Ortho Niveaus, je nach Temperatur, zwischen 1.7 und 2.7meV (vgl. Abb.2.5, S.14). Mathematisch entspricht der Einfluss der homogenen Verbreiterung einer Faltung der im letzten Abschnitt hergeleiteten Linienform $\alpha_{\text{ind}}^*(E)$ mit einer Lorentzkurve $\mathcal{L}(E)$ der Halbwertsbreite $\hbar\Gamma_{np}$, wobei Γ_{np} die Dämpfung im entsprechenden np-Zustand ist. Die realistische Linienform eines $1s \rightarrow np$ Übergangs ergibt sich somit aus dem Faltungsintegral

$$\alpha_{\text{ind}}(E) \propto \alpha_{\text{ind}}^*(E) * \mathcal{L}(E) = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha_{\text{ind}}^*(E) \cdot \frac{1}{((E - \tau) - \Delta E_0)^2 + (\hbar\Gamma_{np}/2)^2} d\tau, \quad (6.27)$$

wobei für $\alpha_{\text{ind}}^*(E)$ je nach Verteilungsfunktion Gleichung 6.25 oder 6.26 einzusetzen ist.

In Abbildung 2.5 ist das Resultat einer numerisch durchgeführten Faltung im Fall

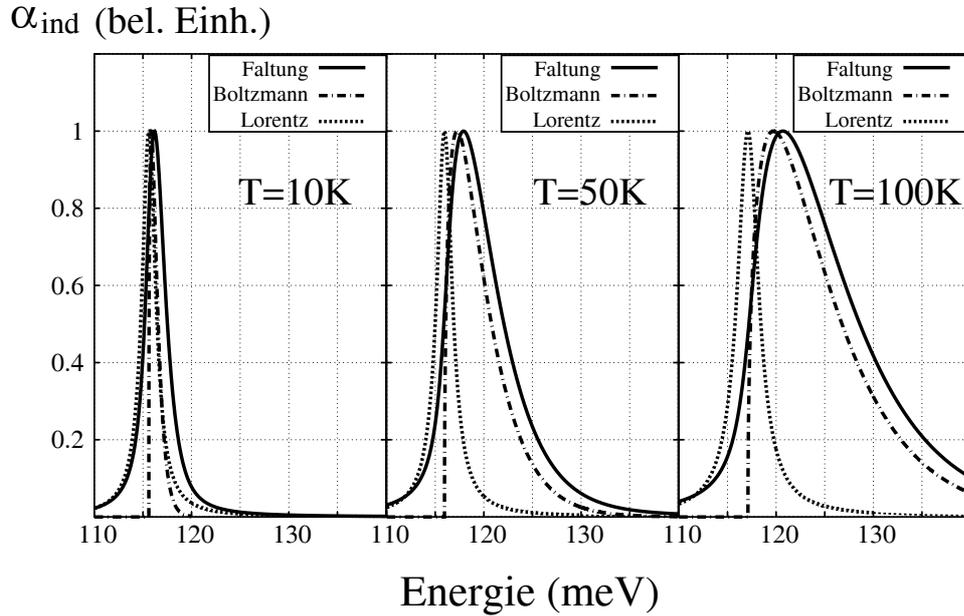


Abbildung 6.4: Numerische Simulation der Linienform eines 1s-ortho \rightarrow 2p-ortho Übergangs nach Gleichung 6.27 in Boltzmannnäherung (Gl.6.25). Für die Dämpfung des 2p-Orthoexzitons und die Resonanzenergie wurden die temperaturabhängigen, experimentell ermittelten Werte verwendet (vg. Abb.2.5, S.14 und Abb.2.8, S.20).

eines 1s-ortho \rightarrow 2p-ortho Übergangs dargestellt, wobei von einer Boltzmannverteilung (Gl.6.25) ausgegangen wurde. Bei tiefen Temperaturen wird die Linienform noch näherungsweise von der Lorentzkurve dominiert. Mit steigender Temperatur erfolgt eine asymmetrische Zunahme der Linienbreite auf der Hochenergieseite. Zwar wächst mit steigender Temperatur auch die homogene Linienbreite des 2p-Ortho-Zustands etwas an, die breiter werdende Boltzmannverteilung überwiegt diesen Effekt aber deutlich, sodass die Asymmetrie mehr und mehr zunimmt.

Die Simulation wurde für einen Ortho-Übergang durchgeführt, weil in diesem Fall alle benötigten Parameter experimentell zugänglich sind. Die np-Para-Zustände wurden hingegen noch nicht experimentell beobachtet, weshalb auch ihre Phasenrelaxationszeit nicht bekannt ist. Da die Dephasierung durch die Streuung mit Phononen stattfindet und ein solcher Prozess keine ausgeprägte Spin-Abhängigkeit aufweisen sollte, ist aber zu erwarten, dass sich die Phasenrelaxationszeit der np-Para-Zustände in der gleichen Größenordnung wie diejenige der np-Ortho-Zustände bewegt.

Kapitel 7

Intraexzitonische Übergänge in Cu_2O : Experimentelle Ergebnisse

Als Einstieg in dieses Kapitel werden zunächst frühere Ergebnisse aus [20] sowie aus den Anfangszeiten der vorliegenden Arbeit rekapituliert und eine mögliche Interpretation dieser Daten aus heutiger Sicht gegeben. Es waren insbesondere diese, zum Teil inkonsistenten Ergebnisse, die zum Anlass genommen wurden, das Experiment komplett neu zu entwerfen. Erst die zahlreichen experimentellen Verbesserungen (vgl. Kap. 4), insbesondere bezüglich eines besseren Signal/Rausch-Verhältnisses und der Tieftemperaturtechnik, ermöglichten das Auffinden des eigentlichen, sehr schwachen differentiellen Transmissionssignals, das den Hauptgegenstand dieses Kapitels bildet.

Nach der Klärung von einigen weiteren experimentellen Details wird zunächst ein Überblick der wichtigsten experimentellen Befunde gegeben. Insbesondere wird gezeigt werden, dass eine Interpretation des gefundenen Signals als $1s\text{-para} \rightarrow 2p\text{-para}$ Übergang nahe liegt. Es werden Messungen in Abhängigkeit der Anregungsintensität, der Anregungswellenlänge sowie der Proben temperatur diskutiert, sowie unterschiedliche Proben miteinander verglichen.

7.1 Frühere Messungen

Die ersten Versuche intraexzitonische $1s \rightarrow np$ -Übergänge der gelben Serie in Cu_2O nachzuweisen, wurden im Rahmen von [20] unternommen und anschließend in [77] veröffentlicht. Die Messungen wurden mit dem gleichen Fourierspektrometer durchgeführt, das auch für die Messungen der vorliegenden Arbeit zum Einsatz kam. Allerdings war das Signal/Rausch-Verhältnis des damaligen experimentellen Auf-

baus noch um weit mehr als eine Größenordnung schlechter und es wurde noch das alte Kryostatensystem verwendet.

In diesen ersten Experimenten wurde die Cu_2O -Probe mit einem cw- Ar^+ -Laser ($E \approx 2.41\text{eV}$) oberhalb der Bandkante angeregt, wobei die maximalen Anregungsdichten $\text{ca.} 10\text{W}/\text{cm}^2$ betragen. Man beobachtete bei $T = 100\text{K}$ eine $\text{ca.} 15\text{meV}$ breite induzierte Absorptionsstruktur, die den gesamten Spektralbereich der $1\text{s} \rightarrow 2\text{p}$ -Übergänge für Ortho- und Paraexzitonen überdeckte. Insbesondere nahm die Breite dieser Struktur auch bei einer Temperatur von 10K nicht merklich ab. Nach den Betrachtungen in Abschnitt 6.3 ist vor allem dieses Ergebnis nicht einsichtig: falls man sowohl $1\text{s} \rightarrow 2\text{p}$ Übergänge des 1s -Orthoexzitons als auch des 1s -Paraexzitons beobachtet, sollten diese bei $T = 10\text{K}$ spektral noch deutlich voneinander getrennt sein.

Des Weiteren wurde in [77] eine enorme Transmissionsänderung von über 10% beobachtet: dies sind knapp zwei Größenordnungen mehr als die in der vorliegenden Arbeit, an mehreren Proben verschiedener Herkunft gefundenen Transmissionsänderungen bei vergleichbarer Anregungsdichte. Dies ist umso erstaunlicher, weil die Probe in [77] oberhalb der Bandkante angeregt wurde. Die in diesem Kapitel präsentierten Messungen wurden hingegen fast alle unter Anregung im phonon-assistierten Absorptionskontinuum des 1s -Orthoexzitons durchgeführt. Tatsächlich war dies sogar zwingend erforderlich weil sich die in Kapitel 3 gefundene starke Abhängigkeit der Bildungseffizienz von der Anregungswellenlänge auch im Pump-Probe-Experiment bestätigte.

Aus heutiger Sicht ist die nahe liegendste Erklärung der Ergebnisse aus [20] und [77] die, dass es sich um einen verspannungsinduzierten Effekt handelt. Die Proben wurden damals noch mit Leitsilber befestigt, das bei Raumtemperatur zwar noch eine relativ weiche Konsistenz besitzt, bei tieferen Temperaturen aber extrem aushärtet. Durch die resultierenden Verspannungen verliert der Kristall seine Inversionssymmetrie und die Exzitonenergien verschieben sich als Funktion der Verspannung [78]. Bedenkt man, dass die Probe in [77] 2mm dick war und die Verspannung mit der Probentiefe variieren sollte, ist klar, dass die Linienform der induzierten Absorption, gemessen durch die gesamte Probendicke, stark verbreitert werden kann.

Weiterhin können sich auf Grund der Verspannung auch die Dipolmatrixelemente der $1\text{s} \rightarrow 2\text{p}$ Übergänge drastisch ändern und zu einer derart starken induzierten Absorption führen wie sie in [77] beobachtet wurde. Ein vergleichbarer Effekt ist z.B. der Folgende: wie in Kapitel 2 ausgeführt wurde, ist die direkte strahlende Rekombination des 1s -Paraexzitons in allen Ordnungen verboten und deshalb nicht beobachtbar. In der Photolumineszenz verspannter Cu_2O Proben tritt hingegen auch dieser Prozess in Gestalt einer zusätzlichen, verbreiterten Emissionslinie auf [79]. Abschließend sei zum Thema Verspannung noch erwähnt, dass mit Beginn der Messungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Proben nicht mehr mit Leitsilber, sondern mit "Apiezon" (vgl. Abschn. 4.2.3) befestigt wurden, das auch bei Heliumtemperaturen

eine gewisse Elastizität behält. Obwohl Anregungs-Abfrage-Experimente an einer Vielzahl von Proben durchgeführt wurden, trat seit dem kein Signal mehr auf, das mit demjenigen aus [77] vergleichbar wäre.

Auch die ersten Messungen dieser Arbeit, die noch mit dem ursprünglichen experimentellen “Set-Up” durchgeführt wurden, lieferten zunächst schwer interpretierbare Ergebnisse [80]. An einer $600\mu\text{m}$ dicken Probe wurden zwei, um 3meV voneinander getrennte, schmale Linien ($\text{FWHM} < 1\text{meV}$) sehr nahe bei der nominalen $1\text{s-ortho} \rightarrow 2\text{p-ortho}$ Übergangsenergie gefunden. Das Signal entsprach aber in mehrfacher Hinsicht nicht dem erwarteten Verhalten eines solchen Übergangs. Der Diskussion in Abschnitt 6.1 folgend, ist z.B. eine Aufspaltung dieser Größenordnung im 2p-Niveau nur schwer nachvollziehbar. Weiterhin nahm die Intensität der Linien mit zunehmender Temperatur ab bis das Signal für $T > 40\text{K}$ schließlich ganz verschwand. Tatsächlich würde man aber, wie z.B. die Quanteneffizienzmessungen in Kapitel 3 nahe legen, ein gegenteiliges Verhalten der temperaturabhängigen Besetzung des 1s-Orthoexzitons erwarten. Auch die Linienbreite des Signals in [80] nahm mit steigender Temperatur nicht merklich zu: wie im letzten Kapitel gezeigt wurde, sollte die Linienform der induzierten Absorption aber die Verteilung der 1s-Exzitonen widerspiegeln und demnach mit steigender Temperatur breiter werden.

Eine mögliche Erklärung dieser Ergebnisse könnten intraexzitonische Übergänge von störstelleengebundenen 1s-Exzitonen sein: prinzipiell könnten derartige Übergänge auch bei lokalisierten Exzitonen messbar sein. Wegen des verschwindenden Quasiimpulses solcher Zustände sollten die entsprechende Zustandsdichten zu Deltafunktionen entarten, was die beobachteten schmalen Linien erklären könnte. Allerdings impliziert eine solche Interpretation, dass die intraexzitonischen Übergangsenergien durch die Bindung an einer Störstelle nur wenig beeinflusst werden, was zumindest nicht direkt einsichtig ist.

Auch in den späteren Messungen, die mit dem neu entwickelten experimentellen Aufbau durchgeführt wurden, treten zum Teil noch ähnliche Effekte auf. Neben dem eigentlichen Signal, das schlüssig einem $1\text{s-para} \rightarrow 2\text{p-para}$ Übergang zugeordnet werden kann, sind bei einigen Proben bzw. Messungen zusätzliche schmale Linien enthalten, die nicht vollkommen statistisch auftreten. Letzten Endes kann der Ursprung dieser Linien nicht eindeutig geklärt werden, sodass auch ein Beitrag der freien 1s-Exzitonen , jenseits der theoretischen Modellierung des letzten Kapitels, nicht auszuschließen ist.

7.2 $1s \rightarrow 2p$ Übergänge des $1s$ -Paraexzitons in Cu_2O

7.2.1 Experimentelle Randbedingungen

Wie in der Fourierspektroskopie üblich, wurde das Anregungs-Abfrage-Experiment mit relativ großen Spotdurchmessern durchgeführt. Bei allen der hier präsentierten Ergebnisse wurde die Cu_2O Transmission durch eine Bohrung im Probenhalter mit einem Durchmesser von 2mm gemessen. Der anregende Laser wurde mit gleichem Durchmesser auf den entsprechenden Bereich der Probenoberfläche fokussiert und mit einer CCD-Kamera überwacht.

Die maximale Anregungsleistung *außerhalb* des Spektrometers betrug im Falle des Verdi-Lasers ca. 6W und für den Farbstofflaser im Emissionsmaximum (2.06eV) ca. 1 Watt. In beiden Fällen kommt auf Grund der Verluste an der Plexiglasscheibe und den beiden Kryostatenfenstern nur ca. 1/3 dieser cw-Leistung tatsächlich bei der Probe an. Dieser Effekt, aber auch die Reflexionsverluste an der Probenoberfläche, sowie im Falle der Farbstofflaseranregung temperatur- und wellenlängenabhängige Transmissionsverluste, wurden bei allen Ergebnissen bereits berücksichtigt. Wenn also im Folgenden die Begriffe Anregungsdichte, bzw. Photonenstromdichte verwendet werden, ist damit *immer* der von der Probe tatsächlich absorbierte Anteil gemeint. Die Photonenstromdichte wird allerdings nur dann verwendet werden, wenn Messreihen mit veränderlicher Anregungswellenlänge diskutiert werden. Ansonsten wird die Anregungsdichte (Einheit: W/cm^2) als eingängigere Größe vorgezogen.

Die Annahme, dass die schlechtere Exziton-Bildungseffizienz des Verdi-Lasers durch die höhere verfügbare Leistung kompensiert werden kann, erweist sich als Trugschluss. Bei tiefen Temperaturen (10-20K) begrenzt die endliche Kühlleistung des Pump-Probe-Kryostaten die nutzbare Verdi-Leistung auf ca. 1/3 der Maximalleistung. Die volle Leistung des Lasers kann nur bei höheren Temperaturen ab ca. 80K verwendet werden.

Mit Ausnahme der anregungsabhängigen Untersuchungen wurde die Photonenenergie des Farbstofflasers bei allen Messungen auf etwas mehr als zwei Γ_{12}^- LO-Phononenergien oberhalb der Resonanzenergie des $1s$ -Orthoexzitons eingestellt. Unter diesen Anregungsbedingungen erzeugt man zunächst ein $1s$ -Orthoexziton mit einer Überschussenergie von ca. einer LO-Phononenergie. Da gerade die Kopplung zwischen dem $1s$ -Orthoexziton und dem besagten LO-Phonon besonders groß ist, können durch eine effiziente LO-Emission Exzitonen mit geringem Schwerpunktsimpuls erzeugt werden, wodurch sich die Thermalisierungszeiten reduzieren [41]. Bei tiefen Temperaturen bis ca. 20K wurde deshalb eine Anregungsenergie von ca. 2.06eV gewählt, die mit steigender Temperatur sukzessive ins Rote verschoben wurde bis zu einer Energie von ca. 2.047eV bei $T = 100\text{K}$.

Für ein ausreichend gutes Signal/Rausch-Verhältnis war es notwendig über viele

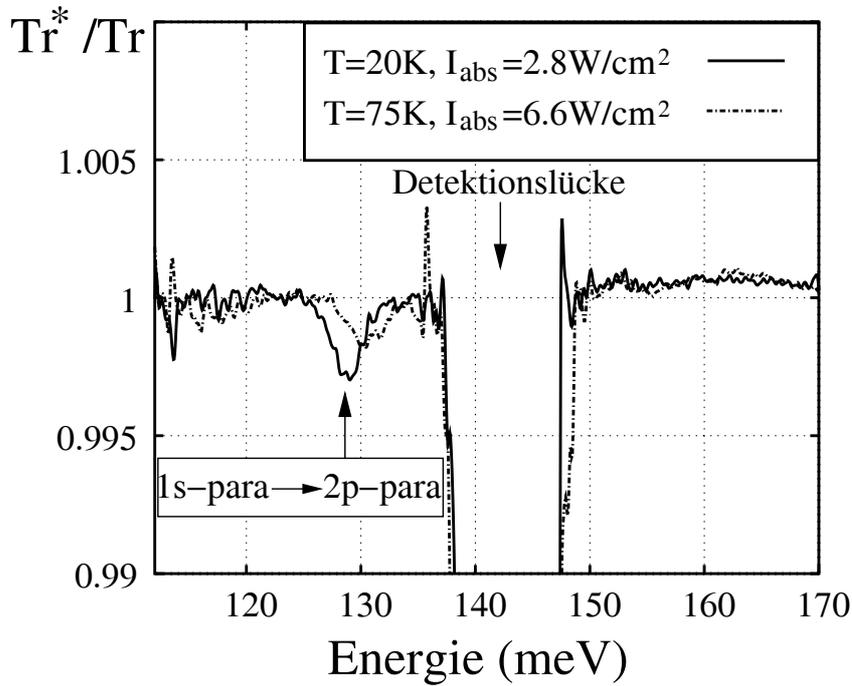


Abbildung 7.1: Das Verhältnis Tr^*/Tr der Transmissionsspektren *mit* und *ohne* Laseranregung für die Anregung im phononenassistierten Absorptionskontinuum des $1s$ -Orthoexzitons, gemessen an Probe W1.1 ($d = 650\mu\text{m}$). Im Bereich der nominellen $1s$ - $para \rightarrow 2p$ - $para$ Übergangsenergie tritt ein klares Signal auf, das mit steigender Temperatur schwächer und breiter wird, und sich dabei leicht zu höheren Energien verschiebt. Im mit “Detektionslücke” gekennzeichneten Spektralbereich geht die Transmission wegen der in Kapitel 5 diskutierten Absorptionsbande gegen Null, sodass das differentielle Transmissionspektrum in dieser Region keine Aussagekraft besitzt.

