

Ab-initio Untersuchungen von Hetero- und Nanostrukturen ionischer Materialien

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)



seit 1558

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Phys. Roman Leitsmann
geboren am 02.06.1979 in Leipzig

Gutachter:

1. Prof. Dr. Friedhelm Bechstedt, Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. Prof. Dr. Georg Kresse, Universität Wien
3. Prof. Dr. Peter Vogel, Technische Universität München

Tag der letzten Rigorosumsprüfung: 09. Januar 2009

Tag der öffentlichen Verteidigung: 03. Februar 2009

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angaben der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

Prof. Dr. Friedhelm Bechstedt (als betreuender Hochschullehrer).

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena, den 15.10.2008

Roman Leitsmann

Mehr als die Vergangenheit interessiert mich die Zukunft, denn in ihr gedenke ich zu leben.

Albert Einstein

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Dichtefunktionaltheorie	3
2.1.1	Austausch-Korrelations Energie E_{XC}	5
2.1.2	KS-Eigenwerte	6
2.1.3	Darstellung der KS-Eigenfunktionen	7
2.2	Vielteilcheneffekte und Anregungszustände	8
2.2.1	Quasiteilchenshift	9
2.2.2	Exzitronische Effekte	10
2.3	Anwendung auf Grenzflächen und Quantenpunkte	11
2.3.1	Superzellen	11
2.3.2	Grenzflächenenergie	12
2.3.3	Wulff-Konstruktion	14
2.4	Elektronische und Optische Eigenschaften	15
2.4.1	Banddiskontinuität	15
2.4.2	Optische Spektren	16
2.5	Modellierung der Elektron-Ion-Wechselwirkung und Darstellung der Wellenfunktionen	17
3	Modellierung von Hetero- und Nanostrukturen	19
3.1	Eigenschaften von <i>Bulk</i> -PbTe und <i>Bulk</i> -CdTe	19
3.2	Passivierung von PbTe- und CdTe-Oberflächen	22
3.3	Grenzflächen	23
3.3.1	Ionisches Modell polarer Oberflächen	23
3.3.2	Modellierung von Grenzflächensystemen	26
3.4	Quantenpunkte (QDs)	30
3.4.1	Modellierung freistehender QDs	31
3.4.2	Modellierung eingebetteter QDs	32
4	Steinsalz-Zinkblende-Grenzflächen	34
4.1	PbTe(<i>rs</i>)/CdTe(<i>zb</i>)-Grenzflächen	34
4.1.1	Atomare Struktur	34
4.1.1.1	Nicht-polare PbTe/CdTe(110)-Grenzfläche	34
4.1.1.2	Polare PbTe/CdTe(100)- und PbTe/CdTe(111)-Grenzflächen	38

4.1.2	Elektronische Struktur	41
4.1.2.1	Banddiskontinuität	41
4.1.2.2	PbTe/CdTe(110)-Grenzflächenbandstruktur	43
4.1.2.3	Bandstruktur der PbTe/CdTe(100)-Grenzflächen und -Supergitter	45
4.2	ErAs(rs)/In _{0,5} Ga _{0,5} As(zb)-Grenzflächen	52
4.2.1	Modellierung des In _{0,5} Ga _{0,5} As-Mischkristalls	52
4.2.2	Atomare Struktur	54
4.3	Grenzflächen- und Bildungsenergien	55
4.3.1	Grenzflächenenergien isolierter PbTe/CdTe-Grenzflächen	55
4.3.2	Stabilität von rs/zb(100)-Schichtsystemen	56
5	PbTe-Quantenpunkte	59
5.1	Gleichgewichtsform-ECS	59
5.2	Freistehende, kolloidale PbTe-Nanokristallite	60
5.2.1	Strukturelle Eigenschaften	61
5.2.2	Elektronische Eigenschaften	63
5.2.3	Lokalisation der Elektron- und Lochzustände	69
5.3	In CdTe eingebettete PbTe-Nanokristallite	71
5.3.1	Strukturelle Eigenschaften	71
5.3.1.1	Pb-Te Bindungslängen	71
5.3.1.2	Stabilität der Nanokristallite	73
5.3.2	Induzierte elektrische Felder	74
5.3.3	Elektronische Eigenschaften	76
5.3.4	Lokalisation der Elektron- und Lochzustände: <i>Quantum-Confined-Stark-Effekt</i> (QCSE)	79
5.3.5	Auswirkungen des induzierten QCSE	81
5.3.5.1	Parabolisches Potentialtopfmodell	81
5.3.5.2	Modellierung der Photolumineszenz	84
6	Zusammenfassung	88
A	Anhang	91
A.1	Parameter der untersuchten <i>Bulk</i> -Materialien	91
A.2	QD-Superzellen	93
A.3	Temperaturabhängigkeit der Verbreiterungsfunktion $\Gamma(T)$	93
A.4	Nichtstrahlende Rekombinationen	94
	Literaturverzeichnis	95
	Abkürzungen	iv
	Danksagung	v

1 Einleitung

Optische Bauelemente haben ein breites Feld möglicher Anwendungen. Insbesondere die Optoelektronik ist in den letzten Jahrzehnten ein fester Bestandteil unseres täglichen Lebens geworden, da sie Komponenten wie z. B. Laser, Bildschirme, Rechner, optische Speicher und Datenträger umfasst. Das physikalische Prinzip hinter den meisten dieser Anwendungen basiert auf der Rekombination von Elektron-Loch-Paaren an Halbleiterbandlücken. Methoden zur Anpassung der Stärke sowie der energetischen Position der entsprechenden optischen Übergänge bilden deshalb den Schlüssel für die Entwicklung neuer, noch leistungsfähigerer Bauelemente. Die Nanostrukturierung von Halbleitermaterialien ist dabei eine vielversprechende Methode zur Herstellung von Materialsystemen in bisher unzugänglichen Frequenzbereichen und hoher optischer Ausbeute. Insbesondere nulldimensionale Systeme, sogenannte Quantenpunkte (QD), die sich wie große Moleküle verhalten [1, 2], spielen dabei in letzter Zeit eine herausragende Rolle. Dies beruht im Wesentlichen auf der *peak*-förmigen Zustandsdichte und dem starken Überlapp der Wellenfunktionen von im QD gefangenen Elektronen und Löchern [3].

In der medizinischen Diagnostik und der Umweltüberwachung hat in den letzten Jahren das Interesse an Detektoren im mittleren infraroten Spektralbereich stetig zugenommen. Insbesondere bei der qualitativen und quantitativen Bestimmung von natürlichen und künstlichen Verschmutzungen der Erdatmosphäre durch Spurengase wie z.B. CO₂ ist der Einsatz von Lasern in diesem Spektralbereich erforderlich. Die Bandlücken typischer III-V- oder II-VI-Halbleiter liegen allerdings nicht in diesem Wellenlängenbereich (3-30 μ m). Deshalb verwendet man in Anwendungen dieser Zielstellung Halbleitermaterialien wie z.B. Bleisalze mit sehr kleinen Bandlücken.

Während für III-V- und II-VI-Halbleiter [4, 5] Stranski-Krastanov-QDs [6, 7, 8] mit nahezu perfekten optischen Eigenschaften erzeugt werden konnten, verhält sich die Sachlage in IV-VI-Materialien völlig anders. Durch die Kombination von PbSe mit PbEuTe konnten zwar selbstorganisierte Quantenpunkte mit außergewöhnlichen topographischen Eigenschaften wie z.B. der Ausbildung von geordneten dreidimensionalen Superstrukturen erzeugt werden [9]. Diese Systeme besitzen in optischen Bauelementen allerdings nur sehr begrenzte Anwendungsmöglichkeiten, da aufgrund der Typ-II-Banddiskontinuität Elektronen und Löcher räumlich voneinander getrennt sind [10]. Kürzlich konnten jedoch PbTe/CdTe-QD-Systeme mit einer Typ-I-Banddiskontinuität durch thermisch induzierte Dekomposition abgedeckter Schichten hergestellt werden [11]. Die hochsymmetrischen eingebetteten PbTe-QDs weisen bei Raumtemperatur eine intensive Photolumineszenz (PL) im mittleren infraroten Frequenzbereich auf. Die Temperaturabhängigkeit des zugehörigen integrierten PL-Signals weist jedoch bei tiefen Temperaturen ein bislang nicht vollständig verstandenes anomales Verhalten auf [12]. Da für praktische Anwendungen aber ein detailliertes Verständnis dieses Effektes notwendig ist, wird eine der Aufgaben dieser Arbeit darin bestehen, eine theoretische Vorstellung von den elektronischen Eigenschaften sowie von deren

Einfluss auf die optischen Eigenschaften von in CdTe eingebetteten PbTe-QDs zu entwickeln. Dabei sind die Grenzflächen zwischen den PbTe-Nanokristalliten (NC) und der CdTe-Matrix von besonderem Interesse, da dort die größten Abweichungen von den *Bulk*-Eigenschaften vermutet werden. Da die unterschiedlichen Anordnungen der Atome an den beiden aneinandergrenzenden Steinsalz(PbTe)- und Zinkblende(CdTe)-Oberflächen zu nicht abgesättigten Bindungen führen, die bzgl. ihre Position, Orientierung und ihrem Hybridisierungsgrad nicht zueinander passen, fehlt jedoch bis heute ein fundamentales Verständnis der chemischen Natur der Grenzflächenbindungen und den daraus resultierenden atomaren Geometrien. Neben diesen strukturellen Fragestellungen sind aber auch elektronische Eigenschaften wie z.B. die genaue Größe der Banddiskontinuitäten bisher noch nicht untersucht worden. Neben dem PbTe/CdTe-System weisen auch anderer Materialkombinationen wie z.B. ErAs/AlAs oder ErAs/In_{0.5}Ga_{0.5}As ähnliche Grenzflächenstrukturen auf [13, 14, 15]. Diese sollen deshalb zu Vergleichszwecken untersucht werden.

Aufgrund der hohen numerischen Anforderungen ist die vollständige quantenmechanische Beschreibung eingebetteter Quantenpunkte auf atomarem Niveau bisher nur in einzelnen vergleichsweise kleinen Systemen mit sehr ähnlichen Kristallstrukturen der QD- und Matrixmaterialien gelungen [16, 17]. QD-Matrix-Systeme mit unterschiedlichen Geometrien wurden dagegen bisher noch nicht untersucht. Insbesondere fehlt für diese eine konsistente Methode zur atomistischen Konstruktion. Aber nicht nur die Behandlung der QD-Systeme ist eine rechentechnische Herausforderung, schon die einfachen *Bulk*-Materialien stellen hohe Anforderungen an die Theorie. So handelt es sich bei PbTe und CdTe um stark polare Materialien, was zur Herausbildung starker elektrischer Felder führt. Außerdem besitzen insbesondere die Pb-Atome eine sehr große Masse, deshalb müssen auch relativistische Effekte wie die Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt werden und damit einhergehend eine nicht-kollineare Behandlung der Spins stattfinden.

Im Rahmen dieser Arbeit verwenden wir parameterfreie so genannte *ab-initio* Simulationen zur Berechnung der strukturellen und elektronischen Eigenschaften dieser Materialsysteme. Dabei werden wir nach einer kurzen Beschreibung der theoretischen Grundlagen (Kapitel 2) und ihrer Anwendung auf reale Systeme sowie einer Einführung in das PbTe/CdTe-Materialsystem (Kapitel 3) zunächst auf die Eigenschaften von Steinsalz-Zinkblende-Grenzflächen (Kapitel 4) eingehen. Dabei werden wir uns im Besonderen auf die theoretische Modellierung von polaren Grenzflächensystemen konzentrieren, da sich in diesen durch die numerische Behandlung in Abhängigkeit von der geometrischen Anordnung künstliche, aber auch reale elektrische Felder herausbilden können. Im letzten Kapitel 5 untersuchen wir dann die Eigenschaften von freistehenden und eingebetteten QDs. Um einen Vergleich zwischen Experiment und Theorie zu ermöglichen, ist die Behandlung von für *ab-initio* Verhältnisse riesigen QD-Systemen mit einem Durchmesser von rund 2 nm, die den kleinsten experimentell beobachteten QDs entsprechen, notwendig. Zur Berechnung der Eigenschaften größerer Quantenpunkte werden wir ein analytisches Potentialtopfmodell verwenden und damit versuchen Eigenschaftstrends wie etwa die anormale Temperaturabhängigkeit der integrierten PL-Intensität der eingebetteten PbTe-QDs zu erklären.

2 Theoretische Grundlagen

Im Rahmen einer quantenmechanischen Beschreibung können Festkörper als Vielteilchensysteme aufgefasst werden. Mit ihren $\sim 10^{23}$ Teilchen widersetzen sie sich allerdings einer geschlossenen analytischen Lösung. Auch numerische Lösungsverfahren stoßen aufgrund der riesigen Teilchenzahl an ihre Grenzen. Im ersten Teil dieses Kapitels wird gezeigt, dass unter der Berücksichtigung weniger sinnvoller physikalischer Konzepte und ohne zusätzliche empirische Annahmen trotzdem eine effiziente numerische Behandlung möglich, ja sogar sehr erfolgreich ist. Im zweiten und dritten Teil wird dann genauer auf die Behandlung von zwei- (Grenzflächen) und drei- (Quantenpunkte) dimensional Systemen eingegangen.

2.1 Dichtefunktionaltheorie

Im Gegensatz zu Atomkernen besitzen Elektronen eine viel geringere Masse. Deshalb sind sie in der Lage den Bewegungen der Kerne nahezu instantan zu folgen. Diese vollständige Entkopplung von Gitter- und Elektronenbewegung wird als Born-Oppenheimer Näherung bezeichnet [18]. Das komplexe Problem der Bewegung von Atomkernen und Elektronen kann auf diese Weise dahingehend vereinfacht werden, dass zunächst nur die Bewegung der Elektronen in einem externen Potential V_{ext} behandelt wird. Dieses Potential hängt parametrisch von den Positionen der Atomkerne ab.

Ein erfolgversprechender Ansatz zur weiteren Reduzierung der Freiheitsgrade des verbleibenden Vielelektronensystems ist die Einführung der Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ als zentrale Größe. So konnten Hohenberg und Kohn schon 1964 zeigen, dass die Gesamtenergie eines Ensembles wechselwirkender Elektronen in einem externen Potential ein Funktional der Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ ist [19]

$$E[n] = T_0[n] + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{\text{XC}}[n]. \quad (2.1)$$

Dabei bezeichnet $T_0[n]$ die kinetische Energie wechselwirkungsfreier Elektronen. Das zunächst unbekannte Funktional $E_{\text{XC}}[n]$ enthält neben Austausch- und Korrelations-Beiträgen die verbliebenen Anteile der kinetischen Energie aufgrund der Elektron-Elektron-Wechselwirkung sowie eine Korrektur der Selbst-Wechselwirkung des Hartree-Terms $\frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$. Die Grundzustandsenergie erhält man durch Variation des Energiefunktional mit der Bedingung konstanter Elektronenzahl N nach der Dichte

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \left(E[n] - \mu \left[\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) - N \right] \right) = \frac{\delta T_0[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{\text{eff}}[n(\mathbf{r}); \mathbf{r}] - \mu = 0. \quad (2.2)$$

Der Lagrange-Parameter μ kann hierbei als chemisches Potential der Elektronen interpretiert wer-

den. Mit Hilfe des in Gleichung (2.2) eingeführten effektiven Potentials

$$V_{\text{eff}}[n(\mathbf{r}); \mathbf{r}] = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}), \quad (2.3)$$

mit

$$V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{XC}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (2.4)$$

kann das System wechselwirkender Elektronen formal auf ein System nicht wechselwirkender Elektronen der selben Grundzustandsdichte $n(\mathbf{r})$ abgebildet werden. Dieses genügt den Einteilchen-Bewegungsgleichungen

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + V_{\text{eff}}[n(\mathbf{r}); \mathbf{r}] \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (2.5)$$

welche auch als Kohn-Sham(KS)-Gleichungen bezeichnet werden [20]. Die Kohn-Sham-Eigenwerte ϵ_i und Funktionen $\varphi_i(\mathbf{r})$ haben zunächst keine physikalische Bedeutung. Sie stellen lediglich ein mathematisches Hilfsmittel zur Berechnung der Grundzustandsdichte

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.6)$$

dar. Später werden wir sehen, dass dennoch eine physikalische Interpretation dieser Werte möglich ist (siehe Kapitel 2.1.2). Zunächst wollen wir jedoch kurz auf eine Verallgemeinerung der ursprünglichen KS-Gleichungen (2.5) von v.Barth und Hedin [21] eingehen, welche eine Beschreibung von spinpolarisierten Systemen und sogar von nicht-kollinearen Spins erlaubt

$$\sum_{s'} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta \delta_{ss'} + V_{\text{eff}}^{ss'}[n_{ss'}(\mathbf{r}); \mathbf{r}] \right] \varphi_i(\mathbf{r}, s') = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}, s). \quad (2.7)$$

Dazu haben wir die zusätzliche Spinvariable s , die Spinoren $\varphi_i(\mathbf{r}, s)$ und die Spindichtematrix

$$n_{ss'}(\mathbf{r}) = \sum_i \varphi_i^*(\mathbf{r}, s') \varphi_i(\mathbf{r}, s) \quad (2.8)$$

eingeführt. Das verallgemeinerte effektive Potential

$$V_{\text{eff}}^{ss'}[n_{ss'}(\mathbf{r}); \mathbf{r}] = \sum_{s''} \int d\mathbf{r}' \frac{n_{s''s''}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta_{ss'} + V_{\text{ext}}^{ss'}(\mathbf{r}) + V_{\text{XC}}^{ss'}(\mathbf{r}), \quad (2.9)$$

mit

$$V_{\text{XC}}^{ss'}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{XC}}[n_{ss'}]}{\delta n_{ss'}(\mathbf{r})}, \quad (2.10)$$

ist jetzt im Allgemeinen nicht mehr spin-diagonal. Somit wird die Berücksichtigung von äußeren Magnetfeldern und des Spin-Bahn-Kopplungsterms (SOC - *spin-orbit coupling*) möglich. Ohne diese, also im kollinearen Grenzfall, kann man sich aber auf die Dichten $n^+(\mathbf{r})$ und $n^-(\mathbf{r})$ der Elektronen mit unterschiedlichen Spins beschränken und die Gleichungen (2.7)-(2.10) erheblich vereinfachen.

chen. Der Vorteil dieses Herangehen besteht darin, dass die vereinfachten Gleichungen durch die Einführung lokaler Koordinatensysteme wieder auf Systeme mit global nicht-kollinearen Spins verallgemeinert werden können.

Die Lösung der ursprünglichen sowie der verallgemeinerten KS-Gleichungen muss selbstkonsistent für jeden Zustand erfolgen, da die implizite Elektronendichte von eben jedem dieser Zustände abhängt. Eine so erhaltene Lösung liefert unter Kenntnis des exakten Austausch-Korrelations-Potentials den Grundzustand des wechselwirkenden Vielelektronensystems. Obwohl die Existenz eines universellen Funktionals $E_{XC}[n]$ durch die DFT gesichert ist, ist dessen explizite Abhängigkeit von der Teilchendichte nicht bekannt.

2.1.1 Näherungen für die Austausch-Korrelations Energie $E_{XC}[n]$

Die gebräuchlichste und zugleich einfachste Näherung zur Beschreibung des Austausch-Korrelations-Potentials ist die Lokale-Dichte-Näherung (LDA - *local density approximation*) [20] bzw. ihre Verallgemeinerung auf spinpolarisierte Systeme (LSDA - *local spin-density approximation*) [22]. Sie ersetzt unter der Annahme einer langsam variierenden Dichte die exakte Austausch-Korrelations-Energie pro Teilchen lokal durch die des homogenen Elektronengases

$$E_{XC}^{LDA}[n_{ss'}] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{\text{hom}}(n^+, n^-) \Big|_{n^\pm = n^\pm(\mathbf{r})}, \quad (2.11)$$

wobei die Spin-up $n^+(\mathbf{r})$ und Spin-down $n^-(\mathbf{r})$ Dichten die Eigenwerte der Dichtematrix $n_{ss'}(\mathbf{r})$ darstellen. Die Annahme einer langsam variierenden Dichte beschränkt die Lokale-Dichte-Näherung zunächst auf einige wenige Systeme. Sie scheint insbesondere zur Beschreibung von Clustern und Quantenpunktsystemen mit ihren hochgradig inhomogenen Elektronendichten ungeeignet zu sein. Nichtsdestotrotz hat sich gezeigt, dass die DFT in der Lokalen-Dichte-Näherung auch für solche Systeme erstaunlich gute Resultate liefert. Dies liegt vor allem darin begründet, dass sich die Ungenauigkeiten im Korrelationsanteil partiell gegenseitig aufheben. Die besten zur Verfügung stehenden Werte für $\epsilon_{XC}^{\text{hom}}$ haben Ceperley und Adler aus Vielteilchenrechnungen mittels einer quantenmechanischen Monte-Carlo-Methode erhalten [23]. Für numerische Zwecke verwenden wir eine Parametrisierung von Perdew und Zunger [24]. Für die Interpolation der lokalen Spinpolarisation n^+/n^- folgen wir dem Vorschlag von v.Barth und Hedin [21].

Wenn man die LDA als nullte Ordnung einer Einwicklung von $\epsilon_{XC}(\mathbf{r}, [n])$ am Ort \mathbf{r} interpretiert, ergibt sich eine mögliche Erweiterung durch die Berücksichtigung von Dichtegradienten bei der Berechnung der Austausch-Korrelations-Energie

$$E_{XC}[n_{ss'}] = \int d\mathbf{r} f(n^\pm, \nabla n^\pm). \quad (2.12)$$

Diese Generalisierten-Gradienten-Approximationen (GGA) führen im Allgemeinen zu einer verbesserten strukturellen Beschreibung¹. Eine systematische Verbesserung der LDA ist jedoch erst

¹Bei bestimmten Materialien, wie zum Beispiel bei Graphit, trifft dies nicht zu [25].

durch die Einbeziehung weiterer Effekte möglich.

2.1.2 Physikalische Relevanz der KS-Eigenwerte

Wie bereits erwähnt, besitzen die Lagrange-Parameter ϵ_i der Kohn-Sha- Gleichungen (2.5) formal keine physikalische Bedeutung. Lediglich der Multiplikator des höchsten besetzten Zustandes kann als Ionisierungsenergie des inhomogenen Elektronengases aufgefasst werden [26]. Trotzdem werden die ϵ_i als Einteilchenenergien interpretiert. Dieses Vorgehen wird zumindest teilweise durch die Schrödinger-Struktur der KS-Gleichungen und einem Vergleich mit den Quasiteilchenenergien der Vielteilchentheorie (siehe Kap. 2.2) gerechtfertigt. In der Tat ergibt sich für die besetzten Einteilchenzustände eine gute Übereinstimmung der KS-Eigenwerte mit dem Experiment. Wie die Erfahrung zeigt, trifft dies jedoch auf die unbesetzten Einteilchenzustände und im Besonderen auf die Bandlücke nicht zu. Diese wird zum Teil um mehr als 50% unterschätzt. In manchen Halbleitersystemen verschwindet sie sogar vollständig [27]. Dieses Problem liegt im Kohn-Sham-Formalismus selbst begründet und beschränkt sich nicht nur auf die Energien der unbesetzten Zustände und somit auf die Beschreibung von Einteilchenanregungsenergien, auch Paaranregungen werden in der Regel nicht korrekt wiedergegeben [28, 29].