(ca. 1000) “Scans” des Fourierspektrometers zu mitteln. Um Artefakte durch Langzeitphänomene ausschließen zu können, wurde die Spektrometersoftware deshalb im so genannten Korrelationsmodus betrieben: hierbei wird das aktuell gemessene Interferogramm mit dem statistischen Mittel der bisher gemessenen Interferogramme verglichen und bei zu großer Abweichung verworfen. Ändert sich das Spektrum während der Messung dauerhaft, z.B. weil die Temperatur sich geändert hat, führt diese Technik zu einem Abbruch der Messung.

7.2.2 Identifikation des Übergangs

In Abbildung 7.1 sind zwei typische differentielle Transmissionsspektren mit Farbstofflaseranregung zu sehen. Knapp unterhalb der Detektionslücke, die sich auf Grund der MIR-Absorptionsbande bei ca. 142meV ergibt, tritt ein eindeutiger Übergang auf. Nimmt man nur die Übergangsenergie als Maßstab, so käme laut Tabelle 6.1 (S.68) sowohl ein 1s-ortho \rightarrow 3p-ortho ($\Delta E_0 \approx 128.5\text{meV}$) als auch ein 1s-para \rightarrow 2p-para Übergang ($\Delta E_0 \approx 127.6\text{meV}$) in Frage. Die erste Möglichkeit kann aber aus zwei Gründen ausgeschlossen werden: in Abschnitt 6.2.2 wurde abgeschätzt, dass die induzierte Absorption für 1s \rightarrow 2p Übergänge mehr als drei Mal so stark sein sollte als für 1s \rightarrow 3p Übergänge. Würde es sich um den besagten Ortho-Übergang handeln, müsste demnach zusätzlich bei ca. 115.6meV das deutlich stärkere Signal des 1s-ortho \rightarrow 2p-ortho Übergangs auftreten.

Tatsächlich wurde innerhalb der gesamten Messungen kein Signal gefunden, das sich eindeutig einem intraexzitonischen Übergang des 1s-Orthoexzitons zuordnen ließ. Einerseits ist zwar das Signal/Rausch-Verhältnis im Bereich der nominellen 1s-ortho \rightarrow 2p-ortho Übergangsenergie etwas schlechter als für den entsprechenden Para-Übergang, andererseits sollte aber den Betrachtungen in Abschnitt 6.2.3 zufolge das quadrierte Dipolmatrixelement für Ortho-Übergänge neunmal größer sein. Aus diesem Nichtvorhandensein eines 1s-ortho \rightarrow 2p-ortho Übergangs in den Spektren der differentiellen Transmission bzw. der induzierten Absorption lässt sich unter Berücksichtigung des temperaturabhängigen Signal/Rausch-Verhältnisses bereits eine Abschätzung der maximalen 1s-Ortho-Population gewinnen: bei tiefen Temperaturen (unterhalb ca. 30 K) muss die Besetzung des 1s-Orthoexzitons mindestens ca. 50 mal kleiner sein als diejenige des 1s-Paraexzitons. Für $T = 100\text{K}$ ist zum einen die Nachweisgrenze des Orthoübergangs gegenüber tiefen Temperaturen deutlich verschlechtert, zum anderen ist auch der 1s-para \rightarrow 2p-para Übergang kaum mehr messbar. Hier könnte die Besetzung des 1s-Orthoexzitons bereits in der Größenordnung derjenigen des 1s-Paraexzitons liegen ohne ein eindeutiges Signal zu verursachen.

Die zweite Beobachtung, die die Interpretation des Signals bei ca.128meV als 1s-para \rightarrow 2p-para Übergang untermauert, ist die temperaturabhängige Intensität der induzierten Absorption. Nach den Betrachtungen in Abschnitt 6.3 ist die temperaturabhängige Fläche der induzierten Absorption bei konstantem absorbierten Photonenfluss direkt proportional zur temperaturabhängigen Besetzung des 1s-Exzitons. In Abbildung 7.2 sind für den Temperaturbereich von 10-100K Spektren der induzierten Absorption zusammengestellt. Die Fläche der induzierten Absorption ist maximal bei $T = 15\text{K}$, nimmt mit steigender Temperatur ab und ist bei $T = 100\text{K}$ bereits um ca. eine Größenordnung kleiner. Auch dieses Verhalten lässt sich hervorragend mit der erwarteten temperaturabhängigen Besetzung des 1s-Paraexzitons in

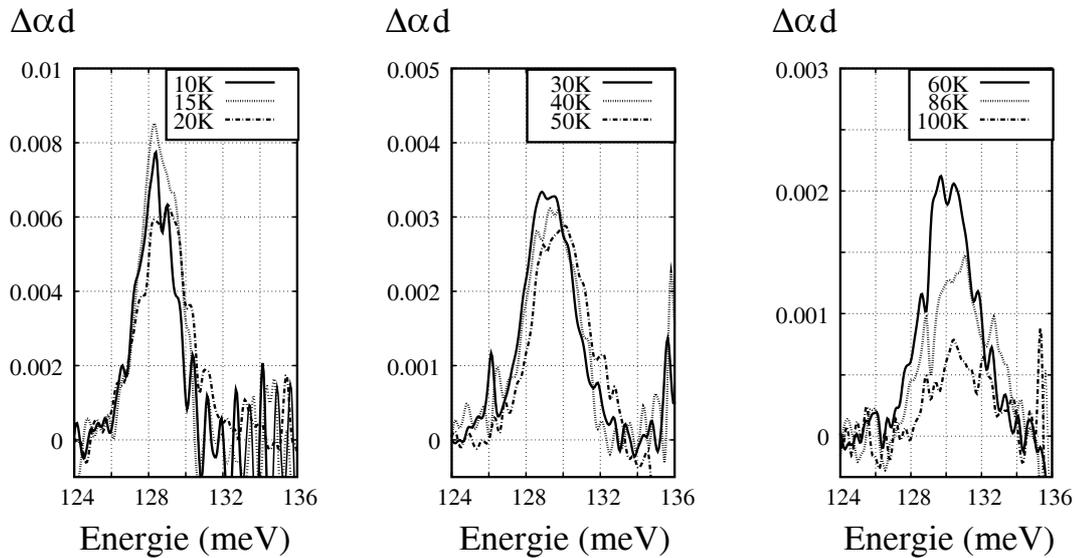


Abbildung 7.2: Induzierte Absorption im Bereich des $1s$ -para \rightarrow $2p$ -para Übergangs (Probe W1.1) für verschiedene Temperaturen bei Anregung im phononenassistierten Absorptionskontinuum. Da der Farbstofflaser mit steigender Temperatur leicht ins Rote verschoben wurde, sind die Spektren nicht auf konstante Intensität, sondern auf eine konstante Photonendichte von ca. $1.82 \cdot 10^{19}/(\text{cm}^2\text{s})$ normiert. Dies entspricht bei einer Photonenenergie von 2.06eV gerade einer Anregungsdichte von $6\text{W}/\text{cm}^2$. Bei der Normierung wurde eine lineare Abhängigkeit der induzierten Absorption von der absorbierten Photonendichte vorausgesetzt, was sich im nächsten Abschnitt als gerechtfertigt herausstellen wird. Die angegebenen Temperaturen wurden auf 1K genau gerundet.

Einklang bringen, die ja gerade komplementär zur temperaturabhängigen Besetzung des $1s$ -Orthoexzitons (vgl. Abb. 3.1, S.30) verlaufen sollte.

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt soll die Temperaturabhängigkeit der induzierten Absorption lediglich qualitativ zur Identifikation des $1s$ -para \rightarrow $2p$ -para Übergangs ins Feld geführt werden. Eine detaillierte Analyse der Temperaturabhängigkeit des Signals wird in Abschnitt 7.2.5 vorgenommen. Deshalb werden zwei weitere Beobachtungen, die den Spektren in Abbildung 7.2 zu entnehmen sind, hier zunächst nur am Rande erwähnt: 1) mit steigender Temperatur verschiebt sich der Übergang etwa in dem Maße zu höheren Energien, wie es auch die Temperaturabhängigkeit der nominellen $1s$ -ortho \rightarrow $2p$ -ortho Übergangsenergie erwarten lässt (vgl. Abb.2.8, S.20). 2) Die Übergänge werden zwar mit zunehmender Temperatur breiter, die erwartete Asymmetrie auf der Hochenergieseite ist aber zumindest bei der hier abgebildeten, an Probe W1.1 durchgeführten Messreihe kaum auszumachen.

Im Folgenden wird nun eine Dichteabschätzung unter Verwendung der in Abschnitt 6.2 hergeleiteten Zusammenhänge vorgenommen: nachdem das beobachtete Signal

als 1s-para \rightarrow 2p-para Übergang identifiziert wurde, verwenden wir das entsprechende quadrierte Dipolmatrixelement $|\mu_{2p1s}|_{\text{para}}^2 \approx 1.38 \cdot 10^{-58} \text{C}^2 \text{m}^2$ aus Gleichung 6.10. Da aus der erhaltenen Dichte auch Aussagen bezüglich der Lebensdauer des 1s-Paraexzitons abgeleitet werden sollen und diese insbesondere bei tiefen Temperaturen interessant ist, wird die Rechnung exemplarisch für die maximale induzierte Absorption bei $T = 15\text{K}$ durchgeführt. Des Weiteren kann bei dieser Temperatur noch die Up-Konversion vom 1s-Para- ins 1s-Orthoexziton vernachlässigt werden, was die späteren Betrachtungen deutlich vereinfacht.

Die Fläche der induzierten Absorption ergibt sich für $T = 15\text{K}$ zu $A_{2p1s,\text{para}} = (1/d) \cdot \int \Delta\alpha d \cdot dE \approx 5.23 \cdot 10^{-21} \text{J/m}$. Mit $\epsilon_B \approx 6.5$ aus [29] und $E_{2p1s,\text{para}} \approx 128 \text{meV} \approx 2.05 \cdot 10^{-20} \text{J}$ ergibt sich die mittlere Dichte der 1s-Paraexzitonen nach Gleichung 6.19 zu

$$n_{1s,\text{para}} = \frac{\hbar\epsilon_0 c \sqrt{\epsilon_B}}{\pi} \cdot \frac{A_{2p1s,\text{para}}}{|\mu_{2p1s}|_{\text{para}}^2 E_{2p1s,\text{para}}} \approx 2.3 \cdot 10^{-37} \text{C}^2 \cdot 1.9 \cdot 10^{57} \text{C}^{-2} \text{m}^{-3} \approx 4.2 \cdot 10^{14} / \text{cm}^3.$$

Kennt man die experimentelle Generationsrate $G_{1s,\text{para}}$ der 1s-Paraexzitonen¹, so lässt sich ihre Lebensdauer τ_p über

$$n_{1s,\text{para}} \cdot V_{\text{exc}} \approx G_{1s,\text{para}} \cdot \tau_p \quad (7.1)$$

abschätzen (V_{exc} =Volumen der erzeugten Paraexzitonen). Hierbei wurde ein Verlust durch Up-Konversion ins 1s-Orthoexziton wegen der tiefen Temperatur vernachlässigt. Tatsächlich werden im Experiment aber zunächst 1s-Orthoexzitonen durch Anregung im phononenassistierten Absorptionskontinuum erzeugt. Bei bekannter Anregungsintensität I und Photonenenergie E_{Laser} ergibt sich die Generationsrate der 1s-Orthoexzitonen zu

$$G_{1s,\text{ortho}} = \sigma \cdot I / E_{\text{Laser}}, \quad (7.2)$$

wobei noch eine phänomenologische Bildungseffizienz σ der 1s-Orthoexzitonen berücksichtigt wurde. Da die Verlustrate durch Photolumineszenz auch für 1s-Orthoexzitonen vernachlässigbar ist, gibt es für die generierten Orthoexzitonen nun zwei wesentliche Verlustkanäle. Entweder sie rekombinieren nichtstrahlend, z.B. an Störstellen (Verlustrate γ_O), oder sie konvertieren in den 1s-Parazustand (Konversionsrate $D(T)$). Deshalb hängt bei gegebener Generationsrate der 1s-Orthoexzitonen die resultierende Generationsrate der Paraexzitonen vom Verhältnis der beiden Raten D und γ_O ab. Für die Beispielrechnung bei $T = 15\text{K}$ mit vernachlässigbarer Up-Konversion ergibt sich

$$G_{1s,\text{para}} = G_{1s,\text{ortho}} \cdot \left(1 - \frac{\gamma_O}{D(15\text{K}) + \gamma_O}\right). \quad (7.3)$$

¹die Generationsrate ist hier so definiert, dass sie die Einheit s^{-1} besitzt

Sind z.B. γ_O und $D(15K)$ gleich groß, ist die Generationsrate der 1s-Paraexzitonen halb so groß wie diejenige der 1s-Orthoexzitonen, weil die Hälfte der Orthoexzitonen durch Störstellenrekombination verloren geht, bevor sie ins 1s-Paraexziton konvertieren können. In [3] wurden $D(T)$ und γ_O aus Messungen der zeitaufgelösten Photolumineszenz des 1s-Orthoexzitons bestimmt. Es sei allerdings darauf hingewiesen, dass es sich hierbei um eine indirekte Bestimmung der entsprechenden Raten handelt, die zudem auf der Annahme einer näherungsweise temperaturunabhängigen Störstellenrekombination beruht. Aus den Daten in [3] ergibt sich bei 15K eine Down-Konversionsrate von $D(15K) \approx 1.74/\text{ns}$ und eine Störstellenrekombinationsrate von $\gamma_O \approx 0.4/\text{ns}$. Eingesetzt in Gleichung 7.3 bedeutet dies, dass ca. 80% der erzeugten 1s-Orthoexzitonen ins 1s-Paraexziton konvertieren. Unter Verwendung der Gleichungen 7.1 und 7.2, sowie der abgeschätzten Dichte $n_{1s,para}$ lässt sich nun auch die Lebensdauer τ_p des 1s-Paraexzitons abschätzen:

$$\tau_p \approx \frac{n_{1s,para} V_{exc}}{G_{1s,para}} \approx \frac{n_{1s,para} \cdot d \cdot \pi r^2 \cdot E_{\text{Laser}}}{0.8 \cdot \sigma \cdot I} \approx \frac{1}{\sigma} \cdot 1.9 \mu\text{s}. \quad (7.4)$$

Hierbei sind $d = 650 \mu\text{m}$ die Probendicke, $r = 1\text{mm}$ der Radius des anregenden Laserspots, $E_{\text{Laser}} = 2.06\text{eV}$ die Photonenenergie des Farbstoffasers und $I \approx 189\text{mW}$ die absolute Laserleistung, die bei der gewählten Spotgröße gerade einer Leistungsdichte von $6\text{W}/\text{cm}^2$ entspricht. Eine mögliche laterale Diffusion der 1s-Paraexzitonen, die zur Folge hätte, dass ein Teil der Exzitonen sich außerhalb des geprobten Volumens befindet und nicht zum induzierten Absorptionssignal beiträgt, wurde hier nicht berücksichtigt. Der maximale Effekt eines solchen diffusiven Transports lässt sich wie folgt abschätzen: geht man von einer maximalen lateralen Diffusionslänge von 1mm aus [5, 81], ergäbe sich mit einem Radius $r' = 2\text{mm}$ in Gleichung 7.4 als oberer Grenzwert die vierfache Lebensdauer $\tau_p' \approx (1/\sigma) \cdot 7.6 \mu\text{s}$.

Einen weit größeren Einfluss kann aber die in Gleichung 7.4 enthaltene Bildungseffizienz σ des 1s-Orthoexzitons haben. Zwar werden wegen der Anregung im phononenassistierten Absorptionskontinuum direkt 1s-Orthoexzitonen erzeugt, diese besitzen aber vor der Emission eines LO-Phonons noch einen großen Quasiimpuls. Es wäre zumindest denkbar, dass für solche Zustände eine erhöhte Wahrscheinlichkeit des Störstelleneinfangs besteht. Deshalb sollte die Bedeutung des Wortes "Bildungseffizienz" in diesem Zusammenhang auch nicht zu wortgetreu ausgelegt werden. Beim eben beschriebenen Verlustprozess wird natürlich zunächst ein 1s-Orthoexziton gebildet, es geht aber verloren bevor es thermalisiert ist. Der Anteil der Orthoexzitonen, der auf diese Weise zusätzlich verloren geht, kann nicht mehr zur Generationsrate der 1s-Paraexzitonen beitragen, die dadurch reduziert wird. Mathematisch betrachtet lässt sich dieser Umstand durch den eingeführten Parameter σ beschreiben.

In der Literatur finden sich bisher keine verlässlichen Angaben zu dieser (verallgemeinerten) Bildungseffizienz, sodass hier lediglich Grenzwerte gefolgert werden

können. Für die Annahme, dass jedes Photon ein thermalisiertes 1s-Orthoexziton erzeugt, also $\sigma = 1$, ergibt sich aus den hier vorgestellten Messungen eine Lebensdauer $\tau_{p,\min}$ in der Größenordnung von $1\mu\text{s}$. Einen sinnvollen Zugang um eine Untergrenze für die Bildungseffizienz und damit eine Obergrenze für die Lebensdauer festzulegen, bieten die Messungen der externen Quanteneffizienz des 1s-Orthoexzitons [43]. Die Bildungseffizienz des 1s-Orthoexzitons muss *mindestens* so groß wie die spektral integrierte Quanteneffizienz seiner Photolumineszenz sein. Dieser Grenzfall würde gerade dem unrealistischen Szenario entsprechen, dass *jedes* 1s-Orthoexziton strahlend rekombiniert. Aus [43] ergibt sich bei $T = 15\text{K}$ eine Quanteneffizienz der Größenordnung 10^{-5} . Da aber bekannt ist, dass ein Großteil der Orthoexzitonen bei diesen Temperaturen ins Paraexziton konvertiert, ist es vertretbar die minimale Bildungseffizienz eine Größenordnung höher mit $\sigma_{\min} = 10^{-4}$ anzusetzen, woraus sich eine maximale Lebensdauer $\tau_{p,\max}$ in der Größenordnung von 10ms ergibt. Zwar umfasst das so erhaltene Intervall der möglichen Lebensdauer des 1s-Paraexzitons immer noch vier Größenordnungen, zumindest die in [4] und [3] angegebenen Werte von ca. 10ns können aber ausgeschlossen werden. Verträglich sind die hier erhaltenen Werte hingegen mit den veröffentlichten Lebensdauern in [48] ($13\mu\text{s}$) und [5] (3ms), wobei der zweite Wert unwahrscheinlicher erscheint, da er eine sehr kleine Bildungseffizienz der Größenordnung 10^{-3} implizieren würde.