Im Falle von Halbleitern oder Isolatoren ist die sogenannte Quasiteilchenbandlücke² E_{gap} als Differenz von Ionisationspotential I und Elektronenaffinität χ definiert

$$E_{\text{gap}} = I - \chi = \epsilon_{N+1,\text{DFT}}^{(N+1)} - \epsilon_{N,\text{DFT}}^{(N)} \quad (2.13)$$

dabei bezeichnet $\epsilon_{N,\text{DFT}}^{(N)}$ den höchsten besetzten DFT-Eigenwert eines N-Elektronensystems. Die KS-Bandlücke ergibt sich jedoch aus der Differenz des höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Zustandes

$$E_{\text{gap}}^{\text{KS}} = \epsilon_{N+1,\text{DFT}}^{(N)} - \epsilon_{N,\text{DFT}}^{(N)} \quad (2.14)$$

Beide Werte unterscheiden sich gerade durch die Änderung im Austausch-Korrelations-Potential bei Hinzunahme eines zusätzlichen Elektrons³

$$\Delta_{\text{XC}} \equiv E_{\text{gap}} - E_{\text{gap}}^{\text{KS}} = V_{\text{XC}}^{(N+1)} - V_{\text{XC}}^{(N)}. \quad (2.15)$$

Wie im letzten Abschnitt diskutiert wurde, werden die KS-Gleichungen im Allgemeinen nicht exakt gelöst. Benutzt man zum Beispiel die LDA zur Beschreibung des Austausch-Korrelations-Potentials, wird die erhaltene KS-LDA-Bandlücke vom exakten KS-Ergebniss abweichen

$$\Delta_{\text{XC}}^{\text{LDA}} \equiv E_{\text{gap}} - E_{\text{gap}}^{\text{KS,LDA}} = \Delta_{\text{XC}} + \Delta^{\text{KS,LDA}}. \quad (2.16)$$

²Die Bezeichnung verdeutlicht dabei, dass diese zwar Abschirmungseffekte die über das Bild unabhängiger Teilchen hinausgehen enthält (vgl. Kap. 2.2), Paarwechselwirkungen aber nicht berücksichtigt werden.

³Es kann gezeigt werden, dass $(\delta E_{\text{XC}}/\delta n(\mathbf{r}))_{N+1} - (\delta E_{\text{XC}}/\delta n(\mathbf{r}))_N = V_{\text{XC}}^{(N+1)} - V_{\text{XC}}^{(N)}$ unabhängig von der Ortskoordinate \mathbf{r} ist [28].

In den meisten Systemen ist $\Delta^{\text{KS,LDA}}$ im Vergleich zu Δ_{XC} aber von untergeordneter Bedeutung [30], so dass auch eine verbesserte Beschreibung des Austausch-Korrelations-Potentials, zum Beispiel durch nicht lokale Potentiale, nur eine geringfügige Veränderung der Bandlücke bewirkt. Eine relative einfache Methode zur Korrektur der KS-Bandlücken stellt dagegen die sogenannten ΔSCF (*delta-self-consistent field*)-Methode dar. In dieser berechnet man sowohl das Ionisationspotential $I = E_{N-1}^{\text{tot}} - E_N^{\text{tot}}$ als auch die Elektronenaffinität $\chi = E_N^{\text{tot}} - E_{N+1}^{\text{tot}}$ aus der Differenz der Grundzustandsenergien von $N - 1$, N und $N + 1$ Elektronensystemen⁴ und erhält in der Lokalen-Dichte-Approximation somit folgende Korrektur der KS-Bandlücke:

$$\Delta_{\text{SCF}}^{\text{LDA}} = E_{\text{gap}}^{\text{LDA}} - E_{\text{gap}}^{\text{KS,LDA}} = I^{\text{LDA}} - \chi^{\text{LDA}} - E_{\text{gap}}^{\text{KS,LDA}}. \quad (2.17)$$

Diese Korrektur wird oft auch als ΔSCF -Quasiteilchenkorrektur (oder *-shift*) bezeichnet. Sie ist aber nur auf räumlich beschränkte Systeme anwendbar, für die die *Confinement*-Energien größer als die Coulomb-Integrale sind. In lokalisierten Systemen wie zum Beispiel Clustern oder Quantenpunkten können auf diese Weise deutlich vergrößerte Bandlücken erzielt werden [31, 32]. Aufgrund der Stetigkeit des Austausch-Korrelations-Potentials in LDA $V_{\text{XC,LDA}}[n]$ bezüglich einer Teilchenzahländerung verschwindet $\Delta_{\text{SCF}}^{\text{LDA}}$ allerdings im Limit $N \rightarrow \infty$, d.h. in ausgedehnten Systemen. Hier bietet der im Kapitel 2.2 vorgestellte Vielteilchenformalismus eine Möglichkeit zur Korrektur des Bandlückenproblems.

2.1.3 Darstellung der KS-Eigenfunktionen

Ein unendlich ausgedehnter Kristall (*Bulk*) zeichnet sich durch seine periodische Struktur auf atomarer Ebene aus. Diese überträgt sich insbesondere auch auf das effektive KS-Potential (2.9)

$$V_{\text{eff}}^{ss'}(\mathbf{r}) = V_{\text{eff}}^{ss'}(\mathbf{r} + \mathbf{R}), \quad (2.18)$$

dabei bezeichnet \mathbf{R} einen Gittervektor. Solche periodischen Potentiale erfüllen das Bloch-Theorem [33], nach welchem die Eigenzustände des Systems in einen gitterperiodischen und einen Ebene-Wellen-Anteil aufgespalten werden können. Für Systeme mit kollinearen Spins⁵, in denen die Orts- und Spinvariablen separiert werden können, ergibt sich somit die folgende Darstellung der Einteilchen-Wellenfunktionen

$$\varphi_{n,k}^m(\mathbf{r}, s) = \frac{1}{\Omega} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{n,k}(\mathbf{r}) \eta_m(s) \quad \text{mit} \quad u_{n,k}(\mathbf{r}) = u_{n,k}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.19)$$

und der Einteilchen-Spinfunktion $\eta_m(s)$. Dabei stehen die Indizes n , k und m für den Bandindex, den Bloch-Wellenvektor und die Spinquantenzahl. Der Normierungsfaktor Ω entspricht dem Volumen des Grundgebietes. Im Fall nicht-kollinearer Spins kann $V_{\text{eff}}^{ss'}$ nicht für alle Orte \mathbf{r}

⁴Dabei müssen allerdings die Vakuum-Level der jeweiligen Grundzustandsrechnungen angeglichen werden.

⁵Im Fall kollinearer Spins kann das effektive KS-Potential spin-diagonal, d.h. $V_{\text{eff}}^{ss'} = 0$ für $s \neq s'$, gewählt werden. Deshalb zerfallen die KS-Gleichungen in einen Spin-up und einen Spin-down Anteil und die z-Komponente des Spins wird eine gute Quantenzahl. Jedes V_{XC}^s hängt aber von n^+ und n^- ab.

gleichzeitig diagonalisiert werden. Deshalb ist die Spin-z-Komponente keine gute Quantenzahl mehr. Die Einteilchen-Wellenfunktionen setzen sich in diesem Fall aus einer Linearkombination von Eigenzuständen des Spinoperators s_z zusammen $\varphi_i(\mathbf{r}, s) = a_i(\mathbf{r})\chi_\uparrow(s) + b_i(\mathbf{r})\chi_\downarrow(s)$, wobei die Koeffizienten $a_i(\mathbf{r})$ und $b_i(\mathbf{r})$ aufgrund der Gitterperiodizität eine Blochdarstellung besitzen. Somit ergibt sich im Fall nicht-kollinearer Spins folgende Spinor-Darstellung der Einteilchen-Wellenfunktionen

$$\varphi_{n,k}(\mathbf{r}, s) = a_{n,k}(\mathbf{r})\chi_\uparrow(s) + b_{n,k}(\mathbf{r})\chi_\downarrow(s). \quad (2.20)$$

2.2 Vielteilcheneffekte und Anregungszustände

Bei der Beschreibung der Vorteile der DFT für die Untersuchung von strukturellen und elektronischen Eigenschaften von Grundzuständen sind wir auch auf die Defizite bei der Beschreibung von angeregten Zuständen gestoßen. Wir haben das explizit für Einteilchenanregungsenergien diskutiert. Eine alternative Theorie für die Beschreibung von elektronischen Anregungszuständen ist die Greenschen Funktionentheorie. Hier ergeben sich die Anregungsenergien aus den Polen der Green-Funktionen in der komplexen Ebene. Im Rahmen dieser Theorie kann gezeigt werden, dass ein Kristallelektronensystem vollständig durch ein gekoppeltes Gleichungssystem, das sogenannte Fundamentale Gleichungssystem (FGS), beschrieben werden kann [34]. Dieses wurde erstmals von Hedin und Lundqvist [35] aufgestellt und ist gegeben durch die folgenden fünf Gleichungen:

$$\Sigma(1, 2) = i\hbar \int d(3, 4) W(1, 3) G(1, 4) \Gamma(4, 2; 3), \quad (2.21)$$

$$P(1, 2) = -i\hbar \int d(3, 4) G(1, 3) G(4, 1) \Gamma(3, 4; 2), \quad (2.22)$$

$$W(1, 2) = v(1, 2) + \int d(3, 4) v(1, 3) P(3, 4) W(4, 2), \quad (2.23)$$

$$\Gamma(1, 2; 3) = \delta(1, 2)\delta(1, 3) + \int d(4, 5, 6, 7) \frac{\delta\Sigma(1, 2)}{\delta G(4, 5)} G(4, 6) G(7, 5) \Gamma(6, 7; 3), \quad (2.24)$$

$$G(1, 2) = G_0(1, 2) + \int d(3, 4) G_0(1, 3) \Sigma(3, 4) G(4, 2). \quad (2.25)$$

Zur Vereinfachung der Schreibweise haben wir die üblichen Abkürzungen für die Orts-, Spin- und Zeitkoordinaten

$$(1) = (\mathbf{x}_1, s_1, t_1)$$

eingeführt. Die Austausch-Korrelations-Selbstenergie $\Sigma(1, 2)$ - kurz Selbstenergie - enthält die Teile der Elektron-Elektron-Wechselwirkung, die noch nicht im Hartree-Term $V_H(1) = \int d(2) v(1, 2) G(2, 2^+)$ enthalten sind. Die Polarisationsfunktion $P(1, 2)$ des Systems wird in Gleichung (2.22) definiert. Weiterhin bezeichnet $W(1, 2)$ das abgeschirmte Coulomb-Potential sowie $v(1, 2) = \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \delta(t_1 - t_2) \delta_{s_1 s_2}$ das übliche Coulomb-Potential. Die Vertexfunktion $\Gamma(1, 2; 3)$ wird in Gleichung (2.24) mit Hilfe der vollen Greenschen Einteilchenfunktion $G(1, 2)$ und der Selbstenergie $\Sigma(1, 2)$ definiert. Die Greensfunktion bei Vernachlässigung von Austausch- und Korrelations-

effekten $G_0(1,2)$ genügt der Bewegungsgleichung

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} + \frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{x}_1}^2}{2m_0} - V_{\text{ext}}(1) - V_{\text{H}}(1) \right] G_0(1,2) = \delta(1,2). \quad (2.26)$$

In dieser ist das Vielteilchenproblem formal auf ein effektives Einteilchen-Problem zurückgeführt worden. Der Selbstenergie-Operator $\Sigma(1,2)$ ist allerdings im Allgemeinen nicht mehr hermitesch, d.h. er besitzt komplexe Eigenwerte, was einer endlichen Lebensdauer der betrachteten Teilchen entspricht. Man hat es also nur noch mit sogenannten Quasiteilchen zu tun deren Propagation von (1) nach (2) durch die vollständige Greensche Einteilchenfunktion $G(1,2)$ beschrieben wird. Die Bezeichnung Quasiteilchen verdeutlicht, dass es sich hierbei nicht mehr um einzelne Elektronen oder Löcher handelt, sondern vielmehr um elektronen- oder lochartigen Objekte, die auch Wechselwirkungsanteile enthalten.

2.2.1 Quasiteilchenshift

Bei genauerer Betrachtung der Bewegungsgleichung (2.26) stellt man eine formale Ähnlichkeit mit den KS-Gleichungen (2.5) fest. Diese kann benutzt werden, um den KS-Eigenwerten im Nachhinein eine physikalische Bedeutung zukommen zu lassen. So kann zumindest im Fall kollinearere Spins und unter Vernachlässigung der Satellitenstrukturen der Einteilchen-Greensfunktionen [36, 37] der Quasiteilchenshift $\Delta_{n,k}^m$ eingeführt werden. Mit dessen Hilfe erhält man Quasiteilchenenergien, in erster Ordnung Störungstheorie

$$\epsilon_{n,k}^{m;\text{QP}} = \epsilon_{n,k}^{m;\text{KS}} + \Delta_{n,k}^m. \quad (2.27)$$

Es kann des Weiteren gezeigt werden, dass unter Vernachlässigung der nicht diagonalen Elemente von Σ

$$\Delta_{n,k}^m \approx \langle \varphi_{n,k}^m | \Sigma(\epsilon_{n,k}^{m;\text{QP}}) - V_{\text{XC}} | \varphi_{n,k}^m \rangle \quad (2.28)$$

ist [37]. Die hier verwendete Darstellung des Quasiteilchenshifts mit Hilfe von KS-Eigenfunktionen ist in ausgedehnten Systemen gerechtfertigt, da in diesen die KS- und QP-Orbitale praktisch identisch sind [38]. In stark lokalisierten Systemen ist dagegen eine Überprüfung dieser Näherung vorzunehmen.

Zur Berechnung des Quasiteilchenshifts $\Delta_{n,k}^m$ muss das FGS im Prinzip selbstkonsistent gelöst werden. Es ist jedoch klar, dass dies nur näherungsweise gelingen kann. Eine in der Literatur oft verwendete Näherung ist die bereits 1965 von Hedin eingeführte GW-Approximation [34, 39]. Der auf diese Weise erhaltene Quasiteilchenshift $\Delta_{n,k}^{m,\text{GW}}$ führt in zahlreichen Systemen zu einer deutlich verbesserten Beschreibung der Bandlücke. Interessanterweise werden optische Spektren (bis auf eine generelle Blauverschiebung) dagegen nur geringfügig besser als im reinen KS-Formalismus beschrieben. Der Grund hierfür ist das Verharren im Bild unabhängiger (Quasi)Teilchen. In optischen Experimenten werden hingegen Elektron-Loch-Paare (sogenannte Exzitonen) erzeugt bzw. vernichtet. In diesen unterliegen Elektronen und Löcher aber einer abgeschirmten Coulomb-

Anziehung und sind somit nicht mehr wechselwirkungsfrei. Für eine akkurate Beschreibung der optischen Eigenschaften ist es deshalb in vielen Systemen unerlässlich über das Bild unabhängiger (Quasi)Teilchen hinaus zu gehen und exzitonische Effekte zu berücksichtigen. Zu diesem Zwecke müsste die Bethe-Salpeter-Gleichung (2.24) der Vertexfunktion Γ beispielsweise unter Verwendung der Selbstenergie in GW-Näherung $\Sigma^{\text{GW}} = GW$ gelöst werden.

2.2.2 Exzitonische Effekte

Da ein direkter Zusammenhang zwischen der mikroskopischen dielektrischen Funktion⁶ $\varepsilon(1,2)$ und der Polarisationsfunktion (2.22) besteht

$$\varepsilon(1,2) = \delta(1-2) - \int d3v(1-3)P(3,2), \quad (2.29)$$

ist selbige von zentraler Bedeutung für die Beschreibung optischer Eigenschaften von Festkörpern. Dabei kann die Polarisationsfunktion auf verschiedenen theoretischen Ebenen, z.B. mit (*ladder-approximation*, Γ nur mit Leiterdiagrammen $\delta\Sigma/\delta G \sim W$) und ohne (*random-phase-approximation*, $\Gamma \equiv 1$) Berücksichtigung der Elektron-Loch-Wechselwirkung, behandelt werden. Führt man nun noch den Übergang zur makroskopischen dielektrischen Funktion (vgl. Kap. 2.4.2) durch können auf diese Weise exzitonische und Lokalfeld-Effekte⁷ bei der Berechnung optischer Spektren berücksichtigt werden [34].

Ist man nicht am gesamten optischen Spektrum interessiert, sondern nur an den niedrigsten Paar-Anregungsenergien E_{e-h}^{Pair} , bietet sich in lokalisierten Systemen eine im Vergleich zur BSE numerisch weitaus effizientere Methode an [41, 32, 42]. Sie basiert auf einer Erweiterung der herkömmlichen ΔSCF -Methode. Dabei werden die Paar-Anregungsenergien als Differenz der Gesamtenergien eines Systems im Grundzustand $E(N, g)$ und des selben Systems mit angeregtem Elektron-Loch-Paar $E(N, e-h)$ gebildet:

$$E_{e-h}^{\text{Pair}} = E(N, e-h) - E(N, g). \quad (2.30)$$

Durch dieses Vorgehen werden sowohl Austausch- und Korrelationseffekte als auch die Coulomb-Anziehung von Elektronen und Löchern berücksichtigt. In ausgebreiteten Systemen versagt diese Näherung jedoch aus den gleich Gründen wie die herkömmliche ΔSCF -Methode (siehe Kapitel 2.1.2). Typischerweise kann dieses Schema in der praktisch Anwendung mit Hilfe eines Besetzungskonstraints wieder auf zwei DFT-Grundzustandsrechnungen zurückgeführt werden.

⁶Eigentlich handelt es sich hierbei nur um den elektronischen Anteil der dielektrischen Funktion, da durch die Born-Oppenheimer-Näherung die Bewegung der Gitteratome nur parametrisch berücksichtigt wird.

⁷Der Unterschied zwischen makroskopischer und mikroskopischer Polarisationsfunktion, d.h. die Lokalfeldeffekte, werden durch einen kurzreichweitigen nicht-abgeschirmten Elektron-Loch-Austauschterm beschrieben [40].

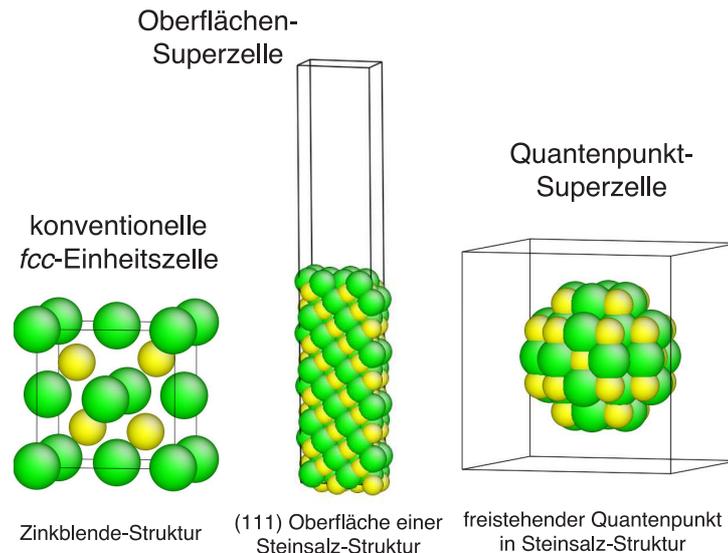


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung verschiedener Zellgrößen und Anwendungen. Anionen sind in gelb und Kationen in grün abgebildet.

2.3 Anwendung auf Grenzflächen und Quantenpunkte

2.3.1 Superzellen

Die im Kapitel 2.1.3 eingeführte Bloch-Darstellung der KS-Wellenfunktionen (2.19) bzw. (2.20) wurde ursprünglich zur Behandlung von translationsinvarianten Systemen wie z.B. unendlich ausgedehnten Kristallen eingeführt. Ein wesentlicher Vorteil der Periodizität dieser Systeme ist die Möglichkeit die KS-Eigenfunktionen nach ebenen Wellen zu entwickeln und somit den numerischen Aufwand stark zu reduzieren. Bei der Beschreibung von Grenzflächen oder Quantenpunkten ist die Translationsinvarianz jedoch in mindestens einer Richtung verletzt. Um dennoch die Vorzüge der Bloch-Darstellung bei der numerischen Behandlung von Grenzflächen oder Quantenpunkten verwenden zu können, benutzt man die sogenannte Superzellenmethode und damit periodische Randbedingungen auf einer allerdings geänderten Längenskala, d.h. man verwendet an Stelle der primitiven Einheitszelle eines Kristallgitters eine sehr viel größere Zelle, welche wiederum periodisch fortgesetzt wird, so dass ein sogenanntes Supergitter entsteht. Ist die auf diese Weise erzeugte Superzelle (SZ) hinreichend groß, können in ihr im Prinzip alle Systeme reduzierter Translationssymmetrie näherungsweise behandelt werden, insbesondere wird die Modellierung von Nanostrukturen jeglicher Art ermöglicht [43]. Zur Illustration sind in Abb. 2.1 die konventionelle Einheitszelle einer Zinkblende-Struktur, eine Oberflächen- und eine QD-Superzelle dargestellt. Die genaue Zellgröße variiert von System zu System und muss unter Verwendung geeigneter Konvergenzkriterien ausgetestet werden. Eine detaillierte Beschreibung der verwendeten Superzellen wird in den Kapiteln 3.3 und 3.4 für die in dieser Arbeit betrachteten Grenzflächen- und Quantenpunktsysteme gegeben.

Der größte Vorteil der Superzellenmethode, die periodischen Randbedingungen und damit einhergehend die Möglichkeit zur Entwicklung der KS-Eigenfunktionen nach ebenen Wellen, ist

auch ihr größter Nachteil. In Grenzflächen-Superzellen treten z.B. immer zwei im Allgemeinen verschiedene Grenzflächen auf (vgl. Kap. 2.3.2 und 3.3), was insbesondere bei der Modellierung langreichweitiger elektrischer Felder Schwierigkeiten bereitet. Außerdem müssen die Superzellen zum Teil sehr groß gewählt werden um künstliche Wechselwirkungen mit den Nachbarzellen zu vermeiden. Bei der numerischen Behandlung stößt man deshalb sehr schnell an die Grenzen der heutigen Rechentechnik. So können im Rahmen einer *ab-initio* Beschreibung Systeme mit deutlich mehr als 15.000 Valenzelektronen (entspricht ca. 1.000 Atomen) nicht mehr mit vertretbarem Aufwand berechnet werden. Für die hier untersuchten eingebetteten PbTe-Quantenpunkte bedeutet das, dass wir auf QD-Durchmesser von rund 2 nm beschränkt sind.