In Kapitel 4 wurde bereits die Problematik der Temperaturmessung bei gleichzeitiger Laseranregung besprochen: auf Grund der endlichen Entfernung zwischen Diode und Probe stellt sich ein Temperaturgradient ein und die tatsächliche Proben temperatur ist im Allgemeinen höher als die angezeigte Temperatur. Weiterhin wurde angeführt, dass sich die Absorptionsbanden im MIR, insbesondere Bande 2 bei ca. 142meV, hervorragend eignen um bei der Messung *mit* Laseranregung die gleiche Temperatur einzustellen, die bei der Referenzmessung *ohne* Laseranregung vorherrschte. Die Vorgehensweise bei einer solchen Eichung soll Abbildung 7.3 verdeutlichen. In diesem Beispiel wurde zunächst das Referenz-Transmissionsspektrum Tr *ohne* Laseranregung bei einer Proben temperatur von 50K mit hoher Qualität (ca. 1000 “Scans”) aufgenommen. Nach Einschalten des Pump-Lasers wurden dann mehrere Kurzmessungen (ca. 100 “Scans”) *mit* Laseranregung durchgeführt und der Quotient Tr^*/Tr der Transmissionsspektren gebildet.

Das Verschieben von Bande 2 zu kleineren Energien mit steigender Temperatur führt nun zu einer charakteristischen Verkipfung des differentiellen Transmissionsspektrums: war die Temperatur bei der Messung *mit* Laseranregung tiefer als bei der Referenzmessung, nimmt die Transmission im Bereich des Ausläufers von Bande 2 zu und das differentielle Transmissionsspektrum “kippt” nach links (obere Kurve in Abb.7.3). Im umgekehrten Fall wird die Transmission in diesem Bereich reduziert und das Spektrum kippt zur anderen Seite hin (untere Kurve in Abb.7.3). Die angegebenen Werte der von der Diode gemessenen Temperatur T' unterstreichen dabei wie sensitiv diese Methode für Temperaturdifferenzen zwischen Pump- und Probe-

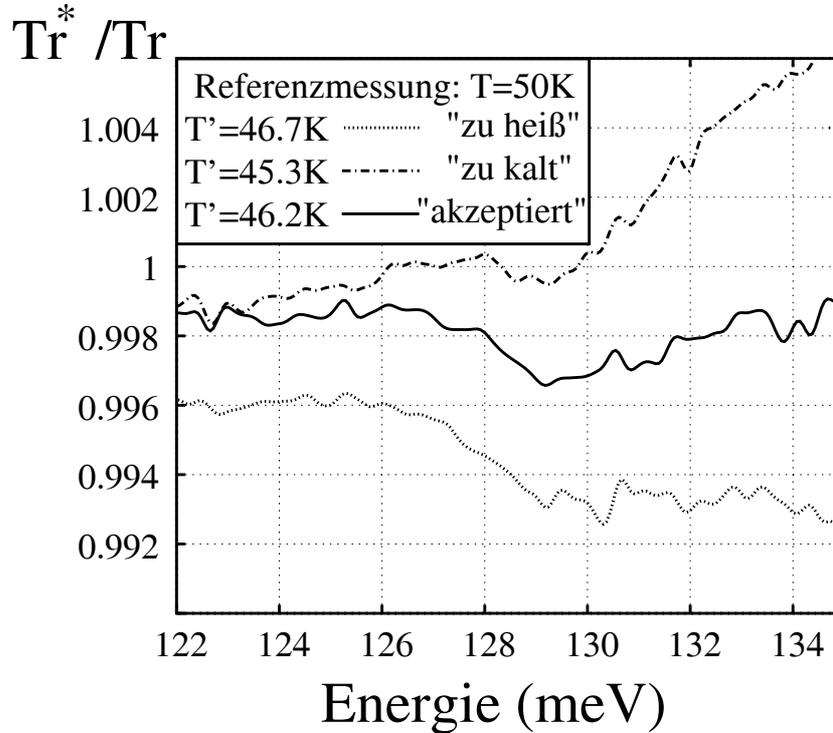


Abbildung 7.3: Beispiel für die charakteristische Verkippung der differentiellen Transmission, die sich durch Temperaturdifferenzen zwischen Pump- und Probemessung ergibt und zum Einstellen der richtigen Proben­temperatur mit Laseranregung genutzt wird (Probe W1.3, $d = 990\mu\text{m}$, Anregungsdichte $I_{\text{abs}} \approx 6.8\text{W}/\text{cm}^2$). Für die hier vorliegenden Messbedingungen ergibt sich, dass die Proben­temperatur T mit Laseranregung 50K beträgt, wenn die von der Diode am Probenhalter gemessene Temperatur bei $T' = 46.2\text{K}$ liegt.

Messung ist. Erst wenn mit Hilfe der Kurzmessungen die Verkippung näherungsweise entfernt werden konnte (mittlere Kurve in Abb.7.3), wurde das eigentliche Spektrum Tr^* (ca. 1000 "Scans") mit deutlich besserem Signal/Rausch-Verhältnis aufgenommen.

Um auszuschließen, dass es sich bei der beschriebenen Verkippung selbst bereits um ein Pump-Probe-Signal handelt, wurde zum Vergleich der Quotient Tr'/Tr von Transmissionsspektren *ohne* Laseranregung gebildet, die sich lediglich in der Proben­temperatur unterschieden. Man erhält auf diesem Weg die gleichen Verkippungen, allerdings *ohne* das bei ca. 128meV einsetzende Minimum, das bereits bei den Kurzmessungen in Abbildung 7.3 zu erahnen ist. Insbesondere ist zu sehen, dass sich in diesem Bereich ein Minimum ausbildet, unabhängig davon ob die Proben­temperatur *mit* Laseranregung zu hoch oder zu tief war. Aus der Summe der geschilderten Be-

obachtungen lässt sich zweifelsfrei folgern, dass das Signal bei 128meV *nicht* durch Erwärmungseffekte erklärt werden kann. Die Interpretation als 1s-para \rightarrow 2p-para Übergang wird in den nächsten beiden Abschnitten durch die Abhängigkeit der induzierten Absorption von Anregungsintensität und -wellenlänge weiter gefestigt werden.

Wie dem mittleren Spektrum in Abbildung 7.3 zu entnehmen ist, kann es vorkommen, dass der Quotient der beiden Spektren außerhalb des Übergangs auch für die "richtige" Proben temperatur nicht exakt bei Eins liegt, sondern Abweichungen der Größenordnung 10^{-3} auftreten. Der Grund hierfür ist, dass die Sensitivität des verwendeten MCT-Detektors auf langen Zeitskalen etwas variieren kann. Die Gesamtzeit für eine Messung, also Referenzmessung, Temperatureichung und das nachträgliche Aufnehmen des Transmissionsspektrums mit Laseranregung, kann durchaus einige Stunden betragen, weshalb solche Variationen nicht überraschend sind. Wenn derartige Abweichungen auftraten, wurde der Quotient der Spektren Tr^*/Tr mit dem entsprechenden Faktor (sehr nahe bei Eins) multipliziert, um die Variation der Detektorsensitivität zu kompensieren.

Bei einigen Spektren blieb trotz der vorherigen Temperatureichung eine leichte Verkippung bestehen: dieser Effekt resultiert aus einer leichten Variation der Farbstofflaserintensität auf langen Zeitskalen, wodurch sich die mittlere Intensität während der Langzeitmessung etwas (ca. $\pm 5\%$) von derjenigen während der Temperatureichung unterscheiden kann. Anhand des Grads der Verkippung konnte in diesen Fällen die Temperaturdifferenz zwischen Pump- und Probemessung abgeschätzt werden. Bei Abweichungen von mehr als 0.5K wurden die Spektren verworfen, kleinere Abweichungen wurden mit einer multiplikativen Basislinienkorrektur des Quotienten Tr^*/Tr kompensiert. Eine solche nachträgliche Korrektur musste ca. bei einem Drittel der in diesem Kapitel präsentierten Messungen vorgenommen werden. Da es sich auch hier um Korrekturen der Größenordnung 10^{-3} handelt, sollte der Einfluss auf die Intensität der induzierten Absorption vernachlässigbar sein. Eine leichte Verzerrung der Linienform der induzierten Absorption kann auf Grund dieser Vorgehensweise aber nicht ausgeschlossen werden.

Das induzierte Absorptionssignal bei ca. 128meV wurde insgesamt an vier unterschiedlichen Proben beobachtet. Drei dieser Proben (W1.1, W1.3 und W1.4) wurden aus dem gleichen Kristall präpariert, die vierte Probe (F2) stammt von einem Kristall anderer Herkunft. Da sich die ersten drei Proben lediglich in ihrer Dicke unterscheiden, ansonsten aber identische Eigenschaften haben sollten, eignen sich die erhaltenen Ergebnisse dazu den eventuellen Einfluss verstärkter Oberflächenrekombination bei dünnen Proben zu untersuchen. *Ohne* diesen Effekt müsste bei identischen Bedingungen, insbesondere bei gleicher absorbiertem Photonenstromdichte, die Fläche der induzierten optischen Dichte $\Delta\alpha d$ ebenfalls identisch sein, weil die gleiche Anzahl von 1s-Paraexzitonem zum Signal beiträgt. Tatsächlich stellt sich aber heraus, dass das resultierende Signal im Falle der dünnsten Pro-

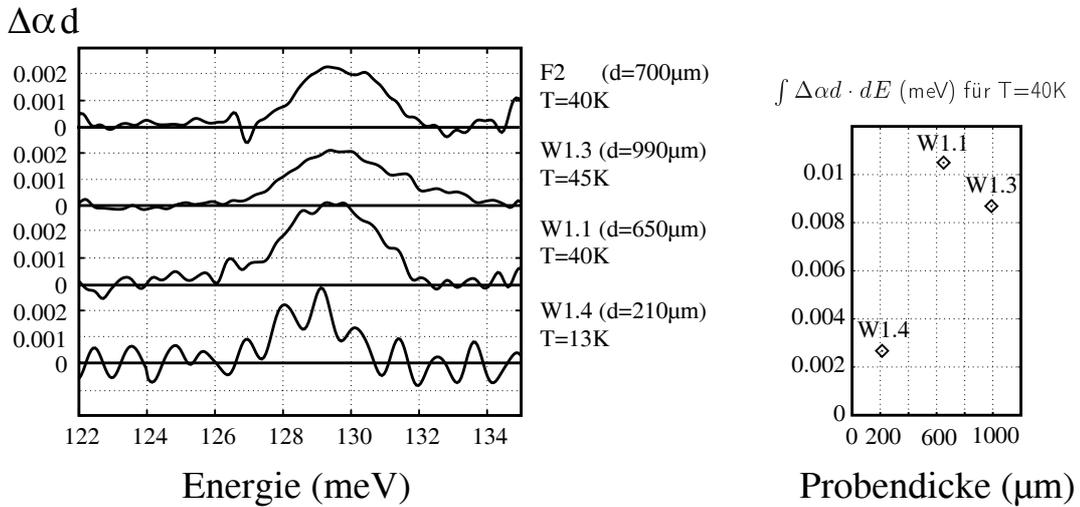


Abbildung 7.4: Links: Spektren der induzierten Absorption, gemessen an vier unterschiedlichen Proben und normiert auf eine absorbierte Photonenstromdichte von ca. $1.82 \cdot 10^{19}/(\text{cm}^2\text{s})$. Bei der dünnsten Probe (W1.4, unten) ist das Spektrum bereits deutlich von Fabry-Perot Interferenzen überlagert. Rechts: Vergleich der Fläche der induzierten optischen Dichte $\Delta\alpha d$, extrapoliert auf $T = 40\text{K}$ unter Verwendung der Daten von Probe W1.1.

be (W1.4, $d = 210\mu\text{m}$) bereits deutlich schwächer ist. Eine induzierte Absorption oberhalb der Nachweisgrenze trat bei dieser Probe überhaupt nur bei tiefen Temperaturen auf.

In Abbildung 7.4 (links) sind induzierte Absorptionsspektren der angesprochenen vier Proben, normiert auf eine absorbierte Photonenstromdichte von $1.82 \cdot 10^{-19}/\text{cm}^2\text{s}$, dargestellt. Da nicht von allen Proben Daten über den gesamten Temperaturbereich vorliegen, wurde hier die größtmögliche “Schnittmenge” gesucht. Zunächst wurde für die drei Proben, die vom gleichen Kristall stammen, die Fläche $\int \Delta\alpha d \cdot dE$ der induzierten optischen Dichte bestimmt. Unter Verwendung der temperaturabhängigen Daten von Probe W1.1 (vgl. Abb.7.2, S.91) wurden die erhaltenen Werte für die Proben W1.3 und W1.4 auf $T = 40\text{K}$ extrapoliert und gegen die Probendicke aufgetragen (Abb.7.4, rechts). Während sich für die beiden dickeren Proben im Rahmen der Messgenauigkeit und der Genauigkeit der beschriebenen Auswertung vergleichbare Werte ergeben, ist bei der dünnsten Probe bereits ein deutlicher Einbruch zu verzeichnen. Demnach wird die Exzitonendichte bei dieser Probe bereits merklich durch verstärkte Oberflächenrekombination reduziert.

Abschließend sei noch auf einen weiteren Umstand hingewiesen: bei näherer Betrachtung der Spektren in Abbildung 7.4 (links) fällt auf, dass die Messung an Probe W1.3 am ehesten die theoretisch erwartete Linienform widerspiegelt. Das Signal/Rausch-Verhältnis war bei dieser Messung besser, obwohl es sich um eine dickere Probe

handelt. Tatsächlich ist die Intensität des Transmissionssignals nur ein Faktor von vielen, die das letztendliche Signal/Rausch-Verhältnis einer Messung bestimmen. Einen mindestens ebenso großen Einfluss haben Temperatur- und Laserstabilität, der eingestellte Druck des gasförmigen N_2 -Kissens auf dem der Scanner sich bewegt, sowie die gewählten Parameter der Fouriertransformation.

7.2.3 Intensitätsabhängige Messungen

Wenn die Interpretation des induzierten Absorptionssignals als $1s\text{-para} \rightarrow 2p\text{-para}$ Übergang richtig ist, muss das Signal auch mit der Anregungsintensität skalieren. Bei vernachlässigbarer Auger-Rekombination sollte der Zusammenhang zwischen der spektral integrierten Fläche der induzierten Absorption und der Laserintensität linear sein, falls aber die Dichte bereits merklich durch diesen Prozess begrenzt wird, erwartet man wegen des quadratischen Verlustterms in den Ratengleichungen einen sublinearen Zusammenhang [82].

Experimentell stellt sich heraus, dass der Übergang in einem mittleren Temperaturbereich von ca. 30-50K mit dem besten Signal/Rausch-Verhältnis gemessen werden kann. Bei noch höheren Temperaturen wird das Signal zu schwach, bei tieferen Temperaturen ist die induzierte Absorption zwar am stärksten, es muss aber auch mit sehr großen Heliumdurchflüssen gearbeitet werden, die wegen der einhergehenden Vibrationen ebenfalls zu einem stärkeren Rauschen führen. Aus diesem Grund wurden die intensitätsabhängigen Messungen bei einer Temperatur von 30K durchgeführt.

In Abbildung 7.5 ist das Ergebnis dieser Messreihe zu sehen: da das Signal der induzierten Absorption relativ schwach ist konnte die Intensitätsabhängigkeit nur über eine Größenordnung der Anregungsdichte bestimmt werden. Aus dem gleichen Grund sind vor allem die Datenpunkte für die kleineren Anregungsdichten mit einem größeren Fehler behaftet. Wichtig ist vor allem die Feststellung, dass die induzierte Absorption eindeutig mit der Anregungsdichte skaliert: neben der Übergangsenergie und der temperaturabhängigen Intensität des Signals ist dies die dritte unabhängige Beobachtung, die mit der Interpretation als $1s\text{-para} \rightarrow 2p\text{-para}$ Übergang konsistent ist.

Da sich die Daten noch näherungsweise durch eine Ursprungsgerade anpassen lassen, kann zumindest die Aussage getroffen werden, dass die Auger-Rekombination hier noch eine untergeordnete Rolle spielt. Zur in Abschnitt 2.3.5 angesprochenen Kontroverse bezüglich der Größe des Auger-Koeffizienten kann aber ausgehend von dieser Datenlage aus mehreren Gründen keine klare Stellung bezogen werden: die Messungen erstrecken sich nur über eine Größenordnung in einem moderaten Dichteregime und sind in ihrer Genauigkeit begrenzt. Weiterhin bezieht sich der größte veröffentlichte Augerkoeffizient $A \approx 10^{-16} \text{cm}^3/\text{ns}$ auf das $1s$ -Orthoexziton

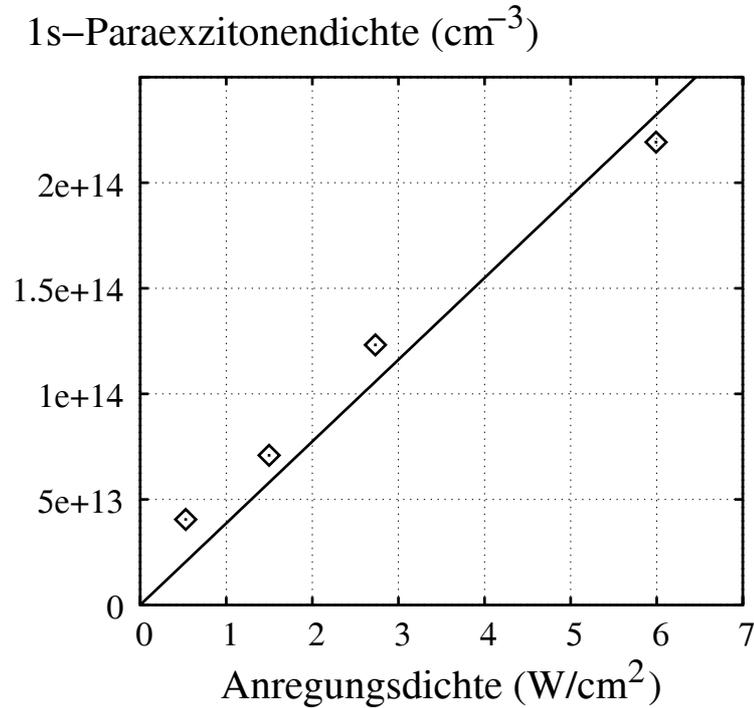


Abbildung 7.5: Nach Gleichung 6.19 bestimmte mittlere $1s$ -Paraexzitonendichte als Funktion der Anregungsdichte (Probe W1.1, $T = 30\text{K}$). Die durchgezogene Linie ist eine angepasste Ursprungsgerade, die man für vernachlässigbare Auger-Rekombination erwarten würde.

[50] und sogar die Autoren selbst räumen ein, dass der entsprechende Koeffizient für $1s$ -Paraexzitonen beträchtlich kleiner sein kann, was auch von theoretischer Seite bestätigt wird [83].