Da in Systemen mit zumindest teilweise aufgehobener Translationsinvarianz die *Bulk*-Kristallstruktur im Allgemeinen nicht mehr der Grundzustandsstruktur entspricht, muss diese angepasst werden. Dazu werden die auf die Atome wirkenden Hellmann-Feynman-Kräfte berechnet und zur Relaxation der Atomkoordinaten und damit zum Auffinden der neuen Gleichgewichtsstruktur verwendet. In sämtlichen Rechnungen dieser Arbeit wurde, wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt, eine solche strukturelle Optimierung durchgeführt bis alle inter-atomaren Kräfte einen Wert kleiner als 20 meV/Å angenommen haben.

2.3.2 Grenzflächenenergie

Die Grenzflächenenergie $E_{\text{free}}^{\text{inter}}(hkl)$ oder genauer gesagt die freie Überschussenergie einer Grenzfläche der Orientierung $\langle hkl \rangle$ kann im Grenzfall tiefer Temperaturen (d.h. $T = 0$ K) als Differenz der Gesamtenergie einer stöchiometrischen Superzelle $E^{\text{tot}}[\text{Mat1}/\text{Mat2}](hkl)$ und der entsprechenden chemischen *Bulk*-Potentiale $\mu_{\text{Mat1}}^{\text{bulk}}$ und $\mu_{\text{Mat2}}^{\text{bulk}}$ berechnet werden

$$E_{\text{free}}^{\text{inter}}(hkl) = \frac{1}{2} \left[E^{\text{tot}}[\text{Mat1}/\text{Mat2}](hkl) - N_{\text{Mat1}} \mu_{\text{Mat1}}^{\text{bulk}} - N_{\text{Mat2}} \mu_{\text{Mat2}}^{\text{bulk}} \right]. \quad (2.31)$$

Dabei bezeichnet N_{Mat1} (N_{Mat2}) die Anzahl der Atome oder Atomgruppen der Materialsorte Mat1 (Mat2). Die chemischen *Bulk*-Potentiale ergeben sich im Fall stofflich homogener Phasen als freie Enthalpie pro Teilchen [44], für Festkörper also im Wesentlichen als die negativen Kohäsionsenergien. Unter Vernachlässigung der als klein angenommenen pV - und Entropieterme⁸ können sie aus der Gesamtenergie des *Bulk*-Materials pro Formeleinheit berechnet werden.

Ein erheblicher Nachteil dieser sehr effektiven und einfachen Methode resultiert aus dem gleichzeitigen Auftreten von zwei im Allgemeinen verschiedenen Anion- (A) oder Kation-terminierten (B) Grenzflächen pro Superzelle. Deshalb kann auch nur der Mittelwert dieser beiden Grenzflächenenergien berechnet werden. Eine weitere Komplikation bei der Berechnung polarer Grenzflächenenergien tritt bei Behandlung der durch Grenzflächenladungen induzierten elektrostatischen Felder \mathcal{E}^{ind} auf. Eine detaillierte Diskussion dieser Effekte und der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Modelle wird im Kapitel 3.3 gegeben. Für Kristallrichtungen, die zu nicht-polaren⁹

⁸Die freie Enthalpie ist als $G = U + pV - TS$ definiert. Mit der inneren Energie $U =$ Gesamtenergie unserer Rechnungen, dem Druck p , dem Volumen V , der Temperatur T und der Entropie S .

⁹Mit polaren Kristallrichtungen bezeichnet man solche Orientierungen entlang derer sich anionische und kationi-

Grenzflächen führen, ist es jedoch möglich symmetrische und gleichzeitig stöchiometrische Superzellen mit identischen Grenzflächen zu konstruieren. In einem solchen Fall kann die tatsächliche, ungemittelt Grenzflächenenergie mittels Gleichung (2.31) bestimmt werden.

Es existiert zwar eine Methode mit der Grenz- und Oberflächenenergien isolierter lateraler Objekte konsistent berechnet werden können, diese basiert jedoch auf dem Energie-Dichte-Formalismus von Chetty and Martin [45], welcher sehr hohe Anforderungen an die Rechentechnik stellt [46] und somit für die von uns betrachteten Systeme nicht in Frage kommt. Im Folgenden beziehen wir uns deshalb immer auf den Mittelwert der A- und B-Grenzflächen, wenn wir von Grenzflächenenergien polarer Grenzflächen sprechen. Andererseits beobachtet man für freie Oberflächen, deren Stöchiometrie und Geometrie bezogen auf die atomaren *Bulk*-Positionen relaxiert wurde, nur sehr geringe Änderungen der Oberflächenenergie bezüglich der Polarität. Im Fall von *zb*-InAs zum Beispiel variiert die Oberflächenenergie zwischen $42 \text{ meV}/\text{Å}^2$ [für A(111)] und $49 \text{ meV}/\text{Å}^2$ [für B(111)]. [47] Da diese kleinen Energievariationen nahe an unseren numerischen Unsicherheiten liegen, werden wir diese für die von uns betrachteten Systeme vernachlässigen.

Verzichtet man auf die Forderung der Stöchiometrie, kann man in einigen Fällen auch für polare Kristallrichtungen Superzellen mit identischen Grenzflächen konstruieren (vgl. Kapitel 3.3). Allerdings muss in diesem Fall die Gleichung (2.31) zu

$$E_{\text{free}}^{\text{inter}}(hkl)[\mu_i] = \frac{1}{2} \left[E^{\text{tot}}[\text{Mat1}/\text{Mat2}](hkl) - N_{\text{Mat1}} \mu_{\text{Mat1}}^{\text{bulk}} - N_{\text{Mat2}} \mu_{\text{Mat2}}^{\text{bulk}} - \sum_i N_i^* \mu_i \right] \quad (2.32)$$

erweitert werden. Das bedeutet insbesondere, dass die Grenzflächenenergie $E_{\text{free}}^{\text{inter}}$ von der Anzahl N_i^* überschüssiger Atome der Sorten i abhängig wird. Dabei geht man davon aus, dass die Grenzfläche aus Atomen gebildet wird, die Reservoirien mit den entsprechenden chemischen Potentialen μ_i entstammen. Mit der Wahl von Reservoirien wird theoretisch versucht wesentliche Aspekte der Präparation von Grenz- bzw. Oberflächen beim Wachstum oder der Annihilation (zumindest für Prozesse nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht) zu simulieren.

Im Fall kristalliner einkomponentiger Materialien ergeben sich die chemischen Potentiale aus der Gesamtenergie pro Teilchen [44]. Für mehrkomponentige Systeme wird die Situation etwas komplizierter. Im Fall des thermodynamischen Gleichgewichts können jedoch auch dann zumindest deren Wertebereiche eingeschränkt werden. So ist die Obergrenze von μ_i durch das chemische Potential der kondensierten Phase des entsprechenden Elements μ_i^{bulk} gegeben:

$$\mu_i \leq \mu_i^{\text{bulk}}. \quad (2.33)$$

Die Obergrenze entspricht dabei einem Reservoir in dem genügend viele Atome der Sorte i zur Verfügung stehen um *bulk*-artige Cluster oder Kristalle dieses Elements zu bilden. Besteht nun zum Beispiel die Festkörperverbindung Mat1 aus Atomen der Sorte i und j und liegt diese im Gleichgewicht mit der Grenzfläche vor (wie es bei dicken Schichten und Substraten der Fall ist),

sche Atomlagen abwechseln. Entlang nicht-polarer Richtungen beobachtet man dagegen atomare Lagen mit einem stöchiometrischen Verhältnis von Anionen und Kationen.

so muss die Summe der chemischen Potentiale μ_i und μ_j gleich dem chemischen Potential der Festkörperphase $\mu_{\text{Mat1}}^{\text{bulk}}$ sein

$$\mu_i + \mu_j = \mu_{\text{Mat1}}^{\text{bulk}}. \quad (2.34)$$

Wäre diese Gleichung nicht erfüllt, so könnte durch eine Umordnung der Phasen Energie gewonnen werden. Das chemische Potential $\mu_{\text{Mat1}}^{\text{bulk}}$ kann des Weiteren mit Hilfe der Bildungsenthalpie ΔH_f^{Mat1} in Beziehung zu den chemischen Potentialen der *Bulk*-Phase der einzelnen Elemente gesetzt werden

$$\mu_{\text{Mat1}}^{\text{bulk}} = \mu_i^{\text{bulk}} + \mu_j^{\text{bulk}} - \Delta H_f^{\text{Mat1}}. \quad (2.35)$$

Fasst man nun die Gleichungen (2.33), (2.34) und (2.35) zusammen erhält man einen endlichen Wertebereich des chemischen Potentials μ_i :

$$-\Delta H_f^{\text{Mat1}} \leq \Delta\mu_i = \mu_i - \mu_i^{\text{bulk}} \leq 0. \quad (2.36)$$

Die beiden Grenzfälle der obigen Gleichung entsprechen dabei dem Überangebot bzw. Mangel von Atomen der Sorte i bzw. j (rechte Seite) oder von Atomen der Sorte j bzw. i (linke Seite). Die Absolutwerte der chemischen Potentiale μ_i sind von numerischen Details wie z.B. der Wahl des Austausch-Korrelations-Funktionalen oder der Wahl der Pseudopotentiale (siehe Kap. 2.5) abhängig. Definiert man jedoch den Energienullpunkt wie in Gleichung (2.36) geschehen durch die Gesamtenergie pro Stoffeinheit in kondensierter Phase, so erhält man näherungsweise rechnungsunabhängige Größen $\Delta\mu_i$. Auf diese Weise ist zumindest eine indirekte Modellierung der experimentellen Wachstumsbedingungen möglich. Eine schöne Illustration ist z.B. die Beschreibung einer CdTe-Oberfläche. Die Potentiale μ_{Cd} und μ_{Te} stehen gemäß Gleichung (2.34) in Beziehung zu $\mu_{\text{CdTe}}^{\text{bulk}}$, dem chemischen Potential des CdTe-Substrates. Durch die Variation von μ_{Cd} und μ_{Te} um ihren jeweiligen *Bulk*-Wert herum können nun verschiedene Wachstumsbedingungen eingestellt werden.