Auch *wenn* man von bestimmten Werten für die Auger-Koeffizienten für Ortho- und Paraexzitonen ausgeht ergibt sich ein weiteres Problem: in diesem Fall müsste man die Ratengleichungen (Gl.2.13, S.22) mit den zusätzlichen Auger-Termen für cw-Anregung lösen. Nun sind aber nach den Betrachtungen des letzten Abschnitts sowohl der Zusammenhang zwischen Generationsrate und Intensität², als auch die Lebensdauer des $1s$ -Paraexzitons mit einem Fehlerbalken von mehreren Größenordnungen behaftet. Eine solche Rechnung würde derart viele Annahmen erfordern, dass das Ergebnis nicht sehr aussagekräftig wäre. Aus diesem Grund kann hier nur eine Obergrenze des Auger-Koeffizienten abgeschätzt werden: mit einer Rechnung analog zum letzten Abschnitt lässt sich für $T = 30\text{K}$, basierend auf der Dichtezeichnung, eine Mindestlebensdauer von $\tau_{p,\min} \approx 0.9\mu\text{s}$ abschätzen wenn man von einer Exzitonbildungseffizienz $\sigma = 1$ ausgeht. Ein zusätzlicher Auger-Verlustterm der Art

²wegen der unbekanntten Bildungseffizienz

$-A \cdot n^2$ in der Ratengleichung des Paraexzitons würde die Lebensdauer effektiv auf die Größenordnung $\tau_A = 1/(A \cdot n)$ reduzieren [82]. Da nach Abbildung 7.5 die Auger-Rekombination noch nicht ins Gewicht fällt, folgt weiterhin $\tau_A \geq \tau_{p,\min}$. Eine Abschätzung mit $n = 10^{14}/\text{cm}^3$ und $\tau_A = 1\mu\text{s}$ ergibt also $A \leq 10^{-17}\text{cm}^3/\text{ns}$. Strapaziert man den Fehlerbalken über die Maßen und räumt ein, dass auch die Dichteeichung nur eine Genauigkeit von einer Größenordnung hat, wäre der große Wert aus [50] gerade noch mit der beobachteten Intensitätsabhängigkeit vereinbar, wenngleich unwahrscheinlich. Mit jeder Größenordnung, um die die Bildungseffizienz unter 1 liegt, erhöht sich die resultierende Lebensdauer τ_p um eine Größenordnung, womit sich die abgeschätzte Obergrenze für A wiederum um eine Größenordnung reduziert.

7.2.4 Induzierte Absorption als Funktion der Anregungswellenlänge

Die induzierte 1s-para \rightarrow 2p-para Absorption wurde in Analogie zur so genannten PLE-Spektroskopie³ auch in Abhängigkeit der Wellenlänge des anregenden Farbstofflasers untersucht. Um ein möglichst gutes Signal/Rausch-Verhältnis zu erzielen wurden auch diese Messungen bei einer Temperatur von 30K durchgeführt. Für diese Untersuchungen gab es zwei Hauptmotivationen: zum einen sollte mit einer weiteren unabhängigen Beobachtung die Interpretation des Signals gesichert werden. Aus diesem Grund wurde als Spektralbereich für die Anregung die phononenassistierte Absorptionskante des 1s-Orthoexzitons ausgewählt. Die Anregungsenergie wurde zunächst auf etwas mehr als zwei Γ_{12}^- LO-Phononenergien oberhalb des Orthoexzitons eingestellt und dann in Schritten von 2meV ins Rote verschoben. Das Signal der induzierten Absorption muss genau dann verschwinden, wenn die Absorption gegen Null geht (ca. bei 2.42meV). Mit dieser Methode kann insbesondere auch endgültig die Möglichkeit ausgeschlossen werden, dass es sich bei dem beobachteten Signal um ein Artefakt wie z.B. ein Pump-Probe-Signal der Kryostatenfenster handelt.

Neben diesem grundsätzlichen Charakter des beschriebenen Experiments gewährt es aber auch tiefere physikalische Einblicke: normiert man die Fläche der induzierten Absorption auf eine konstante absorbierte Photonenstromdichte, erhält man auch Aussagen über die Anregungsabhängigkeit der Bildungseffizienz. In Abbildung 7.6 sind die Ergebnisse der Messungen zusammengestellt. Die wichtigste Beobachtung ist zunächst diejenige, dass das Signal wie erwartet bei einer Anregungsenergie von 2.042eV komplett verschwindet. Im Rahmen dieser Arbeit wird das induzierte Absorptionssignal damit endgültig einem 1s-para \rightarrow 2p-para Übergang zugeordnet und im Folgenden nicht mehr in Frage gestellt.

³“Photoluminescence Excitation spectroscopy”

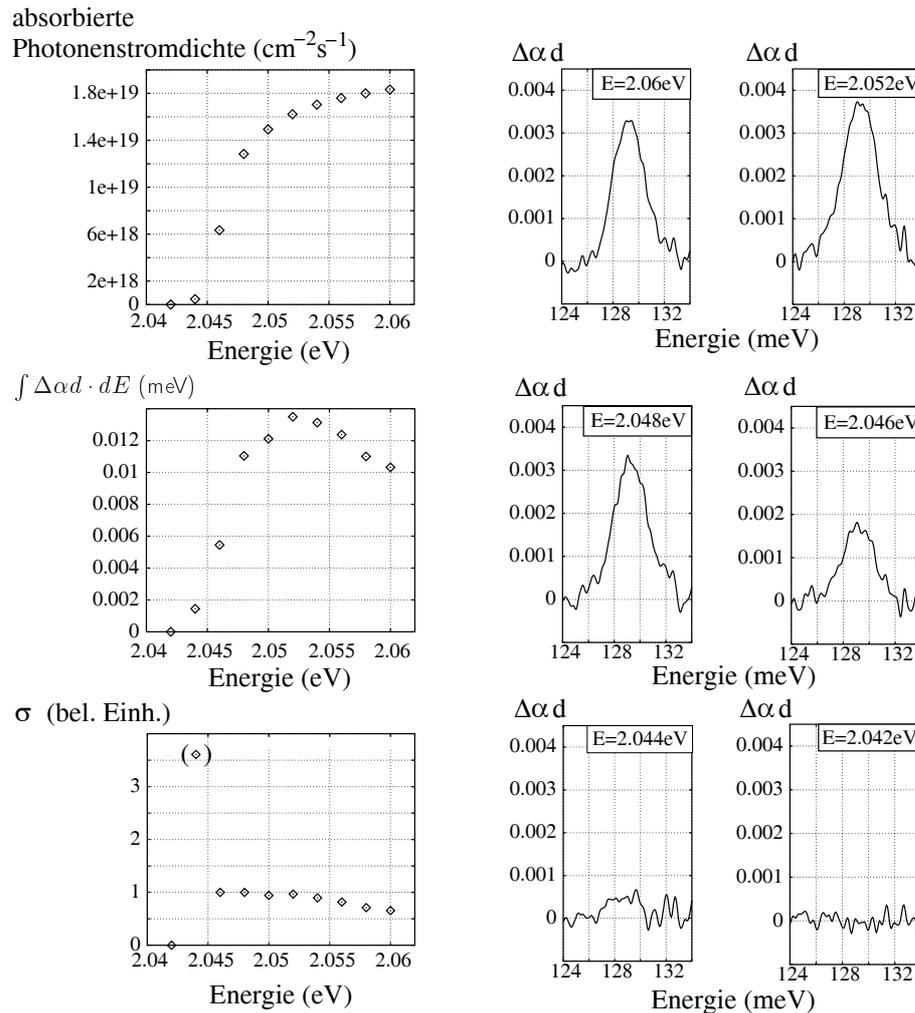


Abbildung 7.6: **Links:** *Oben:* Absorbierte Photonendichte als Funktion der Anregungsenergie. Bei $E = 2.06\text{eV}$ beträgt die zugehörige Anregungsdichte ca. $6\text{W}/\text{cm}^2$. *Mitte:* Fläche der induzierten optischen Dichte $\Delta\alpha d$ für die entsprechenden absorbierten Photonendichten. *Unten:* Quotient von $\int \Delta\alpha d \cdot dE$ und der absorbierten Photonendichte als Maß für die Anregungsabhängigkeit der Bildungseffizienz. Der Absolutwert von σ hat *keine* physikalische Bedeutung und wurde lediglich auf eine praktische Größe normiert. Der eingeklammerte Datenpunkt enthält als Quotient zweier stark fehlerbehafteter Werte einen sehr großen Fehlerbalken und wird deshalb nicht interpretiert. **Rechts:** Spektren der induzierten optischen Dichte $\Delta\alpha d$ für einige Anregungsenergien.

Wie der linken unteren Grafik in Abbildung 7.6 entnommen werden kann, stellt sich ferner heraus, dass die auf eine konstante Photonendichte normierte induzierte Absorption mit kleinerer Anregungsenergie zunächst kontinuierlich zunimmt und ab 2.052eV einen näherungsweise konstanten Wert erreicht. Aus den bereits in

Abschnitt 7.2.2 angeführten Gründen kann zwar kein Absolutwert der Bildungseffizienz bestimmt werden, die normierte induzierte Absorption gibt aber Aufschluss über relative Änderungen in Abhängigkeit von der Anregungsenergie. Auch wenn die relative Zunahme nur ca. 50% beträgt, handelt es sich doch um einen klaren Effekt. Bei näherer Betrachtung der Einzelspektren auf der rechten Seite von Abbildung 7.6 wird klar, dass der vom Signal/Rausch-Verhältnis bestimmte experimentelle Fehlerbalken weitaus kleiner ist.

Physikalisch sind für die beobachtete Zunahme des normierten Signals drei Interpretationen denkbar, zwischen denen auf Grund der vorliegenden Daten nicht eindeutig unterschieden werden kann: einerseits könnte dieser Verlauf gerade demjenigen der anregungsabhängigen Bildungseffizienz des 1s-Orthoexzitons entsprechen. Ist der Anteil der Orthoexzitonen, die ins 1s-Paraexziton konvertieren unabhängig von der gewählten Anregungsenergie, würde auch die resultierende Besetzung des 1s-Paraexzitons diese Abhängigkeit widerspiegeln. Umgekehrt ist aber auch denkbar, dass die Bildungseffizienz des 1s-Orthoexzitons im Bereich der phononenassistierten Absorptionskante konstant ist. In diesem Fall wären die Daten im Sinne einer anregungsabhängigen 1s-ortho \rightarrow 1s-para Konversion zu interpretieren, die mit abnehmender Überschussenergie der erzeugten 1s-Orthoexzitonen wahrscheinlicher wird. Bei den bisher veröffentlichten PLE-Messungen an Cu_2O wurde lediglich die Anregungsabhängigkeit der direkten Quadrupolrekombination des 1s-Orthoexzitons untersucht [84]. Da diese Daten aber nur Aufschluss über den Anteil der Orthoexzitonen bei $k \approx 0$ geben, können sie nicht für eine Klärung herangezogen werden. Schließlich könnte noch die laterale Diffusion der Exzitonen aus dem geprobten Anregungsgebiet von der Überschussenergie der Anregung abhängen und so die Zunahme der induzierten Absorption bei kleineren Überschussenergien erklären.

Auch mit resonanter Anregung des 1s-Orthoexzitons wurden einige Messungen durchgeführt, wobei sich aber ein experimentelles Problem ergab: zumindest bei Temperaturen unter ca. 50K gibt es noch keine nennenswerte Anti-Stokes Absorptionskante, weshalb der Farbstofflaser mit einer leicht gegen das Orthoexziton verstimmtener Energie die Probe praktisch ungehindert passieren kann. Bringt man den Laser nun spektral mit der Quadrupolresonanz des 1s-Orthoexzitons zur Deckung, tritt schlagartig das schon mehrfach angesprochene Erwärmungsproblem auf. Mit der Erwärmung der Probe verschiebt sich aber ebenfalls die Resonanzenergie des 1s-Orthoexzitons zu kleineren Energien, wodurch sich auch der energetische Überlapp zwischen Quadrupolresonanz und Farbstofflaser reduziert. Der Effekt konnte gut anhand des zeitlichen Verlaufs der Temperaturanzeige bei konstanter Kühlleistung nachvollzogen werden: nachdem der Laser in die Resonanz verschoben wurde, stieg die Temperatur zunächst an, durchlief ein Maximum und stabilisierte sich dann auf einem Wert zwischen der ursprünglichen Temperatur und dem Maximum. Auf Grund dieser optisch-thermischen Dynamik stellt es sich als äußerst schwierig heraus einen über die gesamte Messdauer konstanten und möglichst großen Überlapp

zwischen Laser und Quadrupolresonanz zu gewährleisten. Als beste Vorgehensweise erwies es sich dabei, den anregenden Laser von der Niederenergieseite aus in die Quadrupolresonanz zu verschieben. In diesem Fall würde eine weitere Rotverschiebung des $1s$ -Orthoexzitons zu einer noch größeren Probenerwärmung führen und es kann sich ein konstanter Überlapp einstellen bei dem das Emissionsmaximum des Lasers etwas unterhalb der Quadrupolresonanz liegt.

Zur tatsächlich absorbierten Anregungsleistung im Falle der resonanten Anregung können aus mehreren Gründen keine Angaben gemacht werden: die Intensität des durch die Probe transmittierten Laseranteils, war nach dem Auskoppeln aus dem Spektrometer zu schwach, um noch eine verlässliche Messung zu gewährleisten⁴. In [42] wurden mit hochauflösender Spektroskopie Linienbreiten der $1s$ -Ortho-Resonanz von $\leq 1\mu\text{eV}$ gefunden, allerdings bei sehr tiefen Temperaturen ($T = 1.4\text{K}$) und nur an speziell ausgewählten Kristallen. Mit steigender Temperatur verbreitert sich die Linie und die Halbwertsbreite beträgt bei $T = 30\text{K}$ laut [85] ca. $70\mu\text{eV}$. Vergleicht man dies mit der Halbwertsbreite des Farbstofflasers von ca. $200\mu\text{eV}$, würde man unter Einbeziehung von Reflexionsverlusten zunächst erwarten, dass bei $T = 30\text{K}$ maximal $1/4$ der Laserleistung tatsächlich absorbiert wird. Berücksichtigt man noch den zuvor beschriebenen Effekt der optisch-thermischen Bistabilität kann der absorbierte Anteil auch deutlich unter 10% liegen. Bezüglich der Linienbreite der $1s$ -Ortho-Resonanz stellt sich allerdings die Frage inwiefern die experimentellen Bedingungen aus [42] bzw. [85] mit den hier vorliegenden vergleichbar sind. Angesichts der Größe des untersuchten Probenbereichs (Durchmesser des Probespots: 2mm) ist zumindest denkbar, dass die Quadrupol-Resonanz inhomogen verbreitert ist.

Ein induziertes Absorptionsspektrum unter resonanter Anregung, sowie zum Vergleich zwei weitere bei Anregung im phononenassistierten Absorptionskontinuum bzw. über der Bandkante mit dem Verdi-Laser, sind in Abbildung 7.7 zu sehen. Zwar ist die absorbierte Intensität bei resonanter Anregung nicht bekannt, es sei aber darauf hingewiesen, dass die auf die Probe eingestrahlte Intensität bei beiden Messungen mit Farbstofflaseranregung identisch war. Weiterhin ist die Fläche der induzierten Absorption für resonante Anregung lediglich ca. 30% kleiner als bei der phononenassistierten Anregung. Dies ist zumindest ein Hinweis, dass die Bildungseffizienz σ im Falle der phononenassistierten Anregung noch deutlich unter 100% liegen könnte: wenn wirklich nur eine Größenordnung von 10% des Pumplasers bei resonanter Anregung absorbiert wird, das Signal der induzierten Absorption aber vergleichbar ist, wäre auch die Bildungseffizienz bei resonanter Anregung um ca. einen Faktor 10 größer. Da bei resonanter Anregung sicherlich die Annahme $\sigma \approx 1$ gerechtfertigt ist erhielte man für die Anregung im phononenassistierten Absorptionskontinuum Bildungseffizienzen der Größenordnung 0.1 . Für die in Abschnitt

⁴Dies liegt nicht nur an der Absorption der Probe, sondern auch an den Verlusten durch die hinteren Kryostatenfenster und eine weitere Plexiglasscheibe

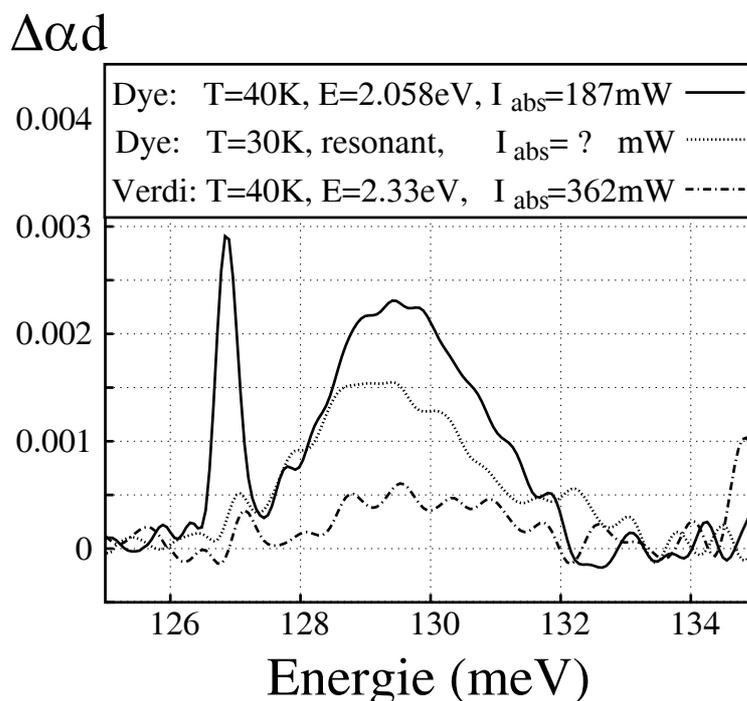


Abbildung 7.7: Vergleich der induzierten Absorption bei resonanter und phononenassistierter Anregung, sowie Anregung oberhalb der Bandkante (Probe F2). Bei resonanter Anregung konnte die absorbierte Laserintensität nicht bestimmt werden (siehe Text).

7.2.2 vorgenommene Abschätzung der Lebensdauer des $1s$ -Paraexzitons würde man unter diesen Voraussetzungen $\tau_p \approx 20\mu\text{s}$ erhalten.

Wie ein Vergleich der Spektren in Abbildung 7.7 für Verdi- und phononenassistierte Anregung zeigt, ist die Anregung oberhalb der Bandkante bereits deutlich weniger effizient. Berücksichtigt man die unterschiedlichen Intensitäten, sowie die verschiedenen Photonenenergien, ergibt sich aus den abgebildeten Daten ein Verhältnis $\sigma_{\text{Dye}}/\sigma_{\text{Verdi}} \approx 8.7$. Dieser Wert ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem entsprechenden in Kapitel 3 aus Messungen der Photolumineszenz bestimmten Effizienzverhältnis von ca. 6 für die Bildung von $1s$ -Orthoexzitonen. (vgl. Abb3.3, S.34).

In Abbildung 7.7 ist ebenfalls ein Beispiel für die bei manchen Proben und Messungen auftretenden, zusätzlichen schmalen Linien zu sehen, die bereits eingangs des Kapitels erwähnt wurden. Bei der hier verwendeten Probe tritt diese Struktur auf der Niederenergieseite des $1s\text{-para} \rightarrow 2p\text{-para}$ Übergangs auf, bei anderen Proben zum Teil auch bei niedrigeren Energien. Eine eindeutige Erklärung für dieses Phänomen kann im Rahmen dieser Arbeit nicht gegeben werden. Mögliche Erklärungen sind intraexzitonische Übergänge von störstellengebundenen Exzitonen, Übergänge zwischen verschiedenen Störstellenniveaus, aber auch messtechnische Ar-

tefakte. Definitiv ausgeschlossen werden kann aber eine Interpretation im Sinne eines Bose-Kondensats, da die Exzitonendichte noch um 4 Größenordnungen unter der notwendigen kritischen Dichte [86] liegt. Falls derartige schmale Linien in den Spektren auftraten, variierte zudem die energetische Position auf einer Skala von ca. $\pm 10\text{meV}$. Im Gegensatz hierzu konnte aber das eigentliche im Rahmen dieses Kapitels diskutierte Signal konsistent an verschiedenen Proben und Probenstellen reproduzierbar gefunden werden.

7.2.5 Temperaturabhängigkeit der induzierten Absorption

Zum Abschluss dieses Kapitels soll nun die Temperaturabhängigkeit des beobachteten 1s-para→2p-para Übergangs diskutiert werden. Zunächst wird die Linienform der induzierten Absorption als Funktion der Temperatur analysiert werden: es stellt sich heraus, dass vor allem bei höheren Temperaturen größere Abweichungen von der in Abschnitt 6.3 theoretisch hergeleiteten Linienform auftreten. Diese Abweichungen können sowohl messtechnische als auch physikalische Ursachen haben und werden vor diesem Hintergrund diskutiert.

Schließlich wird aus den experimentellen Daten noch die temperaturabhängige Besetzung des 1s-Paraexzitons extrahiert, die sehr gut mit den theoretischen Erwartungen in Einklang steht.

Temperaturabhängige Linienform

Den Betrachtungen in Abschnitt 6.3 zufolge sollte die Linienform der induzierten Absorption in Boltzmannnäherung mit steigender Temperatur vor allem auf der Hochenergieseite breiter werden, woraus eine zunehmende Asymmetrie resultieren würde. Der Grad der erwarteten Asymmetrie hängt dabei nicht nur von der Temperatur ab, sondern auch davon wie stark sich die effektive Masse des 1s-Paraexzitons von derjenigen des 2p-Paraexzitons unterscheidet (vgl. Gl.6.25, S.81). Ist die 1s-Exzitonendichte bereits so hoch, dass die Boltzmannnäherung nicht mehr gültig ist und stattdessen eine Bose-Verteilung verwendet werden muss, so hat auch das chemische Potential μ einen erheblichen Einfluss: je mehr sich das chemische Potential dem Grenzfall $\mu = 0$ nähert, desto schmaler wird die Linienform der induzierten Absorption und desto weniger ausgeprägt ist die Asymmetrie auf der Hochenergieseite (vgl. Gl.6.26, S.81). Einen zusätzlichen Einfluss auf die Breite des Übergangs, nicht aber auf dessen Asymmetrie, hat zudem die homogene Verbreiterung des 2p-Paraexzitons (vgl. Gl.6.27, S.82 und Abb.6.4, S.83).

Tatsächlich tritt die angesprochene Asymmetrie zumindest nicht im erwarteten Maße zutage, worauf im Folgenden näher eingegangen wird. Bevor mögliche physikali-

sche Ursachen dieser Diskrepanz diskutiert werden, sei aber darauf hingewiesen, dass hierfür auch messtechnische Gründe in Frage kommen: neben der Tatsache, dass die beobachtete Transmissionsänderung mit einer Größenordnung von 10^{-3} ohnehin sehr klein ist, ergibt sich eine weitere experimentelle Unsicherheit. Wie ein Blick auf Abbildung 7.1 (S.89) zeigt, liegt der 1s-para \rightarrow 2p-para Übergang nur knapp unterhalb der Detektionslücke, die auf Grund der MIR-Absorptionsbande 2 bei ca. 142meV entsteht. Mit steigender Temperatur verschiebt sich nun einerseits die induzierte Absorption zu etwas höheren Energien, gleichzeitig schiebt aber Bande 2 und damit auch die Detektionslücke etwas ins Rote. Insbesondere bei höheren Temperaturen (ab ca. 50K) kann dies zur Folge haben, dass die Hochenergieseite des 1s-para \rightarrow 2p-para Übergangs “verzerrt”, sowie die energetische Breite des Übergangs reduziert bzw. unterschätzt werden.

Die in Abschnitt 6.3 hergeleitete theoretische Linienform hängt von vielen Parametern ab, die zum Teil auch nicht völlig unabhängig voneinander sind. Um die gemessene Linienform numerisch anpassen zu können, muss deshalb der Parameterraum auf einen physikalisch sinnvollen Bereich eingegrenzt werden, der im Folgenden motiviert wird. Auf Grund der abgeschätzten Exzitonendichten der Größenordnung $\leq 10^{14}/\text{cm}^3$ wird zunächst davon ausgegangen, dass zur Beschreibung der 1s-Paraexzitononen noch die Boltzmannnäherung gerechtfertigt ist. Weiterhin gibt es keinen physikalisch einsichtigen Grund warum die temperaturabhängige Phasenrelaxationszeit des 2p-Paraexzitons nennenswert von derjenigen der 2p-Ortho-Zustände abweichen sollte. Aus diesem Grund wurde bei der numerischen Faltung für die “homogene Linienbreite”⁵ eine maximale Abweichung von $\pm 10\%$ von der entsprechenden Linienbreite des 2p-Orthoexzitons in Kauf genommen (vgl. Abb.2.5, S.14). Insbesondere bei höheren Temperaturen stellt sich heraus, dass die gemessenen Linienbreiten kleiner sind als von theoretischer Seite erwartet. Außer den bereits erläuterten messtechnischen Gründen kämen hierfür Gleichung 6.25 (S.81) zufolge zwei weitere Ursachen in Frage:

1. Die 1s-Paraexzitononen sind zwar Boltzmann-verteilt, allerdings mit einer effektiven Temperatur, die deutlich unter der Gittertemperatur liegt.
2. Der Quotient der effektiven Massen $m_{1s,para}/m_{2p,para}$ ist kleiner als es die bisher veröffentlichten Werte nahe legen.

Die erste Möglichkeit wird aus physikalischen Gründen ausgeschlossen: aus der Linienform der phononenassistierten Photolumineszenz ergibt sich, dass die 1s-Orthoexzitononen in sehr guter Näherung einer Boltzmann-Verteilung mit $T \approx T_{\text{Gitter}}$ folgen.

⁵Die Anführungszeichen weisen darauf hin, dass das 2p-Paraexziton optisch inaktiv ist, weshalb der Begriff homogene Linienbreite nicht wörtlich zu nehmen ist

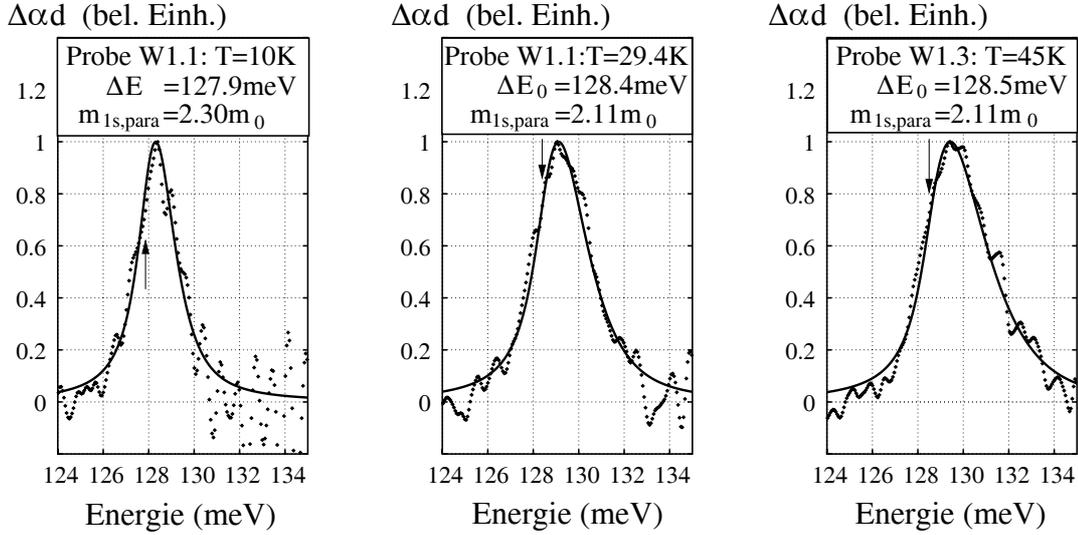


Abbildung 7.8: Linienformanpassung der induzierten Absorption mittels numerischer Faltung (Gl.6.27) der theoretischen Linienform in Boltzmannnäherung (Gl. 6.25) mit der homogenen Verbreiterung des $2p$ -Paraexzitons. Für die temperaturabhängige homogene Verbreiterung des $2p$ -Paraexzitons wurden näherungsweise die gleichen Werte wie für das $2p$ -Orthoexziton angenommen (vgl. Abb.2.5, S.14). Die Pfeile markieren die aus der Anpassung gewonnenen Übergangsenergien ΔE_0 . Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die induzierten Absorptionsspektren auf eins normiert.

Das $1s$ -Paraexziton wird wiederum über die Downkonversion aus dieser thermalisierten $1s$ -Ortho-Population bevölkert. Da dieser Prozess laut [46] über die Emission eines akustischen Phonons abläuft, erscheint es unrealistisch, dass dabei eine Verteilung von $1s$ -Paraexzitonen mit kleinerem Quasiimpuls entsteht. Weiterhin spricht auch die lange Lebensdauer des $1s$ -Paraexzitons eindeutig gegen eine Verteilungstemperatur unterhalb der Gittertemperatur: selbst wenn die Lebensdauer nur 10ns betrüge, läge sie damit immer noch um mindestens zwei Größenordnungen über den in [41] bestimmten Thermalisierungszeiten des $1s$ -Orthoexzitons. Weil die Thermalisierung über Phononenstreuung vonstatten geht, ist davon auszugehen, dass die Thermalisierungszeiten des $1s$ -Paraexzitons vergleichbar sind. Weiterhin kann wegen der Sensitivität der beschriebenen Temperatureichung *mit* Laseranregung auch eine nennenswerte Temperaturdifferenz zwischen Pump- und Probe-Messung ausgeschlossen werden. Deshalb wurde die Temperatur auf den bei der Probemessung bestimmten Wert festgelegt und nicht als Anpassungsparameter verwendet.

Die effektive Masse des $2p$ -Paraexzitons, das ein reines Wannier-Exziton ist, sollte sich in guter Näherung aus der Summe der effektiven Massen von Elektron und Loch zu $m_{2p,para} \approx 1.68m_0$ ergeben [33] und wird deshalb ebenfalls nicht als Anpassungsparameter verwendet. Anders stellt sich die Situation bei der effektiven

Masse des 1s-Paraexzitons dar: sie wurde experimentell noch nicht bestimmt und man ging bisher lediglich davon aus, dass sie mit derjenigen des 1s-Orthoexzitons ($m_{1s,\text{ortho}} \approx 2.7m_0$ [39]) übereinstimmt. Nach dieser Argumentation erscheint es am nahe liegendsten die effektive Masse des 1s-Paraexzitons als Anpassungsparameter zu verwenden, wodurch kleinere Linienbreiten und eine weniger ausgeprägte Asymmetrie durch einen ebenfalls kleineren Wert von $m_{1s,\text{para}}$ interpretiert werden.

In Abbildung 7.8 sind für den Temperaturbereich zwischen 10K und 45K Linienformanpassungen zu sehen, die unter den erläuterten Annahmen durchgeführt wurden. Die Daten lassen sich zwar gut reproduzieren, allerdings nur unter der Verwendung einer deutlich kleineren effektiven Masse von $m_{1s,\text{para}} \approx (2.2 \pm 0.1)m_0$. Weiterhin ergibt sich bereits in diesem Temperaturbereich die leichte Tendenz, dass mit steigender Temperatur eine zunehmend kleinere effektive Masse des 1s-Paraexzitons benötigt wird, um die Anpassung durchführen zu können. Eine gute Grundlage um dieses Verhalten näher zu beleuchten, bietet der Vergleich der experimentell ermittelten Halbwertsbreiten mit den theoretischen Halbwertsbreiten, die sich für unterschiedliche Werte der effektiven Masse des 1s-Paraexzitons ergeben würden. Ein solcher Vergleich ist unter der Annahme einer Boltzmannverteilung auf der linken Seite von Abbildung 7.9 dargestellt. Obwohl für die homogene Verbreiterung des 2p-Paraexzitons die gleiche temperaturabhängige Zunahme wie für das 2p-Orthoexziton angenommen wurde, nimmt die theoretische Halbwertsbreite der induzierten Absorption näherungsweise linear mit der Temperatur zu. Dieses Verhalten mag auf den ersten Blick überraschend erscheinen, erklärt sich aber dadurch, dass der Einfluss der breiter werdenden Boltzmannverteilung gegenüber der leichten Zunahme der homogenen Linienbreite des 2p-Paraexzitons dominant ist. Um dies zu verdeutlichen wurde für jede der angegebenen effektiven Massen auch die theoretische Halbwertsbreite dargestellt, die man unter Vernachlässigung der homogenen Verbreiterung des 2p-Paraexzitons erhielte (gestrichelte Kurven in Abb.7.9). Die entsprechende Kurve für den Literaturwert des 1s-Orthoexzitons ($2.7m_0$) enthält eine weitere wichtige Information: selbst *wenn* die homogene Verbreiterung des 2p-Paraexzitons aus schwer nachvollziehbaren Gründen vernachlässigbar wäre, könnten die gemessenen Halbwertsbreiten der induzierten Absorption für $T > 40\text{K}$ dennoch nicht mehr unter der Annahme $m_{1s,\text{para}} = m_{1s,\text{ortho}}$ erklärt werden.

Auch wenn die ermittelten Exzitonendichten eindeutig dagegen sprechen, wurde ebenfalls überprüft, welche Werte für das chemische Potential μ angenommen werden müssten um die gefundenen Halbwertsbreiten unter Annahme einer Bose-Verteilung (Gl.6.26) zu reproduzieren. Aus dem chemischen Potential lässt sich wiederum in eindeutiger Weise die zugehörige Exzitonendichte bestimmen, die sich aus dem Integral über das Produkt von Zustandsdichte und Bose-Verteilung ergibt [32]:

$$n_{1s,\text{para}} = \int_0^\infty \frac{1}{2\pi^2} (2m_{1s,\text{para}}/\hbar^2)^{3/2} \sqrt{E} \frac{1}{\exp[\frac{E-\mu}{k_B T}] - 1} \cdot dE \quad (7.5)$$

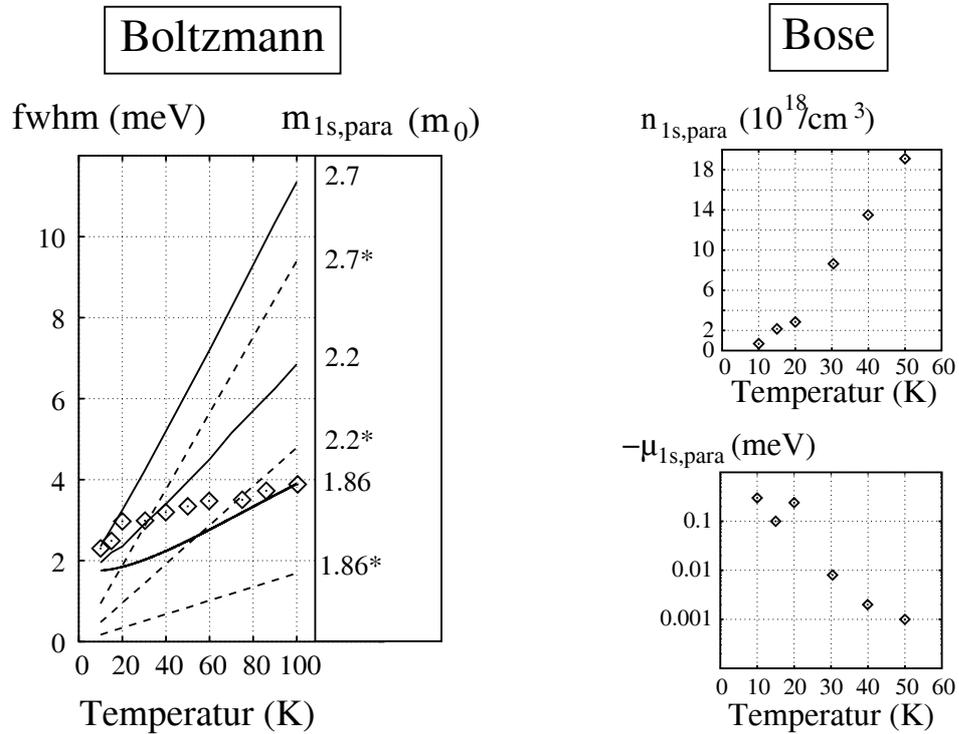


Abbildung 7.9: Links: Vergleich der experimentell ermittelten Halbwertsbreite der induzierten Absorption (einzelne Datenpunkte, Probe W1.1) mit den theoretisch erwarteten Halbwertsbreiten in Boltzmannnäherung für unterschiedliche Werte der effektiven Masse des $1s$ -Paraexzitons. Die gestrichelten Kurven bei denen der entsprechende Wert für $m_{1s,para}$ mit einem Stern versehen ist, wurden unter Vernachlässigung der homogenen Verbreiterung des $2p$ -Paraexzitons bestimmt. Die durchgezogenen Linien ergeben sich nach einer Faltung mit der entsprechenden Lorentz-Kurve, deren Breite der temperaturabhängigen homogenen Linienbreite des $2p$ -Orthoexzitons entspricht. **Rechts:** *Unten:* Das chemische Potential $\mu(T)$ das notwendig wäre um die beobachteten Linienbreiten mit einer Bose-Verteilung zu erklären. Um eine logarithmische Auftragung zu ermöglichen wurde μ mit -1 multipliziert. *Oben:* Die Exzitonendichte, die sich über Gleichung 7.5 aus den ermittelten Werten von $\mu(T)$ ergibt.

Auf der rechten Seite von Abbildung 7.9 sind sowohl das chemische Potential als auch die numerisch berechnete Exzitonendichte abgebildet, die notwendig wären um die experimentell ermittelten Halbwertsbreiten durch eine Bose-Verteilung zu erklären. Auch hier wurde die temperaturabhängige homogene Verbreiterung des $2p$ -Orthoexzitons sowie eine effektive Masse von $2.7m_0$ verwendet. Es stellt sich heraus, dass eine solche Interpretation in jedem Fall ausgeschlossen werden kann: zum einen ergeben sich enorm hohe Exzitonendichten der Größenordnung $10^{19}/\text{cm}^3$, die unter den vorliegenden Anregungsbedingungen unrealistisch sind. Noch schwe-

rer wiegt aber das “unphysikalische” Verhalten, dass sich das chemische Potential mit steigender Temperatur mehr und mehr dem 1s-Paraexziton annähern würde und demnach auch die zugehörige Exzitonendichte ansteige: dies steht in völligem Widerspruch zur tatsächlich gefundenen temperaturabhängigen Besetzung des 1s-Paraexzitons (vgl. nächster Abschnitt).

Nachdem ein Hochdichteeffekt ausgeschlossen werden kann, kommen außer den angesprochenen experimentellen Unsicherheiten auch zwei physikalische Ursachen für die gefundene Temperaturabhängigkeit der Linienbreite in Frage: die auf der linken Seite von Abbildung 7.9 zusammengestellten Daten könnten ein Indiz für eine Nichtparabolizität der Dispersion des 1s-Paraexzitons sein. Die Tatsache, dass mit steigender Temperatur, also zunehmendem Quasiimpuls k , eine immer kleinere effektive Masse benötigt wird, würde dann implizieren, dass $E_{1s,para}(k)$ mit wachsendem k stärker als nur mit k^2 zunimmt. Stellt man sich den Grenzfall vor, in dem für große k die Dispersion des 1s-Paraexzitons parallel zur 2p-Para-Dispersion verlief, würde die Halbwertsbreite der induzierten Absorption ab einer entsprechenden Temperatur überhaupt nicht mehr zunehmen⁶.