2.3.3 Wulff-Konstruktion

Für eine sinnvolle und effiziente Modellierung von eingebetteten bzw. freistehenden (kolloidalen) Quantenpunkten ist es sinnvoll einen möglichst realitätsnahen Startpunkt für die dann folgende Strukturoptimierung zu finden. Da in dieser Arbeit nahezu spannungsfreie PbTe/CdTe-QD-Matrix Systeme, die durch eine *Annealing*-Prozedur erzeugt wurden und die sich deshalb im thermischen Gleichgewichtszustand befinden [11], modelliert werden sollen, ist davon auszugehen, dass die makroskopische Gleichgewichtsform (*ECS - equilibrium crystal shape*) bzw. die Form mesoskopischer Kristalle hauptsächlich von den zugehörigen Grenz- bzw. Oberflächenenergien bestimmt wird. Deshalb verwenden wir die in der Literatur beschriebene Wulff-Konstruktion mit deren Hilfe die ECS von beliebigen Objekten bei Kenntnis der zugehörigen Grenz- bzw. Oberflächenenergien $\gamma_{\text{free}}^{\text{inter}}$ aller potentiell möglicher Orientierungen $[hkl]$ berechnet werden kann. Dabei

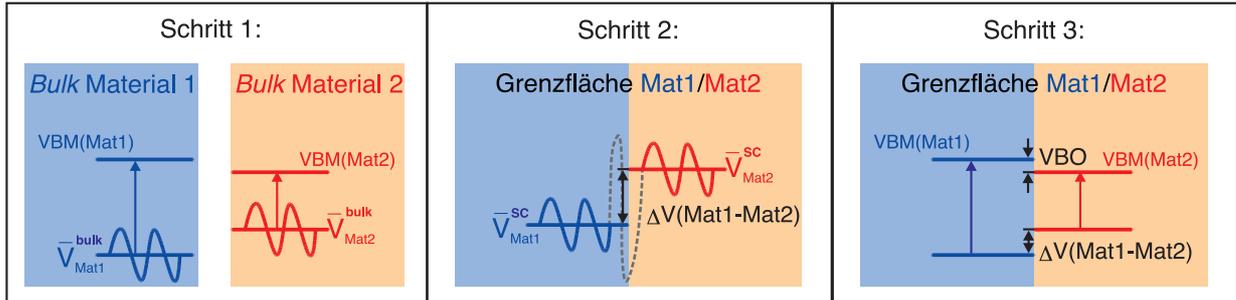


Abbildung 2.2: (Schritt 1) Berechnung der Position des Valenzbandmaximums (VBM) mit Bezug zum gemittelten elektrostatischen Potential \bar{V}_{Mat} des jeweiligen Bulk-Materials. (Schritt 2) Bestimmung des Potentialsprungs $\Delta V(\text{Mat1-Mat2})$ an der Grenzfläche der beiden Materialien. (Schritt 3) Festlegung des Bezugspunktes der VBMs von Mat1 und Mat2 durch $\Delta V(\text{Mat1-Mat2})$.

wird die ECS genau dann angenommen, wenn die gesamte Grenz- bzw. Oberflächenenergie F des zu untersuchenden Objekts bei gegebenem festen Volumen V minimal wird [48]. Vernachlässigt man Beiträge von Kanten und Ecken ergibt sich

$$F = \oint_{A(V)} \gamma_{\text{free}}^{\text{inter}}(hkl) d\mathbf{A}, \quad (2.37)$$

wobei das Flächenelement $d\mathbf{A} = \mathbf{n} dA$ parallel zur Normalen \mathbf{n} der Orientierung $[hkl]$ ist.

2.4 Elektronische und Optische Eigenschaften

2.4.1 Banddiskontinuität

Zur Berechnung von sogenannten natürlichen Banddiskontinuitäten an Halbleitergrenzflächen folgen wir einer Idee von van de Walle and Martin [49] und benutzen ein in Abb. 2.2 schematisch dargestelltes Dreistritverfahren. Im ersten Schritt werden zunächst die Positionen der Valenzbandmaximas (VBM) mit Bezug zu den gemittelten elektrostatischen Potentialen $\bar{V}_{\text{Mat1}}^{\text{bulk}}$ und $\bar{V}_{\text{Mat2}}^{\text{bulk}}$ der beteiligten Bulk-Materialien Mat1 und Mat2 bestimmt. Da das oberste besetzte Valenzband im Allgemeinen eine \mathbf{k} -Raumdispersion aufweist, ist auch der Wert des lokalen VBM¹⁰ \mathbf{k} -Punkt abhängig $\epsilon_{\text{Mat}}^{\text{VBM}}[\mathbf{k}]$. In einem zweiten Schritt berechnen wir den Potentialunterschied

$$\Delta V(\text{Mat1} - \text{Mat2}) = \bar{V}_{\text{Mat1}}^{\text{SZ}} - \bar{V}_{\text{Mat2}}^{\text{SZ}} \quad (2.38)$$

an der Grenzfläche der beiden Halbleitermaterialien. Zu diesem Zwecke wird das ebenengemittelte elektrostatische Potential der Grenzflächen-Superzelle entlang der Richtung der Grenzflächennormalen geplottet. Die Werte $\bar{V}_{\text{Mat1}}^{\text{SZ}}$ und $\bar{V}_{\text{Mat2}}^{\text{SZ}}$ lassen sich dann durch einfache Median-Bildung in den jeweiligen Superzellbereichen ablesen.

Im dritten Schritt identifiziert man nun $\bar{V}_{\text{Mat}}^{\text{SZ}}$ und $\bar{V}_{\text{Mat}}^{\text{bulk}}$ miteinander. Dies ist nur in hinreichend großen Superzellen möglich, in denen Bereiche existieren in denen die atomaren Oszillationen der

¹⁰Mit *lokal* ist hier eine Lokalität bezüglich der \mathbf{k} -Punkt gemeint.

elektrostatischen *Bulk*- und *SZ*-Potentiale miteinander übereinstimmen. Auf diese Weise ergibt sich der Valenzband-Offset (VBO) *lokal* zu

$$\text{VBO}_{k_1, k_2} = \epsilon_{\text{Mat1}}^{\text{VBM}}[\mathbf{k}_1] - \epsilon_{\text{Mat2}}^{\text{VBM}}[\mathbf{k}_2] - \Delta V(\text{Mat1} - \text{Mat2}). \quad (2.39)$$

Neben den *lokalen* VBOs sind oft auch die absoluten Valenzbanddiskontinuitäten von Interesse. Zu deren Berechnung werden die jeweiligen globalen VBMs verwendet. Im Falle von Blei- und Cadmiumtellurid sind diese am \mathbf{L} bzw. Γ Punkt lokalisiert, wie wir im Kapitel 3.1 noch sehen werden. Um die Leitungsband-Offsets (CBO) zu berechnen, verwenden wir die Werte der Bandlücken der entsprechenden Materialien¹¹

$$\text{CBO}_{k_1, k_2} = E_{\text{gap}}^{\text{Mat2}}[\mathbf{k}_2] - E_{\text{gap}}^{\text{Mat1}}[\mathbf{k}_1] - \text{VBO}_{k_1, k_2}. \quad (2.40)$$

Die gesamte bisher beschriebene Prozedur basiert auf der Auswertung der KS-Bandstrukturen. Es werden also Anregungs- oder Vielteilchenaspekte nur über die Bandlücken berücksichtigt. Da Quasiteilcheneffekte in den meisten Materialien, auch in PbTe und CdTe, nur einen sehr geringen Einfluss auf die relative Position der VBMs haben [50], können diese bei der Berechnung der VBOs vernachlässigt werden. Im Gegensatz dazu spielen die Quasiteilchenkorrekturen bei der Berechnung der Bandlücken eine nicht zu vernachlässigende Rolle (siehe Kapitel 2.1.2 und 2.2). Deshalb werden wir im Rahmen dieser Arbeit, sofern nichts anderes erwähnt wird, experimentell bestimmte *Bandgap*-Werte zur Berechnung der CBOs benutzen.

2.4.2 Optische Spektren

Eine sehr effektive experimentelle Methode zur Untersuchung elektronischer Eigenschaften von Festkörpern ist die Aufnahme von optischen Spektren. Um einen direkten Vergleich theoretischer Simulationen und experimenteller Untersuchungen zu ermöglichen, ist es daher von großem Nutzen makroskopische Absorptionsspektren eines Festkörpers aus dessen mikroskopischen elektronischen Eigenschaften berechnen zu können. Die relevante physikalische Größe zur Beschreibung dieser Effekte ist der Absorptionskoeffizient $\alpha(\hat{\mathbf{q}}, \omega)$. Im Allgemeinen hängt dieser von der einstrahlten Energie $\hbar\omega$ und der Einstrahlungsrichtung $\hat{\mathbf{q}} = \mathbf{q}/|\mathbf{q}|$ ab und steht in folgender Beziehung zum makroskopischen dielektrischen Tensor $\epsilon_{\text{M}}^{\alpha\beta}(\omega)$ [51, 52]:

$$\alpha(\hat{\mathbf{q}}, \omega) = \frac{\omega}{nc} \text{Im}[\epsilon_{\text{M}}(\hat{\mathbf{q}}, \omega)]. \quad (2.41)$$

Dabei bezeichnet n den Brechungsindex des Materials und

$$\epsilon_{\text{M}}(\hat{\mathbf{q}}, \omega) = \sum_{\alpha\beta} \hat{q}_{\alpha} \epsilon_{\text{M}}^{\alpha\beta}(\omega) \hat{q}_{\beta} \quad (2.42)$$

¹¹Dieses Verfahren ist zunächst auf direkte *Gaps* beschränkt, kann aber durch die Einführung von zwei weiteren \mathbf{k} -Vektoren auch auf indirekte *Gaps* $E_{\text{gap}}^{\text{Mat}}[\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2]$ erweitert werden.

die makroskopische dielektrische Funktion. Deren Zusammenhang mit der mikroskopischen dielektrischen Matrix¹² $\varepsilon_{GG'}(\mathbf{q}, \omega)$ wird nach Adler [53] und Wiser [54] im optischen Grenzfall ($q \rightarrow 0$) durch zweifache Inversion hergestellt

$$\varepsilon_M(\hat{\mathbf{q}}, \omega) = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{[\varepsilon_{00}(\mathbf{q}, \omega)]^{-1}}. \quad (2.43)$$

Dabei bezeichnen G und G' jeweils reziproke Gittervektoren. Bei Vernachlässigung von Lokalfeldkorrekturen ($G = G' = 0$) entspricht dem makroskopischen dielektrischen Tensor das sogenannte Kopfelement der mikroskopischen dielektrischen Matrix $\varepsilon_{00}(\hat{\mathbf{0}}, \omega)$. In der Näherung unabhängiger (Quasi)Teilchen (siehe Kapitel 2.2) und unter Vernachlässigung von Intra-Bandbeiträgen¹³ ist dieses gegeben durch [55]

$$\varepsilon_M^{\alpha\beta}(\omega) = \delta_{\alpha\beta} - \frac{8\pi e^2 \hbar^2}{m_0^2 \Omega} \sum_k \sum_{nm} \frac{f(\varepsilon_{n,k}) - f(\varepsilon_{m,k})}{[\varepsilon_{n,k} - \varepsilon_{m,k}]^2} \frac{\langle n\mathbf{k} | p^\alpha | m\mathbf{k} \rangle \langle m\mathbf{k} | p^\beta | n\mathbf{k} \rangle}{\varepsilon_{n,k} - \varepsilon_{m,k} - \hbar(\omega + i\eta)}. \quad (2.44)$$

Dabei bezeichnet m_0 die Elektronenmasse, Ω das Kristallvolumen und $\langle n\mathbf{k} | p^\alpha | m\mathbf{k} \rangle$ die Impulsmatrixelemente. Die Besetzungszahl der jeweiligen Einteilchenzustände $|n\mathbf{k}\rangle$ wird durch die Fermifunktion $f(\varepsilon_{n,k})$ beschrieben. Die kleine reelle Größe η kann als Verbreiterungsparameter betrachtet werden. Im Prinzip können alle in Gleichung (2.44) auftretenden Größen mit Hilfe der KS-Eigenfunktionen und Eigenwerte (und eventueller Quasiteilchenkorrekturen) berechnet werden. In dieser Arbeit werden wir uns jedoch bei der Berechnung optischer Eigenschaften auf die Verwendung eines Modellsystems (vgl. Kap. 5.3.5.2) zurückziehen, da nur so die experimentell beobachteten QD-Durchmesser von mehr als 20 nm erreicht werden können.