Eine zweite mögliche Erklärung ist, dass die Annahme eines k -unabhängigen Dipolmatrixelements bei der Herleitung der theoretischen Linienform in Abschnitt 6.3 nicht gerechtfertigt war. Wenn die Symmetrie des 1s-Para-Zustands sich auch in der Nähe des Γ -Punkts mit zunehmendem k bereits merklich ändert, kann dies auch einen entsprechenden Einfluss auf das 1s-para \rightarrow 2p-para Dipolmatrixelement haben. Die gefundene Temperaturabhängigkeit der Linienbreite der induzierten Absorption würde in diesem Fall dahin gehend interpretiert werden, dass das Dipolmatrixelement mit zunehmendem k deutlich kleiner wird.

Die temperaturabhängige Übergangsenergie des 1s-para \rightarrow 2p-para Übergangs ΔE_0 bei $k = 0$ ist in Abbildung 7.10 aufgetragen. Bis zu einer Temperatur von $T = 45\text{K}$ wurden die abgebildeten Werte aus Linienformanpassungen bestimmt, bei höheren Temperaturen war dies wegen des zunehmend schlechteren Signal/Rausch-Verhältnisses sowie der Unsicherheit in der effektiven Masse nicht mehr mit ausreichender Präzision möglich. Unter der Annahme, dass die Differenz $E_{\max} - \Delta E_0$ zwischen der Position des Maximums der induzierten Absorption und der tatsächlichen Übergangsenergie näherungsweise konstant bleibt, wurde deshalb wie folgt vorgegangen: die Übergangsenergien wurden für höhere Temperaturen aus der Position des Maximums durch Subtraktion des bei $T = 45\text{K}$ ermittelten Werts für $E_{\max} - \Delta E_0$ bestimmt. Auch wenn die Genauigkeit dieser Methode begrenzt ist, sollte sie doch näherungsweise die Temperaturabhängigkeit der 1s-para \rightarrow 2p-para Übergangsenergie widerspiegeln. Vergleicht man die Daten aus Abbildung 7.10 mit der Temperaturabhängigkeit der nominellen 1s-ortho \rightarrow 2p-ortho Übergangsenergie (Abb.2.8, S.20), ergibt sich in beiden Fällen bei $T = 100\text{K}$ eine um etwa 1.5meV

⁶Abgesehen vom Effekt der zunehmenden homogenen Linienbreite des 2p-Paraexzitons

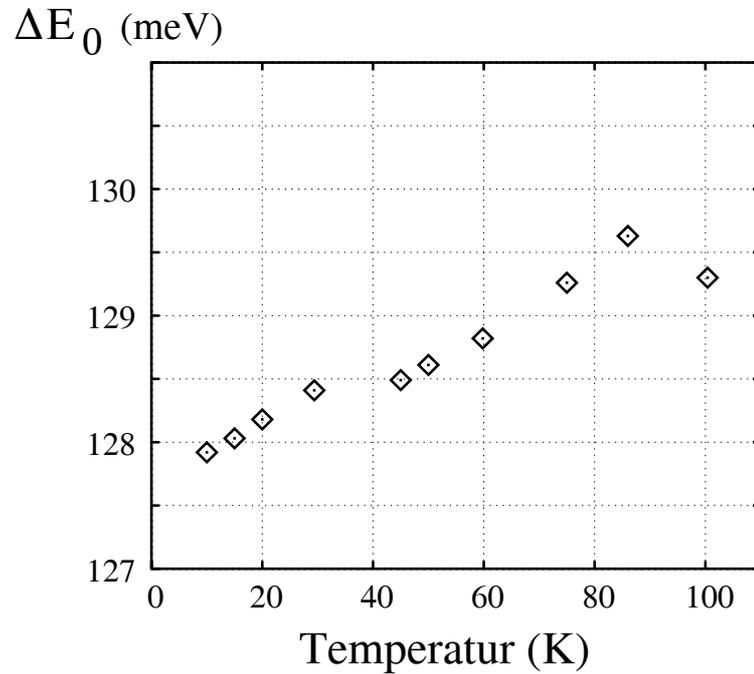


Abbildung 7.10: Aus den Spektren der induzierten Absorption extrahierte temperaturabhängige Übergangsenergie des $1s\text{-para} \rightarrow 2p\text{-para}$ Übergangs bei $k = 0$. Bis zu einer Temperatur von $T = 45\text{K}$ wurden die Übergangsenergien aus Linienformanpassungen gewonnen, bei höheren Temperaturen erfolgte die Bestimmung indirekt über die Position des Maximums der induzierten Absorption (siehe Text).

höhere Übergangsenergie als für $T = 10\text{K}$. Da in der Literatur von keiner Temperaturabhängigkeit der Aufspaltung zwischen $1s$ -Ortho- und $1s$ -Paraexziton berichtet wird, entspricht dies genau dem erwarteten Verhalten.

Bezüglich einer eventuellen Feinstruktur durch Austauschwechselwirkung im $2p$ -Niveau kann keine eindeutige Aussage getroffen werden. Bei $T = 10\text{K}$ liefert die Linienformanpassung eine Übergangsenergie von ca. 127.9meV (vgl. Abb.7.8 (links), S.107) während die nominelle Übergangsenergie 127.6meV beträgt (vgl. Tab.6.1, S.68). Allerdings ist fraglich ob die Linienformanpassung eine ausreichend genaue Übergangsenergie liefert um diese geringe Differenz als Feinstruktur zu interpretieren. *Wenn* eine solche Aufspaltung existiert, kann sie nur wenige $100\mu\text{eV}$ betragen und das $2p$ -Para-Niveau läge tendenziell eher über dem $2p$ -Ortho-Niveau.

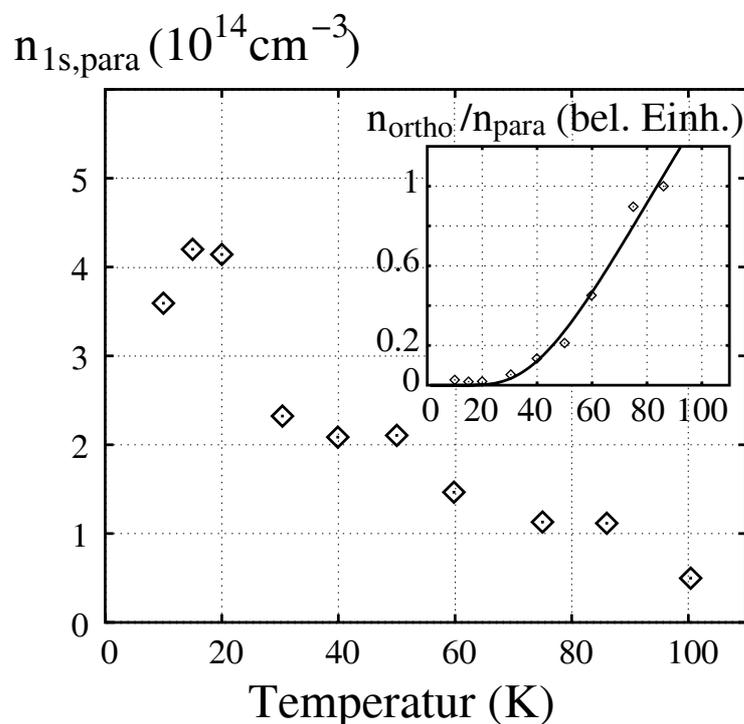


Abbildung 7.11: 1s-Paraexzitonendichte normiert auf eine absorbierte Photonenstromdichte von ca. $1.82 \cdot 10^{19} / (\text{cm}^2 \text{s})$ (Probe W1.1, Farbstofflaseranregung). **Inset:** Der temperaturabhängige Verlauf des Besetzungsverhältnisses n_{ortho}/n_{para} , der sich unter Verwendung der Quanteneffizienz der phononenassistierten Photolumineszenz des 1s-Orthoexzitons ergibt. Da über die absolute Dichte der 1s-Orthoexzitonen keine Daten vorliegen, wurde das Verhältnis n_{ortho}/n_{para} bei hohen Temperaturen auf 1 normiert. Die durchgezogene Kurve zeigt eine Anpassung der Daten im Temperaturbereich von 30-90K über $n_{ortho}/n_{para} \propto e^{-\Delta E/(k_B T)}$ mit einer Aktivierungsenergie $\Delta E \approx 13.9 \text{ meV}$.

Temperaturabhängige Besetzung des 1s-Paraexzitons

Bereits in Abschnitt 7.2.2 wurde die temperaturabhängige Intensität der induzierten Absorption qualitativ verwendet um das beobachtete Signal als 1s-para \rightarrow 2p-para Übergang zu identifizieren. Zum Abschluss dieser Arbeit soll die temperaturabhängige Besetzung des 1s-Paraexzitons nun auch noch quantitativ nachgeliefert werden. In Abbildung 7.11 ist für eine konstante absorbierte Photonenstromdichte die Fläche der induzierten Absorption dargestellt, die über die bereits mehrfach verwendete Dichte-Eichung in die entsprechende Exzitonendichte umgerechnet wurde. Die daraus hervorgehende temperaturabhängige Besetzung des 1s-Paraexzitons stimmt hervorragend mit den theoretischen Erwartungen überein: man erhält einen komplementären Verlauf zur temperaturabhängigen Besetzung des 1s-Orthoexzitons

(vgl. Abb.3.1, S.30), wie man es für das gekoppelte Zwei-Niveausystem der beiden 1s-Spezies auch vermutet hätte.

Insbesondere sei darauf hingewiesen, dass die 1s-Para-Population in etwa bei der Temperatur ein Maximum durchläuft, bei der die entsprechende 1s-Ortho-Population gerade minimal ist. Zwar sind die abgebildeten Daten vor allem für höhere Temperaturen in ihrer Genauigkeit begrenzt, im Bereich von 10-20K sollte das Signal der induzierten Absorption aber noch ausreichend stark sein um das Maximum bei ca. 15K auch physikalisch als solches zu interpretieren. Unter Verwendung dieser Daten kann nun auch nochmals der Frage nachgegangen werden ob sich ein thermisches Gleichgewicht zwischen 1s-Ortho- und 1s-Paraexzitonen ausbildet. In Abschnitt 3.1 wurde diese Möglichkeit bereits diskutiert und gezeigt, dass für diesen Fall ab einer Temperatur von ca. 30K das Verhältnis von 1s-Ortho- und 1s-Parapopulation wie $e^{-\Delta E/k_B T}$ von der Temperatur abhängen sollte, wobei ΔE die Aufspaltung zwischen 1s-Para- und 1s-Ortho-Niveau ist. Um dies zu überprüfen wurde die Quanteneffizienz der phononenassistierten Photolumineszenz des 1s-Orthoexzitons herangezogen, die ja gerade proportional zur Besetzung des 1s-Orthoexzitons ist.

Bildet man für die Temperaturen bei denen aus beiden Messungen Daten vorliegen den Quotienten, ergeben sich die Datenpunkte, die im Inset von Abbildung 7.11 dargestellt sind. Natürlich erhält man nicht das absolute Verhältnis $n_{\text{ortho}}/n_{\text{para}}$ der Besetzungen, da die entsprechenden Dichten für das 1s-Orthoexziton über die Quanteneffizienzmessungen nicht direkt zugänglich sind. Um über eine Anpassung eine Aktivierungsenergie zu bestimmen, ist aber ohnehin ein Datensatz ausreichend, der proportional zu diesem Verhältnis ist: die Daten im Inset von Abbildung 7.11 wurden lediglich phänomenologisch bei hohen Temperaturen auf Eins normiert *ohne*, dass dies dem tatsächlichen Besetzungsverhältnis entsprechen müsste. Die ebenfalls abgebildete Anpassung (durchgezogene Linie im Inset) ergibt eine Aktivierungsenergie $\Delta E \approx 13.9\text{meV}$ und liegt damit um etwa 15% über dem Wert von 12meV den man für ein thermisches Gleichgewicht erwartet hätte. Da die verwendeten Daten aber von zwei unterschiedlichen Proben stammen, spricht diese geringe Abweichung eher für die Ausbildung eines thermischen Gleichgewichts zwischen 1s-Ortho- und 1s-Paraexzitonen als dagegen.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt eindeutig in der theoretischen und experimentellen Untersuchung der intraexzitonischen $1s \rightarrow np$ Übergänge im direkten Halbleiter Cu_2O . Zunächst wurden die grundlegenden Eigenschaften von Cu_2O rekapituliert und aus den linearen optischen Eigenschaften bereits Daten gewonnen, die für die spätere Betrachtung der intraexzitonischen Übergänge von Belang waren. Auch die Untersuchungen der Photolumineszenz und die daraus abgeleiteten Aussagen zur Bildungseffizienz der $1s$ -Exzitonen zielten darauf ab, möglichst geeignete Anregungsbedingungen für das Anregungs-Abfrage-Experiment zu finden. In diesem Zusammenhang stellte sich unter anderem heraus, dass bereits bei der Anregung knapp oberhalb der Bandkante die Exzitonenbildungseffizienz um ca. eine Größenordnung kleiner ist als bei der Anregung im phononenassistierten Absorptionskontinuum des $1s$ -Orthoexzitons.

Bei der Beschreibung der experimentellen Methoden wurde ebenfalls ein Hauptaugenmerk auf das Anregungs-Abfrage-Experiment und die damit verbundenen Schwierigkeiten gelegt. Zwei experimentelle Maßnahmen können als "Schlüssel zum Erfolg" bezeichnet werden, wodurch die Messung der intraexzitonischen Übergänge schließlich möglich wurde: 1) der optische Aufbau des Experiments wurde grundlegend neu entworfen, sodass ein Signal/Rausch-Verhältnis erreicht werden konnte, mit dem auch Transmissionsänderungen der Größenordnung 10^{-3} eindeutig nachweisbar sind. 2) Um die Wärmeentwicklung durch den anregenden Laser zu kompensieren wurde gemeinsam mit dem Techniker der Arbeitsgruppe ein neues Kryostatensystem entworfen bei dem die Probe direkt und effizient vom Heliumstrom gekühlt wird.

Bei der Charakterisierung der Proben im Bereich der nominellen intraexzitonischen $1s \rightarrow np$ Übergangsenergien (ca. 110-160 meV) zeigte sich, dass Cu_2O gerade in diesem Spektralbereich mehrere zum Teil recht starke Absorptionsstrukturen aufweist. Da die entsprechenden Energien bereits deutlich über dem Bereich der fundamentalen

Gitterschwingungen liegen, wurden die Absorptionsbanden als Bi- bzw. Multiphononstrukturen interpretiert. Zumindest bei einigen der Banden konnten Kombinationen von Fundamentalmoden gefunden werden, die diese Interpretation stützen. Extrinsische Ursachen können nahezu ausgeschlossen werden, da die Strukturen an einer Vielzahl von Proben unterschiedlicher Herkunft beobachtet wurden. Eine Erklärung durch z.B. an Fehlstellen lokalisierte Phononmoden ist hingegen möglich, kann aber ohne zusätzliche Informationen nicht überprüft werden.

In einem umfangreichen Kapitel dieser Arbeit wurden theoretische Vorhersagen zu den intraexzitonischen Übergängen erarbeitet, die zur Interpretation und Auswertung der Ergebnisse des Anregungs-Abfrage-Experiments notwendig waren. Eine nähere Betrachtung der Auswahlregeln zeigte, dass die intraexzitonischen $1s \rightarrow np$ Übergänge quantenmechanisch analog zu den aus der Atomphysik bekannten Übergängen der Lyman-Serie aufgefasst werden können. Folgerichtig wurde die Dichteeichung der induzierten Absorption in enger Anlehnung an die Atomphysik durchgeführt.

Die $1s \rightarrow np$ Dipolmatrixelemente der Exzitonen wurden aus denjenigen des Wasserstoffatoms abgeleitet, wobei mehrere Besonderheiten berücksichtigt werden mussten. Das $1s$ -Exziton, das kein reines Wannier-Exziton mehr ist, fällt aus der wasserstoffähnlichen Serie der np -Exzitonen in mehrfacher Hinsicht heraus: keinen Einfluss auf die Berechnung der $1s \rightarrow np$ Dipolmatrixelemente hat dabei die Tatsache, dass sowohl die effektive Masse als auch die Rydberg-Energie für den $1s$ -Zustand deutlich größer sind als für die np -Zustände. Berücksichtigt werden muss hingegen, dass der Bohrradius a , der in den wasserstoffähnlichen Envelope-Funktionen auftritt, für den $1s$ -Zustand beträchtlich kleiner ist als für die np -Zustände: $a_{1s} \approx 0.53\text{nm}$, $a_{np} \approx 1.1\text{nm}$. Dadurch ergibt sich ein deutlich geringerer räumlicher Überlapp zwischen $1s$ und np -Wellenfunktionen, wodurch auch die Dipolmatrixelemente dementsprechend kleiner werden. Weiterhin wurden die so erhaltenen Dipolmatrixelemente unter Berücksichtigung der verschiedenen Entartungen auf $1s\text{-para} \rightarrow np\text{-para}$ und $1s\text{-ortho} \rightarrow np\text{-ortho}$ Übergänge aufgeteilt. Die derart modifizierten Dipolmatrixelemente gingen schließlich quadratisch in die Oszillatorstärke ein, die im Rahmen eines Lorentz-Oszillatormodells verwendet wurde, um den gesuchten Zusammenhang zwischen spektral integrierter Fläche der induzierten Absorption und der $1s$ -Exzitonendichte zu erhalten.

Zum Abschluss der theoretischen Betrachtungen wurde ausgehend von Fermis "goldener Regel" die theoretische Linienform der induzierten $1s \rightarrow np$ Absorption hergeleitet. Hier ergibt sich im Falle von Cu_2O eine weitere Besonderheit: weil die effektive Masse des $1s$ -Exzitons größer ist als diejenige der np -Zustände, gewährt die Linienform der induzierten Absorption einen direkten Einblick in die energetische Verteilung der $1s$ -Exzitonen. Wäre dies nicht der Fall, erhielte man lediglich eine Lorentz-förmige Absorptionsstruktur, die von der homogenen Linienbreite des entsprechenden np -Exzitons dominiert wird, da die Verbreiterung des $1s$ -Exzitons

vernachlässigbar ist.

Die theoretische Linienform in Boltzmannnäherung, die mit zunehmender Temperatur eine Asymmetrie zur Hochenergieseite hin aufweist, hängt neben der Temperatur auch entscheidend vom Verhältnis der effektiven Massen m_{1s}/m_{np} von Anfangs- und Endzustand ab. Im Hochdichtefall ergibt sich durch die Verwendung einer Bose-Verteilung eine weitere starke Abhängigkeit vom chemischen Potential μ : je mehr sich μ dem 1s-Exziton nähert ($\mu \rightarrow 0$), desto schmaler wird die erhaltene Linienform und desto weniger ausgeprägt ist die erhaltene Asymmetrie.

Im Anregungs-Abfrage-Experiment wurde schließlich ein Signal gefunden, das in eindeutiger Weise einem 1s-para \rightarrow 2p-para Übergang zugeordnet werden kann. Die wichtigsten Beobachtungen, die diese Schlussfolgerung rechtfertigen sind die Folgenden:

- Die Übergangsenergie stimmt in sehr guter Näherung mit dem nominellen Wert überein und nimmt mit steigender Temperatur in dem Maße zu wie es ausgehend von den entsprechenden Daten des 1s-Orthoexzitons zu erwarten ist.
- Die aus den Messungen gewonnene temperaturabhängige Besetzung des 1s-Paraexzitons verhält sich komplementär zu derjenigen des 1s-Orthoexzitons.
- Die spektral integrierte Fläche der induzierten Absorption skaliert näherungsweise linear mit der Anregungsintensität.
- Messungen in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge legen ebenfalls den Schluss nahe, dass der Übergang exzitonischer Natur ist. Insbesondere können auf Basis dieser Messungen Pump-Probe-Signale von anderen optischen Komponenten im Strahlengang ausgeschlossen werden.
- Die bei den Photolumineszenzmessungen gefundene Anregungsabhängigkeit der Exziton-Bildungseffizienz wurde ebenfalls durch die Ergebnisse des Anregungs-Abfrage-Experiments bestätigt.

Unter Verwendung der zuvor abgeleiteten Dichtegleichung ergaben sich bei den gewählten Anregungsbedingungen 1s-Paraexzitonendichten der Größenordnung $10^{14}/\text{cm}^3$. Hieraus konnte eine minimale Lebensdauer des 1s-Paraexzitons von ca. $2\mu\text{s}$ abgeschätzt werden. Da die absolute Bildungseffizienz und damit die zugehörige Generationsrate nicht bekannt sind, kann die tatsächliche Lebensdauer aber auch deutlich größer sein. Berücksichtigt man die Ergebnisse bei resonanter Anregung des 1s-Orthoexzitons sowie eine mögliche Diffusion der 1s-Paraexzitonen aus dem geproben Volumen, erscheint eine Lebensdauer in der Größenordnung von $10\mu\text{s}$ realistisch.

Die Linienform der induzierten Absorption stimmt nur qualitativ, aber nicht quantitativ mit dem erwarteten Verhalten überein. Die Linienbreite nimmt zwar mit steigender Temperatur zu, ist aber kleiner als man es für die Literaturwerte der entscheidenden Parameter erwarten würde. Auch die Asymmetrie der induzierten Absorption fällt weniger ausgeprägt aus als es die theoretischen Vorbetrachtungen nahe legen. Bei höheren Temperaturen (ab ca. 50K) könnten experimentelle Unsicherheiten für diese Diskrepanz verantwortlich sein: der energetische Abstand zwischen induzierter Absorption einerseits und einer starken MIR-Bande andererseits nimmt mit steigender Temperatur ab. Weil die angesprochenen Abweichungen aber auch schon bei tieferen Temperaturen auftreten scheint es hierfür auch physikalische Ursachen zu geben. Als mögliche Erklärungen wurden eine evtl. kleinere effektive Masse des 1s-Paraexzitons mit einer einhergehenden Nichtparapolizität der Dispersion sowie eine k -Abhängigkeit des Übergangs-Dipolmatrixelements diskutiert.

Das wichtigste Ergebnis dieser Arbeit ist die erfolgreiche Demonstration einer alternativen Nachweismethode für 1s-Paraexzitonen in Cu_2O , die zudem sensitiv für deren energetische Verteilung ist. Da die einzige phononenassistierte Photolumineszenzlinie des 1s-Paraexzitons extrem schwach ist und nicht eindeutig von den Photolumineszenzbeiträgen des 1s-Orthoexzitons separiert werden kann, war ein derartiger Nachweis bisher nicht möglich. Gerade das 1s-Paraexziton in Cu_2O wird aber als vielversprechender Kandidat für die Beobachtung einer exzitonischen Bose-Einstein-Kondensation gehandelt [83]. Die Tatsache, dass diese Frage auf experimentellem Wege bislang nicht eindeutig geklärt werden konnte, begründet sich wiederum in der angesprochenen schweren Nachweisbarkeit des 1s-Paraexzitons. Es wurden in der Vergangenheit zwar alternative experimentelle Methoden, wie z.B. Transportexperimente zum Nachweis einer Bose-Kondensation der 1s-Paraexzitonen verwendet [11], die Ergebnisse waren (und sind) allerdings höchst umstritten [87, 88]. Mit den in dieser Arbeit beschriebenen 1s-para \rightarrow 2p-para Übergängen gibt es nun einen neuen experimentellen Ansatz dieser Frage nachzugehen.

Hochanregung und Zeitauflösung vorausgesetzt, sollten die Terahertz-Übergänge des 1s-Paraexzitons sensitiv für die eventuelle Ausbildung eines Bose-Kondensats sein [15]. Eine mögliche experimentelle Umsetzung solcher Untersuchungen wäre z.B. die Verwendung moderner Femtosekunden-Spektroskopie. Tatsächlich erschien, während die vorliegende Arbeit verfasst wurde, eine erste Publikation in der von einem solchen Experiment berichtet wird [89]. Die induzierte 1s \rightarrow 2p Absorption wurde während der ersten 400ps nach dem Anregungspuls beobachtet und bezüglich des Übergangs des 1s-Paraexzitons ergibt sich eine vergleichbare Linienbreite und Linienform wie in der vorliegenden Arbeit. Allerdings bewegen sich die abgeschätzten Exzitonendichten den Autoren zufolge lediglich in einer Größenordnung von $10^{15}/\text{cm}^3$, sodass auch hier keine Hochdichteeffekte beobachtet werden. Die technische Realisierung in [89] bringt aber noch ein weiteres Problem mit sich: der MIR-Probeimpuls wird hier aus einem Teil des anregenden Femtosekunden-Pulses generiert und kann

lediglich durch eine variable zusätzliche optische Strecke gegenüber dem Pumpuls verzögert werden. Mit einer solchen Technik kann man i.A. maximal eine Verzögerung von einigen Nanosekunden erreichen und das Terahertz-Signal ist nicht während des gesamten Lebenszyklus der 1s-Paraexzitonen zugänglich. Aus diesem Grund können aus den Daten in [89], im Gegensatz zu den hier präsentierten Messungen, auch keine Aussagen zur Lebensdauer des 1s-Paraexzitons gewonnen werden. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit haben vor allem deshalb eine besondere Relevanz weil die Daten im Limes sehr niedriger Exzitonendichten gewonnen wurden und deshalb Hochdichteeffekte jeglicher Art ausgeschlossen werden können. Eine Untersuchung der Terahertz-Übergänge bei hohen Exzitonendichten setzt zunächst ein tiefer gehendes Verständnis des Signals bei niedrigen Dichten voraus: ausgehend von diesem Verständnis sollten dann die möglichen Abweichungen im Fall hoher Exzitonendichten untersucht werden.

Auch die Fourier-Spektroskopie kommt für die zeitaufgelöste Terahertz-Spektroskopie unter Hochanregung in Frage. Bei so genannten "Step-Scan" Fourierspektrometern wird die Intensität jedes einzelnen Interferogrammpunkts als Funktion der Zeit gemessen, wodurch sich nachträglich Interferogramme und damit auch Spektren für verschiedene Zeitverzögerungen bestimmen lassen. Wie die vorliegende Arbeit gezeigt hat, ergeben sich durch die relativ starke Absorptionsbande bei ca. 142meV experimentelle Probleme, die durch eine intensiveren Probestrahler gelöst werden könnten. Eine Möglichkeit diese Probleme zu umgehen wäre sicherlich die Verwendung von Synchrotronstrahlung: tatsächlich gibt es bereits Laboratorien in denen per "Step-Scan" Fourierspektroskopie zeitaufgelöste Pump-Probe-Experimente durchgeführt werden, bei denen Synchrotronstrahlung als Probestrahlungsquelle zum Einsatz kommt [90].

Publikationen

Reguläre Artikel und Beiträge zu internationalen Konferenzen mit Tagungsband

1. **Infrared absorption by excitons in cuprous oxide** M. Göppert, R. Becker, C. Maier, M. Jörger, A. Jolk and C. Klingshirn, International Journal of Modern Physics B, **15**:3615, 2000
2. **Differential transmission spectroscopy (DTS) in Cu₂O in the presence of cold excitons** A. Jolk, M. Jörger, C. Klingshirn, M. Franco, B. Prade and A. Mysyrowicz, Phys. Stat. Sol. (b), **221**:295, 2000
3. **Absolute external photoluminescence quantum efficiency of the 1s-orthoexciton in Cu₂O** M. Jörger, A. Jolk, R. Westphäling and C. Klingshirn, Phys. Rev. B, **64**:113204, 2001
4. **1s to 2p transitions of excitons in Cu₂O** M. Jörger, E. Tsitsishvili, T. Fleck and C. Klingshirn, Molecular Crystals & Liquid Crystals Science & Technology Section B: Nonlinear Optics, **29**:459, 2002
5. **Intersubband and interminiband spectroscopy of doped and undoped CdS/ZnSe multiple quantum wells and superlattices** M. Göppert, M. Grün, C. Maier, S. Petillon, R. Becker, A. Dinger, A. Storzum, M. Jörger and Klingshirn C. , Phys. Rev. B, **65**(11):115334, 2002
6. **Exciton lifetime, Auger recombination, and exciton transport by calibrated differential absorption spectroscopy in Cu₂O** A. Jolk, M. Jörger and C. Klingshirn, Phys. Rev. B, **65**(24):245209, 2002
7. (a) **Some considerations concerning the detection of excitons by field ionization in a Schottky barrier** C. Klingshirn, T. Fleck and M. Jörger, Phys. Stat. Sol.(b), **234**(1):23, 2002

- (b) **Response to “Comment on” Some considerations concerning the detection of excitons by field ionization in a Schottky barrier** C. Klingshirn, T. Fleck and M. Jörger, Phys. Stat. Sol.(b), **239**(1):459, 2003
8. **Infrared absorption by excitons in Cu₂O** M. Jörger, E. Tsitsishvili, T. Fleck and C. Klingshirn, Phys. Stat. Sol.B, **238**:470, 2003
9. **1s→2p Terahertz transitions of the 1s Paraexciton in Cu₂O** M. Jörger, T. Fleck and C. Klingshirn, Proceedings of the 6th International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter (EXCON'04), will be published as a separate volume in Journal of Luminescence, 2004
10. **Exciton transport in Cu₂O, exciton detection by field ionization in a Schottky barrier and intraexcitonic transitions** C. Klingshirn, M. Jörger, T. Fleck and A. Jolk, Proceedings of the 1st International Conference on Spontaneous Coherence in Excitonic Systems 2004 (ICSCE), will be published in Sol. State Comm., 2004

Beiträge zu Konferenzen ohne Tagungsband

1. **Anregungs-Abfrage-Spektroskopie an 2-Photon-erzeugten kalten Exzitonen in Cu₂O** A. Jolk, M. Jörger, B. Prade, M. Franco, A. Hepting, C. Klingshirn und A. Mysyrowicz, Verhandl. DPG (VI), **35**, HL 38.23 (Frühjahrstagung 2000)
2. **Exziton-Transport in Cu₂O** C. Klingshirn, A. Jolk, und M. Jörger, Beitrag zum Workshop des DFG-Schwerpunktprogramms “Wechselwirkung in ultrakalten Atom- und Molekülgasen”, Dresden 2001
3. **Transport von Exzitonen in Cu₂O** A. Jolk, M. Jörger und C. Klingshirn, Verhandl. DPG (VI), **36**, HL 3.2 (Frühjahrstagung 2001)
4. **Infrarotabsorption durch Exzitonen in Cu₂O** M. Jörger, T. Fleck und C. Klingshirn, Verhandl. DPG (VI), **37**, HL 11.24 (Frühjahrstagung 2002)
5. **Optical and transport properties of excitons in Cu₂O** T. Fleck, M. Jörger, A. Jolk, E. Tsitsishvili, B. Daniel, M. Göppert und C. Klingshirn, Proceedings der ICPS in Edinburgh: Institute of Physics conference series, Editors: A.R. Long and J.H. Davies, **171**(M1.4, CDROM), 2002
6. **MIR Fourier transformation spectroscopy on Cu₂O** M. Jörger, K.C. Agarwal, T. Fleck und C. Klingshirn, Verhandl. DPG (VI), **39**, HL 12.17 (Frühjahrstagung 2004)

Abbildungsverzeichnis

2.1	Kristallstruktur von Cu_2O	6
2.2	Reststrahlbanden in Cu_2O	8
2.3	Bandstruktur von Cu_2O am Γ -Punkt	11
2.4	Absorptionsspektrum der np -Exzitonen	12
2.5	Temperaturabhängige Dämpfung des $2p$ -Exzitons	14
2.6	Lineare Absorption im Bereich des $1s$ -Exzitons	17
2.7	Photolumineszenz Übersichtsspektrum bei $T=10\text{K}$	18
2.8	Temperaturabhängigkeit der Exzitonenergien und der nominellen $1s$ - ortho $\rightarrow np$ Übergangsenergien	20
2.9	Zeitskalen der Exzitonenbildung, Konversions- und Verlustprozesse . .	23
3.1	Quanteneffizienz des $1s$ -Orthoexzitons	30
3.2	Übersicht der Anregungs- und temperaturabhängigen Photolumines- zenzmessungen	32
3.3	Vergleich der Lumineszenzintensität zwischen Verdi- und Farbstoffla- seranregung	34
3.4	Übersichtsspektrum: Störstellenlumineszenz im Vergleich zur exzito- nischen Lumineszenz	36
3.5	Temperaturabhängigkeit der Störstellenlumineszenz im NIR	37
4.1	Funktionsprinzip eines Fourierspektrometers	41
4.2	Übersicht des Anregungs-Abfrage-Experiments	45

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

4.3	Funktionsprinzip des Durchflusskryostaten und der Erweiterung für Pump-Probe-Messungen	48
5.1	Cu ₂ O-Absorptionsspektrum im MIR	52
5.2	Biphononbande bei verschiedenen Temperaturen	57
5.3	Die MIR-Seitenbanden für verschiedene Temperaturen	58
5.4	Temperaturabhängige Lage der Seitenbanden im Vergleich zu den Fundamentalmoden	60
5.5	MIR-Absorptionsbande 1 bei verschiedenen Temperaturen	62
6.1	Termschema der 1s- und 2p-Exzitonen in Cu ₂ O	67
6.2	Abhängigkeit der quadrierten Dipolmatrixelemente von den beiden Bohrradien $a_{0,1s}$ und $a_{0,np}$	73
6.3	Dispersionen von 1s- und np-Zustand zur Herleitung der theoretischen Linienform der induzierten Absorption.	79
6.4	Numerische Simulation der theoretischen Linienform der induzierten Absorption	83
7.1	Überblick der differentiellen Transmission: zwei typische Pump-Probe-Spektren	89
7.2	Induzierte Absorptionsspektren bei konstanter absorbierter Photonenstromdichte für verschiedene Temperaturen zwischen 10 und 100K	91
7.3	Beispielspektren der differentiellen Transmission zur Vorgehensweise bei der Temperatureichung	95
7.4	Vergleich der induzierten Absorptionsspektren an verschiedenen Proben	97
7.5	Intensitätsabhängigkeit der induzierten Absorption bei $T = 30\text{K}$	99
7.6	Induzierte 1s-para→2p-para Absorption als Funktion der Anregungsenergie.	101
7.7	Vergleich der induzierten Absorption bei resonanter und phononenassistierter Anregung, sowie Anregung oberhalb der Bandkante	104
7.8	Linienformanpassung an induzierte Absorptionsspektren bei tiefen und mittleren Temperaturen	107

7.9	Temperaturabhängige Halbwertsbreite der induzierten Absorption im Vergleich zu theoretischen Vorhersagen für unterschiedliche effektive Massen des 1s-Paraexzitons	109
7.10	1s-para \rightarrow 2p-para Übergangsenergie als Funktion der Temperatur . . .	111
7.11	Aus der induzierten Absorption ermittelte temperaturabhängige Besetzung des 1s-Paraexzitons	112

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Tabellenverzeichnis

2.1	Optische Phononen am Γ -Punkt	7
2.2	Übersicht der verwendeten Proben	25
6.1	Nominelle $1s \rightarrow np$ Übergangsenergien	68
6.2	Nominelle Übergangsenergien für interexzitonische Übergänge in höhere Serien	70

TABELLENVERZEICHNIS

Literaturverzeichnis

- [1] A. Jolk und C. Klingshirn. Linear and nonlinear excitonic absorption and photoluminescence spectra in Cu_2O : lineshape analysis and exciton drift. *Phys. Stat. Sol. B*, **206**:841, 1998.
- [2] R.J.Elliott. Intensity of optical absorption by excitons. *Physical Review*, **108**:1384, 1957.
- [3] J. Weiner, N. Caswell, P. Yu, und A. Mysyrowicz. Ortho to para-exciton conversion in Cu_2O : A subnanosecond time-resolved photoluminescence study. *Solid State Comm.*, **46**(2):105, 1983.
- [4] S. Denev und D. Snoke. Stress dependence of relaxation processes in Cu_2O . *Phys. Rev. B*, **65**:085211, 2002.
- [5] A. Jolk, M. Jörger, und C. Klingshirn. Exciton lifetime, Auger recombination, and exciton transport by calibrated differential absorption spectroscopy in Cu_2O . *Phys. Rev. B*, **65**:245209, 2002.
- [6] J. Blatt, K. Böer, und W. Brandt. Bose-Einstein condensation of excitons. *Physical Review*, **126**:1691, 1962.
- [7] N. Peyghambarian, L. Chase, und A. Mysyrowicz. Bose-Einstein statistical properties and condensation of excitonic molecules in CuCl . *Physical Rev. B*, **27**:2325, 1983.
- [8] D. Hulin, A. Mysyrowicz, und C. B. a la Guillaume. Evidence for Bose-Einstein statistics in an exciton gas. *Physical Rev. Lett.*, **45**:1970, 1980.
- [9] G. Kavoulakis, Y. Chang, und G. Baym. Finestructure of excitons in Cu_2O . *Phys. Rev. B*, **55**:7593, 2000.
- [10] D. Snoke, J. Wolfe, und A. Mysyrowicz. Evidence for Bose-Einstein condensation of excitons in Cu_2O . *Phys. Rev. B*, **41**(16):11171, 1990.