Fallen die kartesischen Koordinaten mit den Hauptachsen des Kristalls zusammen, wird der makroskopische dielektrische Tensor diagonal. Darüber hinaus kann für die in dieser Arbeit betrachteten kubische Kristalle gezeigt werden, dass alle Diagonalelemente den gleichen Wert annehmen, so dass als einzige unabhängige Komponente eine skalare Funktion $\varepsilon_M(\omega) = \varepsilon_M^{xx}(\omega) = \varepsilon_M^{yy}(\omega) = \varepsilon_M^{zz}(\omega)$ übrig bleibt.

2.5 Modellierung der Elektron-Ion-Wechselwirkung und Darstellung der Wellenfunktionen

Alle Grundzustands- und Elektronenstrukturechnungen, die hier präsentiert werden, wurden mit dem Programmpaket *Vienna Ab-initio Simulation Package* (VASP) durchgeführt [56, 57]. Wie in Kapitel 2.1.1 diskutiert wurde, wird zur Beschreibung der Austausch-Korrelationsenergie E_{XC} die LDA mit einer Parametrisierung von Perdew und Zunger [24] verwendet. Um eine effizientere numerische Behandlung zu ermöglichen, beschränken wir uns auf die Behandlung von Valenzelektronen. Deren Wechselwirkung mit den verbliebenen Rumpfonen wird durch Pseudopoten-

¹²Fourier-transformierte der dielektrischen Funktion aus Gleichung (2.29)

¹³Im Falle vollständig gefüllter bzw. leerer Bänder verschwinden sämtliche Intra-Bandbeiträge.

tiale beschrieben, die im Rahmen der *projector augmented wave method* (PAW) erzeugt werden [58]. In II-VI-Halbleitern geben die äußeren d -Elektronen Anlass zu sehr flachen *Semicond*-Bändern, welche essentiell zur chemischen Bindung beitragen [59]. Aus diesem Grund werden in allen Rechnungen zur Strukturoptimierung die äußeren $Cd5s$ - und $Cd4d$ -Elektronen als Valenzelektronen beschrieben. Bei der Berechnung elektronischer Eigenschaften haben wir dagegen zu Testzwecken zum Teil auf die Behandlung der $Cd4d$ -Elektronen als Valenzelektronen verzichtet. Da die energetische Position der $Pb5d$ -Elektronen im gleichen Bereich wie die der $Cd4d$ -Elektronen liegt, werden neben den $Pb6s$ - und $Pb6p$ - auch die $Pb5d$ -Elektronen als Valenzelektronen behandelt. Im Fall der Te-Atome werden dagegen nur die $5s$ - und $5p$ -Elektronen als Valenzelektronen behandelt, während die wesentlich tiefer liegenden $Te4d$ -Elektronen nur indirekt bei der Erzeugung der entsprechenden Pseudopotentiale berücksichtigt werden. Zur Modellierung von III-V-Halbleitern wie InAs und GaAs ist es ausreichend nur die jeweils äußersten s - und p -Elektronen als Valenzelektronen zu behandeln, da die entsprechenden d -Bänder bei deutlich tieferen Energien liegen. Im Fall des Lanthanoids Erbium ist die Modellierung etwas komplizierter. Da wir die Er-Pseudopotentiale zur Beschreibung von ErAs benutzen wollen, erzeugen wir selbige in einer Er^{+3} -Konfiguration. Dabei ist es notwendig neben den $Er6s$ - und $Er5d$ - auch die $Er5p$ -Elektronen als Valenzelektronen zu behandeln, um eine sinnvolle strukturelle Beschreibung zu erhalten [13]. Die elf $Er4f$ -Elektronen werden dagegen dem Rumpfon zugeschlagen und nicht explizit berücksichtigt. An dieser Stelle sei angemerkt, dass diese Modellierung zwar zu einer sinnvollen strukturellen Beschreibung führt, die zugehörige ErAs-KS-Bandstruktur jedoch stark von der wirklichen abweicht. Insbesondere der halbmetallische Charakter wird durch die Vernachlässigung der f -Elektronen an der Fermikante nicht korrekt wiedergegeben [60]. Da wir aber im Fall der ErAs/ $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ -Systeme nur an Gesamtenergiebetrachtungen interessiert sind, stellt dies keine wesentliche Einschränkung unserer Pseudopotential-Modellierung dar.

Die Eigenfunktionen in (2.19) bzw. (2.20) werden in den Bereichen zwischen den Rumpfon nach ebenen Wellen entwickelt. Die Vorzüge eines solchen Vorgehens wurden bereits bei der Einführung der Superzellenmethode erwähnt. Der in dieser Arbeit verwendete Ebene-Wellen-*Cutoff* von 200 eV (~ 15 Ry) stellt einen Kompromiss zwischen angestrebter Genauigkeit und numerischer Handhabbarkeit dar. Für die geometrischen Eigenschaften ist er vollkommen ausreichend, während die *absolute* Gesamtenergie nur bis auf ~ 50 meV pro Atom konvergiert ist. Da wir aber nur Differenzen von Gesamtenergien mit gleichem Ebenen-Wellen-*Cutoff* betrachten, interessiert uns hauptsächlich der *relative* Fehler. Bezüglich diesem sind unsere Rechnungen auskonvergiert. Die bei der Berechnung der Gesamtenergie auftretende Brillouinzonen(BZ)-Integration wird durch eine Summation über spezielle \mathbf{k} -Punkte vom Monkhorst-Pack-Typ ersetzt [61]. Für die *Bulk*-Rechnungen mit fcc -Einheitszelle verwenden wir ein $11 \times 11 \times 11$ Gitter, während wir bei den (1×1) Grenzflächensuperzellen (vgl. Kapitel 3.3 und 4) ein $1 \times 7 \times 7$ Gitter verwenden. Zur Beschreibung der Quantenpunkt-Systeme in Kapitel 5 beschränken wir uns auf die Γ -Punkt Näherung.

3 Modellierung von Hetero- und Nanostrukturen

3.1 Eigenschaften von *Bulk-PbTe* und *Bulk-CdTe*

Bevor die Eigenschaften von Grenzflächen und Nanostrukturen diskutiert werden, ist es sinnvoll sich mit den *Bulk*-Eigenschaften der beteiligten Materialien zu befassen und das besprochene theoretische und numerische Instrumentarium auf diese anzuwenden. Bleitellurid (PbTe) und Cadmitellurid (CdTe) besitzen beide einen nicht zu vernachlässigenden ionischen Bindungsanteil. Die Ionizitätskoeffizienten $f_i = 0.67$ (CdTe) und 0.65 (PbTe) auf der Phillips-Skala [62, 63] verdeutlichen dies. Andere theoretische Arbeiten konnten einen Ladungstransfer von etwa 1.5 Elektronen von den Pb- zu den Te-Atomen des PbTe demonstrieren [64]. Andererseits konnte aber auch eine nicht verschwindende Ladungsverteilung entlang der Cd-Te Bindungen nachgewiesen werden [65], die einen kovalenten Bindungsanteil im CdTe vermuten lässt. PbTe kristallisiert in einer Steinsalz-Struktur (*rs* - *rocksalt*) mit der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (O_h^5), während CdTe in einer Zinkblende-Struktur (*zb* - *zinc blende*) mit der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ (T_d^2) kristallisiert. Beide Strukturen besitzen ein *fcc*-Bravaisgitter. Nur die Vektoren der atomaren Basis unterscheiden sich um den Vektor $(0.25, 0.25, 0.25)a_0$.

Aufgrund der schweren Elemente (z.B. Pb) erwartet man einen starken Einfluss von relativistischen Effekten. Um diesen zu verifizieren, haben wir Rechnungen durchgeführt in denen Spineffekte entweder vollständig vernachlässigt wurden (LDA) oder in Form von nicht-kollinearen Spins mit Einbeziehung der Spin-Bahn-Kopplung (LSDA+SOC) Berücksichtigung fanden. Während für alle elektronischen Eigenschaften wie effektive Massen, *Bandgaps* und Banddispersion in der Tat ein deutlicher Unterschied zu verzeichnen ist, ist der Einfluss auf die strukturellen Größen vernachlässigbar [68]. Sowohl die Gitterkonstante a_0 als auch der Kompressionsmodul B bleiben weitestgehend unbeeinflusst von Spin-Effekten (siehe Tab. 3.1). Ein solches Verhalten tritt nicht nur in Telluriden auf auch in anderen Materialien wie z.B. Gruppe-III-Nitriden hat die

Tabelle 3.1: Gleichgewichtsgitterkonstante a_0 (Å) and Kompressionsmodul B (GPa) von PbTe und CdTe

		LDA	LSDA+SOC	Experiment
PbTe	a_0	6.385	6.374	6.443 [66]
	B	48.9	46.6	40 [66]
CdTe	a_0	6.421	6.423	6.48 [59]
	B	46.6	45.6	42 [67]

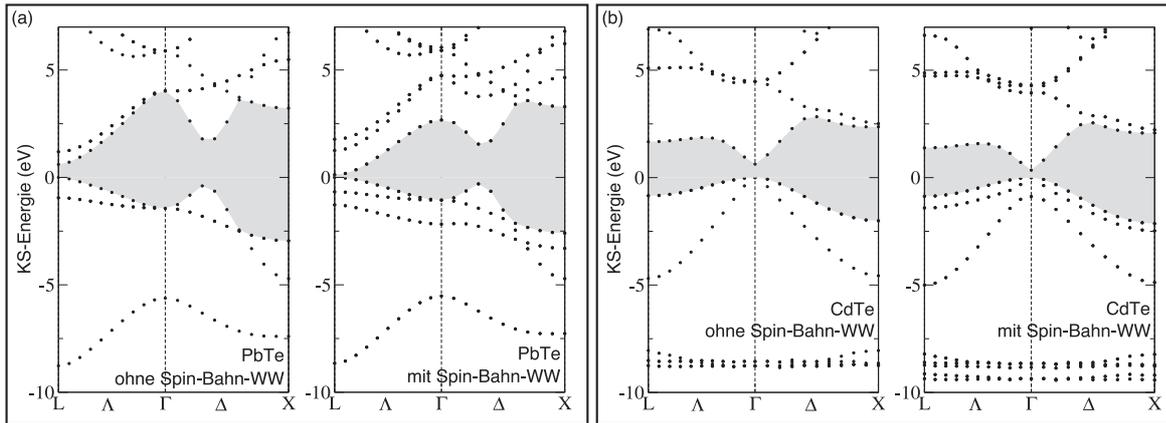


Abbildung 3.1: Elektronische KS-Bandstruktur von PbTe (a) und CdTe (b) mit (rechts) und ohne (links) Einbeziehung der Spin-Bahn-Kopplung. Alle dargestellten Energie-Eigenwerte beziehen sich auf die Position des VBMs.

Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung keinen bedeutenden Einfluss auf die Kristallstruktur [69]. Des Weiteren demonstriert die hervorragende Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Werte in Tab. 3.1, dass das LDA-Austausch-Korrelations-Funktional für eine detaillierte strukturelle Beschreibung der hier untersuchten Materialien geeignet ist. Diese Beobachtung kann auf die Elektronenverteilung zurückgeführt werden. Beide Materialien sowohl PbTe als auch CdTe besitzen nur spin-gepaarte Elektronen und kein magnetisches Moment. In der zb -Struktur von CdTe ist jede der vier Bindungen mit jeweils zwei Elektronen besetzt und im fast schon ionischen rs -PbTe ist die Polarität der Bindungen so groß, dass die Elektronenschalen der Atome fast komplett gefüllt bzw. leer sind. Aus diesem Grund werden im Folgenden alle strukturellen Optimierungen ohne die Einbeziehung von relativistischen Effekten erfolgen.