- [11] E. Fortin, S. Fafard, und A. Mysyrowicz. Exciton transport in Cu_2O : evidence for excitonic superfluidity? *Phys. Rev. Lett.*, **70**:3951, 1993.
- [12] H. Haken. Die Theorie des Exzitons im festen Körper. *Fortschritte der Physik*, **6**:271, 1958.
- [13] T. Timusk. Far-infrared absorption study of exciton ionization in Germanium. *Physical Review B*, **13**(8):271, 1975.
- [14] D. Labrie, M. Thewalt, I. Booth, und G. Kirczenow. Detailed ground- and excited-state spectroscopy of indirect free excitons. *Phys. Rev. Lett.*, **61**(16), 1988.
- [15] K. Johnsen und G. M. Kavoulakis. Probing Bose-Einstein condensation of excitons with electromagnetic radiation. *Phys. Rev. Lett.*, **86**:858, 2001.
- [16] R. Elliot. Symmetry of excitons in Cu_2O . *Physical Review*, **108**:1384, 1957.
- [17] R. Wyckoff. *Crystal Structures*, Bd. 2. Wiley, 1965.
- [18] J. Zuo, M. Kim, M. O’Keeffe, und C. Spence. Direct observation of d-orbital holes and Cu-Cu bonding in Cu_2O . *Nature*, **401**:49, 1999.
- [19] O. Madelung und M. Schulz. *Landolt-Börnstein New Series: Semiconductors*, Bd. 17e. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1983.
- [20] M. Göppert. *Dissertation: Infrarotspektroskopie an CdS/ZnSe-Heterostrukturen und am Volumenhalbleiter Cu_2O* . Shaker Verlag, Aachen, 2000.
- [21] M. Ivanda, D. Waasmaier, A. Endriss, J. Ihringer, A. Kirfel, und W. Kiefer. Low-temperature anomalies of Cuprite observed by Raman spectroscopy and x-ray powder diffraction. *Journal of Raman Spectroscopy*, **28**:487, 1997.
- [22] A. Jolk. *Diplomarbeit: Spektroskopische Untersuchungen an Cu_2O* . Universität Karlsruhe, 1997.
- [23] M. Beg und S. Saphiro. Study of phonon dispersion relations in cuprous oxide by inelastic neutron scattering. *Phys. Rev. B*, **13**(4):1728, 1975.
- [24] C. Teh und F. Weichman. Photoluminescence and optical absorption studies of the effects of heat treatment on cuprous oxide. *Canadian Journal of Physics*, **61**:1423, 1983.
- [25] E. Madelung. *Landolt-Börnstein, New Series, Group III*, Bd. 41C. Springer-Verlag, Berlin, 1998.

- [26] S. Ishizuka, S. Kato, Y. Okamoto, und K. Akimoto. Control of hole carrier density of polycrystalline Cu_2O thin films by Si doping. *Appl. Phys. Lett.*, **80**(5):950, 2002.
- [27] Y. Tsur und I. Riess. Self compensation in semiconductors. *Phys. Rev. B*, **60**(11):8138, 2002.
- [28] T. Ito und T. Masumi. Detailed examination of relaxation processes of excitons in photoluminescence spectra of Cu_2O . *Journal of the Physical Society of Japan*, **66**:2185, 1997.
- [29] P. Dawson, M. Hargreave, und G. Wilkinson. The dielectric and lattice vibrational spectrum of cuprous oxide. *J. Phys. Chem. Solids*, **34**:2201, 1973.
- [30] O. Madelung. *Festkörpertheorie II*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1972.
- [31] V. Burlakov, M. Göppert, A. Jolk, A. Dinger, R. Becker, und C. Klingshirn. On a biphononic origin of the 1125 cm^{-1} absorption band in cuprous oxide. *Physics Letters A*, **254**:95, 1999.
- [32] C. Klingshirn. *Semiconductor Optics*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1995.
- [33] J. Hodby, T. Jenkins, H. Tamura, und D. Trivich. Cyclotron resonance of electrons and of holes in cuprous oxide. *J. Phys. C: Solid State Physics*, **9**:1429, 1976.
- [34] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, und F. Laloe. *Quantenmechanik 2*. Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York, 1997.
- [35] A. Bobrysheva, M. Shmiglyuk, und M. Pavlov. Quantum beats on excitons in Cu_2O . *Phys. Stat. Sol. (b)*, **199**:427, 1997.
- [36] W. Nolting. *Grundkurs: Theoretische Physik, Bd.5. Quantenmechanik, Teil 2: Methoden und Anwendungen*. Zimmermann-Neufang, Ulmen, 1993.
- [37] Y. Toyozawa. Interband effect of lattice vibrations in the exciton absorption spectra. *J. Phys. Chem. Solids*, **25**:59, 1964.
- [38] D. Fröhlich, R. Kenkies, C. Uhlein, und C. Schwab. Assignment of the even parity excitons in Cu_2O . *Phys. Rev. Letters*, **43**:1260, 1979.
- [39] N. Caswell, J. Weiner, und P. Yu. A study of nonthermalized luminescence spectra: the case of Cu_2O . *Solid State Comm.*, **40**(9):843, 1981.

- [40] D. Fröhlich, A. Kulik, A. Mysyrowicz, V. Langer, H. Stolz, und W. von der Osten. Coherent propagation and quantum beats of quadrupole polaritons in Cu_2O . *Phys. Rev. Letters*, **67**(17):2343, 1991.
- [41] D. Snoke, D. Braun, und M. Cardona. Carrier thermalization in Cu_2O : Phonon emission by excitons. *Phys. Rev. B*, **44**(7):2991, 1991.
- [42] G. Dasbach, D. Fröhlich, H. Stolz, R. Klieber, D. Suter, und M. Bayer. Wave-vector dependent exciton exchange interaction. *Phys. Rev. Letters*, **91**(10):107401, 2003.
- [43] M. Jörger, M. Schmidt, A. Jolk, R. Westphäling, und C. Klingshirn. Absolute external photoluminescence quantum efficiency of the 1s-orthoexciton in Cu_2O . *Phys. Rev. B*, **64**:113204, 2001.
- [44] A. Mysyrowicz, D. Hulin, und E. Hanamura. *Femtosecond spectroscopy of highly excited Cu_2O in "Ultrafast Phenomena VII"*, Bd. 53. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1990.
- [45] N. Caswell und P. Yu. Physical origin of the anomalous temperature dependence of the 1s yellow exciton luminescence intensity in Cu_2O . *Phys. Rev. B*, **25**(8):5519, 1981.
- [46] D. Snoke, D. Trauernicht, und J. Wolfe. Mechanism of orthoexciton-to-paraexciton conversion in Cu_2O . *Phys. Rev. B*, **41**(8):5266, 1989.
- [47] F. Kreingold und V. Makarov. Effect of paraexciton level on the temperature dependence of exciton luminescence in a cuprous oxide crystal. *Sov. Phys. Solid State*, **15**(4):105, 1973.
- [48] A. Mysyrowicz, D. Hulin, und A. Antonetti. Long exciton lifetime in Cu_2O . *Phys. Rev. Letters*, **43**(15):1123, 1979.
- [49] D. Snoke und J. Wolfe. Picosecond dynamics of degenerate orthoexcitons in Cu_2O . *Phys. Rev. B*, **42**:7876, 1990.
- [50] K. O'Hara, J. Gullingsrud, und J. Wolfe. Auger decay of excitons in Cu_2O . *Phys. Rev. B*, **60**:10872, 1999.
- [51] A. Jolk. *Dissertation: Exzitonentransport in Cu_2O* . Der Andere Verlag, Osnabrück, 2001.
- [52] M. Jörger. *Diplomarbeit: Untersuchungen zur Exzitonendynamik in Cu_2O* . Universität Karlsruhe, 1999.

-
- [53] R. Westphäling. *Dissertation: Untersuchungen zur Quanteneffizienz der Lumineszenz von Halbleitern mit einer Ulbricht-Kugel*. Shaker Verlag, Aachen, 1998.
- [54] D. Fröhlich, R. Kenklies, Ch.Uihlein, und C.Schwab. Assignment of the Even-Parity Excitons in Cu_2O . *Phys. Rev. Letters*, **43**(17):1260, 1979.
- [55] K. O. I. Takayuki, H. Yamaguchi und T. Masumi. Single-crystal growth and characterization of Cu_2O and CuO . *Journal of Materials Science*, **33**:3555, 1998.
- [56] J. Taylor und F. Weichman. Role of excitons in the luminescence of cuprous oxide. *Physical Review*, **185**(3):1214, 1969.
- [57] C. Maier. *Diplomarbeit: Intersubband-Spektroskopie an dotierten und undotierten CdS/ZnSe Heterostrukturen*. Universität Karlsruhe, 2000.
- [58] V. Agranovich. *Spectroscopy and exciton dynamics of condensed molecular systems*. North-Holland, Amsterdam, New York, Oxford, 1983.
- [59] A. Ron und D. Hornig. Overtone frequency and double excitation in the hydrogen chloride. *J. Chem. Phys.*, **39**:1129, 1963.
- [60] M. Sparks und L. Sham. Theory of multiphonon absorption in insulating crystals. *Phys. Rev. B.*, **8**(6):3037, 1973.
- [61] J. Vetelino, S. Mitra, und K. Jamnoshi. Lattice dynamics of ZnTe: phonon dispersion, multiphonon infrared spectrum, mode Grüneisen parameters, and thermal expansion. *Phys. Rev. B.*, **2**(4):967, 1970.
- [62] J. Reydellet, M. Balkanski, und D. Trivich. Light scattering and infrared absorption in cuprous oxide. *Phys. Sta. Sol. (b)*, **52**:175, 1972.
- [63] P. Yu und Y. Shen. Resonance Raman studies in Cu_2O II: the yellow and green excitonic series. *Phys. Rev. B*, **17**(10):1377, 1978.
- [64] J. Reissland. *The physics of phonons*. Wiley, New York, 1973.
- [65] B. Bendow. Frequency and temperature dependence of anharmonicity-induced multiphonon absorption. *Phys. Rev. B*, **8**(12):95, 1973.
- [66] J. Ziomek. Multiphonon selection rules for cuprous oxide type crystalline systems. *J. Phys. Chem. Solids*, **43**(11):1037, 1982.
- [67] J. Taylor und F. Weichman. Raman effect in cuprous oxide compared with infrared absorption. *Canadian Journal of physics*, **49**:601, 1971.
-

- [68] G. Kugel, C. Carabatos, und W. Kress. Lattice dynamics of cuprite (Cu_2O). *Journal de Physique*, **42**(Colloque C6, supplement au n^o 12):C6, 1981.
- [69] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1996.
- [70] H. Haken und H. Wolf. *Atom- und Quantenphysik*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2000.
- [71] G. Kuwabara, M. Tanaka, und H. Fukutani. Optical Absorption due to Paraexciton of Cu_2O . *Solid State Comm.*, **21**(6):599, 1977.
- [72] K. Karpinska, P. van Loosdrecht, D. van der Marel, und A. Revcolevschi. Efficient creation of yellow exciton gas via two photon absorption to blue excitons in Cu_2O . *Proceedings der ICPS in Edinburgh: Institute of Physics conference series, Editors: A.R. Long und J.H. Davies*, **171**(P49, CDROM), 2002.
- [73] C. Uihlein, D. Fröhlich, und R. Kenklies. Investigation of exciton fine structure in Cu_2O . *Phys. Rev. B*, **23**(6):2731, 1981.
- [74] T. Ueno. On the Contour of the Absorption Lines in Cu_2O . *Journal of the Physical Society of Japan*, **26**(2):438, 1969.
- [75] F. Wooten. *Optical properties of solids*. Academic Press, New York, London, 1972.
- [76] P. Basu. *Theory of optical processes in semiconductors*. Clarendon Press, Oxford, 1997.
- [77] M. Göppert, R. Becker, C. Maier, M. Jörger, A. Jolk, und C. Klingshirn. Infrared absorption by excitons in cuprous oxide. *International Journal of Modern Physics B*, **15**:3615, 2001.
- [78] A. Mysyrowicz, D. Trauernicht, und J. Wolfe. Stress dependence of the paraexciton in Cu_2O . *Phys. Rev. B*, **27**(4):2562, 1983.
- [79] D. Trauernicht, A. Mysyrowicz, und J. Wolfe. Strain confinement and thermodynamics of free excitons in a direct-gap-semiconductor. *Phys. Rev. B*, **28**(6):3590, 1983.
- [80] M. Jörger, E. Tsitsishvili, T. Fleck, und C. Klingshirn. Infrared absorption by excitons in Cu_2O . *Phys. Stat. Sol. B*, **238**:470, 2003.
- [81] D. Trauernicht, J. Wolfe, und A. Mysyrowicz. highly mobile paraexcitons in cuprous oxide. *Phys. Rev. Letters*, **52**:855, 1984.

- [82] K.E.O'Hara und J.P.Wolfe. Relaxation kinetics of excitons in cuprous oxide. *Phys. Rev. B*, **62**(19):12909, 2000.
- [83] G. Kavoulakis und G. Baym. Auger decay of degenerate and Bose-condensed excitons in Cu_2O . *Phys. Rev. B*, **54**(23):16625, 1996.
- [84] Y. Petroff, P. Y. Yu, und Y. R. Shen. Study of photoluminescence in Cu_2O . *Phys. Rev. B*, **12**(6):2488, 1975.
- [85] F. Kreingold und V. Makarov. Investigation of the role of damping in the absorption of light by excitons. *Fiz. Tverd. Tela*, **17**:472, 1975.
- [86] G. Kavoulakis. Bose-Einstein condensation of excitons in Cu_2O . *Phys. Rev. B*, **65**:035204, 2001.
- [87] S. Tikhodeev, G. Kopelevich, und N. Gippius. Exciton transport in Cu_2O : phonon wind versus superfluidity. *Phys. Stat. Sol. B*, **206**:45, 1998.
- [88] C. Klingshirn, T. Fleck, und M.Jörger. Some considerations concerning the detection of excitons by field ionization in a Schottky barrier. *Phys. Stat. Sol. B*, **234**(1):23, 2002.
- [89] M. Kuwata-Gonokami, M. Kubouchi, R. Shimano, und A. Mysyrowicz. Time-resolved excitonic Lyman spectroscopy of Cu_2O . *Journal of the Physical Society of Japan*, **73**(4):1065, 2004.
- [90] R. Lobo, J. LaVeigne, D. Reitze, D. Tanner, und G. Carr. Subnanosecond, time-resolved, broadband infrared spectroscopy using synchrotron radiation. *Review of Scientific Instruments*, **73**(1):0034, 2003.

Danksagung

Mein besonderer Dank geht an all diejenigen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. Claus Klingshirn danke ich für das interessante Thema, für das Vertrauen, das er mir entgegen gebracht hat und für die herzliche und familiäre Atmosphäre, die in seiner Arbeitsgruppe herrscht. Ich fühlte mich während der gesamten Arbeit stets hervorragend betreut: wenn Probleme auftauchten und ich seinen Rat brauchte, war er jederzeit für mich da und ohne jegliche Vorankündigung auch zu mehrstündigen Diskussionen bereit. Wenn ich wiederum die Dinge auf meine Art vorantreiben und weiterentwickeln wollte, ließ er mir die dazu notwendige freie Hand. Danke!

Herrn Prof. Dr. Heinrich Stolz von der Universität Rostock danke ich für die Bereitschaft das Korreferat für diese Arbeit zu übernehmen. Ich weiß zu schätzen, dass Sie Ihre kostbare Zeit für mich opfern und dafür eine der größtmöglichen Distanzen zurücklegen, die innerhalb von Deutschland überhaupt möglich sind.

Herrn Prof. Dr. Heinz Kalt danke ich ebenfalls für die gute Atmosphäre in der “erweiterten” Arbeitsgruppe Klingshirn/Kalt, sowie für die Möglichkeit regelmäßig das fs-Labor zu “blockieren”.

Herrn Prof. Dr. Ralph von Baltz danke ich für seine spontane Hilfe bei den aufgetauchten theoretischen Fragen.

Frau Dr. Elena Tsitsishvili danke ich ebenfalls für ihre Hilfe in Fragen der theoretischen Festkörperphysik.

Bei Herrn Prof. Dr. D.Fröhlich (Universität Dortmund) möchte ich mich für die Überlassung eines wunderschönen und hochreinen Cu_2O Kristalls sowie für anregende Diskussionen auf diversen Frühjahrstagungen bedanken.

Unverzeihlich! In der ersten (zur Prüfung vorgelegten) Version habe ich doch tatsächlich jemanden vergessen, der *entscheidenden* Anteil am Gelingen dieser Arbeit hat: mein Vorgänger Markus Göppert. Noch besser und ausführlicher als er mich ins Fourier-Labor eingewiesen hat, ist das wohl kaum möglich. Danke für die idealen Voraussetzungen, die Du damit für diese Arbeit geschaffen hast, sowie für die vielen

Diskussionen sowohl über Physik als auch über Fußball und andere wichtige Dinge des Lebens.

Da schon fast traditionell und aus sehr gutem Grund ein ganz besonderer Dank an Alexander Hepting, den Techniker unserer Arbeitsgruppe geht, tue ich mein Bestes um ihn hier noch mehr als üblich hervorzuheben: ohne die vielen Stunden, Tage, Wochen und Monate (das ist *keine* Übertreibung), die er in den Pump-Probe Kryostaten investiert hat, wäre diese Arbeit in ihrer jetzigen Form auf keinen Fall zustande gekommen. Danke!

Many thanks to Dr. Georgios Kavoulakis for fruitful discussions and for the opportunity to visit him in Lund (Sweden).

Tibor Fleck danke ich für viele Diskussionen zum Thema Cu_2O , für das Korrekturlesen dieser Arbeit und natürlich vor allem für seine Freundschaft.

Herrn Daniel Hägele von der Universität Hannover möchte ich für seine spontane und kompetente Hilfe bei aufgetretenen theoretischen Fragen danken.

Bénédicte Dal Don und Robert Hauschild sei dafür gedankt, dass sie die regelmäßige Blockade des fs- Labors ohne zu Murren in Kauf genommen haben.

Alexander Jolk danke ich für seine geduldige Art mich an das Thema Cu_2O heranzuführen (lang ist's her!), für die spaßigen Zeiten in Paris und natürlich für den ersten Crashkurs in Sachen Linux.

Dankeschön auch an Heiko Priller für seine Einführung in die Matlab Programmierung, sowie dafür, dass er mir während der "heißen Phase" viel Zeit gespart hat (Stichwort "Excon").

Martin Schmidt danke ich für die Einweihung in die Geheimnisse der Systemadministration.

Frau Ingrid Walther aus dem Kristall- und Materiallabor hat viele der verwendeten Proben präpariert. Auch dafür ein dickes Dankeschön.

Den Computerbetreuern Daniel Tröndle und Bruno Daniel danke ich für die Instandhaltung der Rechner.

Weiterhin geht mein herzlicher Dank an das Team der Elektronikwerkstatt um Herrn Heinz Hoffmann, insbesondere für die Systemadministration, an die Mitarbeiter der feinmechanischen Werkstatt um Herrn Wagner, die auch wesentlich an der Kryostatenentwicklung beteiligt waren.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei den Damen des Sekretariats rund um Frau Helfen, deren Name wirklich Programm ist.

Ein ganz allgemeines Dankeschön geht an alle Mitglieder der Arbeitsgruppen Klingshirm und Kalt, die hier nicht namentlich erwähnt wurden, für die schöne Zeit und die immer angenehme Arbeitsatmosphäre.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für ihre finanzielle Unterstützung.

Danksagungen sind von Natur aus so angelegt, dass man sich bei den allerwichtig-

sten Personen entweder ganz am Anfang oder ganz zum Schluss bedankt, weshalb ich mir zwei (bzw. drei) besondere Adressaten für die letzten Zeilen dieser Arbeit aufgespart habe:

Mein vorletztes Dankeschön geht an meine Eltern (ich hoffe Ihr könnt mit dieser Reihenfolge leben...): ohne Eure moralische aber auch finanzielle Unterstützung wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen. Ihr habt mich immer meinen Weg gehen lassen und an mich geglaubt. Danke!

Die letzten Zeilen dieser Arbeit sind dem derzeit (und hoffentlich für immer) wichtigsten Menschen in meinem Leben gewidmet, meiner Freundin und Lebensgefährtin Petra: Danke, dass Du für mich da warst und bist. Danke, dass Du (schon zum zweiten Mal) diese harte Zeit mit mir gemeinsam durchgestanden hast und vor allem: danke, dass es Dich gibt...