Wie schon erwähnt, beobachtet man bei den elektronischen Eigenschaften einen starken Einfluss der relativistischen Effekte, wie in Tab. 3.2 und den PbTe- und CdTe-Bandstrukturen in Abb. 3.1(a) und (b) illustriert wird. So erhalten wir z.B. Spin-Bahn-Aufspaltungen Δ_{SO} am Γ Punkt von 1.13 eV für PbTe und 0.89 eV für CdTe, die sehr gut mit den experimentellen Werten 1.15 eV (PbTe) [72, 73] und 0.95 eV (CdTe) [74, 75] übereinstimmen. Beide Materialien sind direkte Halbleiter, wobei das VBM in PbTe am L Punkt und in CdTe am Γ Punkt lokalisiert ist. Die

Tabelle 3.2: Theoretische und experimentelle Bandlücken von PbTe und CdTe in (eV) und effektive longitudinale Elektron- und Lochmassen am L-Punkt von PbTe in Einheiten von m_0 .

		LDA	LSDA+SOC	Experiment
Bandgap	PbTe(L)	0.61	0.13	0.19 [70, 66]
	CdTe(Γ)	0.63	0.34	1.6 [70, 66]
PbTe m_i^*	Loch	0.51	1.71	0.31 ± 0.05 [71]
	Elektron	0.32	0.59	0.24 ± 0.05 [71]

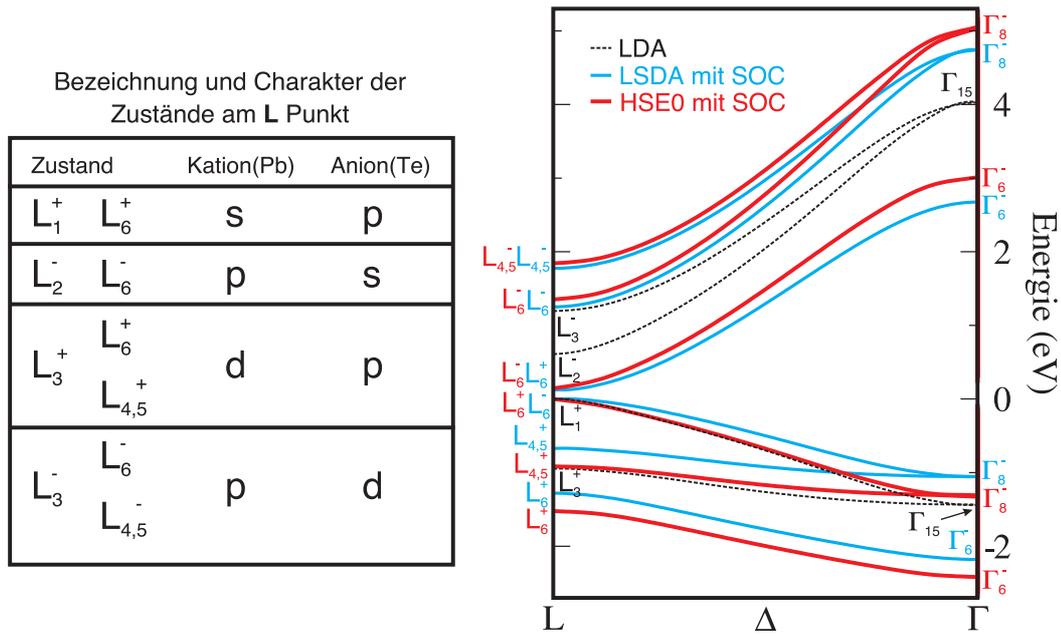


Abbildung 3.2: PbTe-Bandstruktur entlang der Geraden Δ in verschiedenen Näherungen. Alle dargestellten Energie-Eigenwerte beziehen sich auf die Position des VBMs. Zur Bezeichnung der Bandcharaktere folgen wir der Notation von G.B. Wright [80].

experimentelle bestimmte Bandlücke von CdTe (1.6 eV) [70] ist deutlich größer als der berechnete LDA-Wert (0.63 eV). Dies liegt zumindest teilweise an den im Vergleich zum Experiment zu flachen Cd4d-Bändern¹. Diese bewirken eine Verschiebung des VBMs zu höheren Energien (*pd*-Abstoßung) und führen somit zu einer reduzierten Bandlücke [59]. Im Rahmen eines LDA+U-Ansatzes können die stark lokalisierten Cd4d-Elektronen mit Hilfe des Hubbard-Parameters U zu tieferen Energien verschoben werden [77, 78, 79]. Um jedoch die Wechselwirkung zwischen den 4d-Bändern und dem VBM so stark zu reduzieren, dass man CdTe-Bandlücken im Bereich der experimentellen Werte erhält, müsste ein U -Parameter von etwa 12 eV verwendet werden, so dass man in diesem Fall die Cd4d-Elektronen auch gänzlich als Rumpfelektronen behandeln kann. Eine solche Näherung ist jedoch problematisch, da neben den strukturellen Eigenschaften auch die Ordnung der Valenzbandzustände nicht korrekt beschrieben wird [59]. Deshalb werden wir diese auch nur zu Testzwecken einsetzen.

Im Gegensatz zum CdTe wird in der LDA das PbTe-Bandgap (0.61 eV) im Vergleich zum Experiment (0.19 eV) [70, 66] als ein Resultat der vernachlässigten Spin-Bahn-Kopplung deutlich überschätzt. Deren Einbeziehung verkleinert den theoretischen Wert zwar deutlich (0.13 eV), dafür werden aber die longitudinalen effektiven Massen am L-Punkt m_l^* im Vergleich zum Experiment viel zu groß (vgl. Tab. 3.2). Dies spiegelt sich auch in den extrem flachen Bändern der LSDA+SOC PbTe-Bandstruktur wieder und kann als Indikator für eine künstliche abstoßende Wechselwirkung zwischen dem VBM und CBM am L-Punkt aufgefasst werden. Eine genauere Untersuchung der Bandcharaktere bestätigt diese Vermutung. Es kann, wie in Abb. 3.2 zu sehen ist, ein Wechsel des Symmetrie-Charakters am VBM ($L_1^+ \rightarrow L_6^-$) und CBM ($L_2^- \rightarrow L_6^+$) beim Übergang von LDA

¹In LDA bzw. LSDA+SOC liegen diese ca. 8.6 eV unterhalb des VBMs im Experiment dagegen etwa 2 eV tiefer [76]

zu LSDA+SOC ausgemacht werden. In diesem Sinne kann das LSDA+SOC PbTe-Bandgap von 0.13 eV als *negativer* Wert interpretiert werden. Eine verbesserte Beschreibung der elektronischen Zustände von PbTe nahe des L-Punktes kann mit einem All-Elektronen-Code [81, 73] oder der Ersetzung des LSDA-Austausch-Korrelations-Funktional durch nicht lokale Hybridfunktionale (z.B. HSE0) [82, 83] erreicht werden, wie in Abb. 3.2 gezeigt wird. Allerdings sind diese Methoden numerisch so aufwendig, dass sie für die in dieser Arbeit untersuchten Strukturen und Objekte mit teilweise mehr als 1000 Atomen pro Superzelle nicht in Frage kommen. Außerdem sollte dort wegen der Effekte des räumlichen *Confinements* keine Wechselwirkung zwischen VBM und CBM auftreten. Aus demselben Grund verzichten wir auch auf die Verwendung von Quasiteilchenkorrekturen, die im PbTe sowieso nur eine zu vernachlässigende Rolle spielen [82].

Andererseits liefert bereits die LDA ohne Berücksichtigung relativistischer Effekte eine brauchbare Näherung zur Modellierung der wahren PbTe- und CdTe-Bandstrukturen. So wird korrekterweise eine direkte Bandlücke am L bzw. Γ Punkt gefunden. Auch die Dispersion der Bänder entspricht im Wesentlichen der genaueren HSE0-Bandstruktur (siehe Abb. 3.2). Nur die Größe der Bandlücken und die Spinartung wird nicht korrekt wiedergegeben. Deshalb denken wir, dass für eine qualitative Beschreibung der auftretenden Grenzflächeneffekte die Verwendung der LDA eine vertretbare Näherung darstellt. Dies gilt im Besonderen für die atomaren Geometrien und elektrostatischen Felder, aber auch näherungsweise für die elektronischen Eigenschaften.

3.2 Passivierung von PbTe- und CdTe-Oberflächen

Einige der in Kapitel 4.1.2.3 und 5.2 behandelten Strukturen enthalten Oberflächen an denen sogenannte *Dangling-Bonds* auftreten. Diese nur partiell gefüllten Bindungsorbitale der Oberflächeatome führen zu Defektzuständen in der fundamentalen Bandlücke und damit einhergehend zu einem metallischem Charakter der untersuchten Strukturen. Bei realen Objekten werden solche offenen Bindungsstellen allerdings durch Atome oder Moleküle aus der sie umgebenden Atmosphäre besetzt, d.h. die Oberflächen werden passiviert und die entsprechenden Defektzustände werden aus dem Bereich der fundamentalen Bandlücke tief in die Valenz- bzw. Leitungsbänder verschoben. Eine theoretische Modellierung dieses Vorganges unter Einbeziehung realistischer Atome (H, O, C, etc.) oder Moleküle (OH, H₂O, CH₄, etc.) ist prinzipiell möglich [32, 84], geht jedoch weit über den Rahmen dieser Arbeit hinaus. Deshalb werden wir zur Passivierung der Oberflächen die von Shiraishi *et al.* [85] eingeführten Pseudowasserstoffatome H* bzw. H**, d.h. Wasserstoffatome mit fraktionellen Ladungen, benutzen.

Die vierfach koordinierten Te(Cd)-Atome an CdTe-Oberflächen besitzen $\frac{6}{4}$ ($\frac{2}{4}$) Elektronen pro *Dangling-Bond*. Zu deren Passivierung verwenden wir Pseudowasserstoffatome mit einer Wertigkeit von $\frac{2}{4}$ ($\frac{6}{4}$), das ist konsistent mit den in der Literatur [85, 87, 88, 89] verwendeten Wertigkeiten für Gruppe-VI(II)-Materialien. Die bindenden und antibindenden Zustände der Te(Cd)-Pseudowasserstoff-Bindungen von *zb*-CdTe liegen deutlich ausserhalb der fundamentalen Bandlücke und approximieren somit sehr gut eine experimentelle Situation, in der keine Oberflächenzustände auftreten. Bei der Passivierung der sechsfach koordinierten Te(Pb)-Atome an *rs*-PbTe-

Tabelle 3.3: HONO-LUNO-Gap eines $\text{Pb}_{38}\text{Te}_{43}\text{H}_{78}^*\text{H}_{48}^{**}$ -Clusters für verschiedene Wertigkeiten der Pseudowasserstoffatome H^* und H^{**} [86].

H^* -Wertigkeit	$\frac{0}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$
H^{**} -Wertigkeit	$\frac{3}{3}$	$\frac{0}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{5}{3}$	$\frac{3}{3}$
HONO-LUNO-Gap	0.00	0.00	0.07	0.21	1.90	0.00

Oberflächen, ist eine einfache Abschätzung der Elektronenzahl in den *Dangling-Bonds* mit Hilfe atomare Wertigkeiten nicht möglich, da PbTe einen sehr starken ionischen Charakter besitzt und somit das einfache Bild von gerichteten kovalenten Bindungen versagt. Vielmehr haben wir es hauptsächlich mit ungerichteten elektrostatischen Bindungen zu tun. Um trotzdem eine Passivierung der PbTe-Oberflächen zu erreichen, folgen wir einer Idee von Huang *et al.* [89]. In dieser wird die optimale Pseudowasserstoff-Passivierung eines Nanokristallits erreicht, wenn das *Gap* zwischen höchstem besetzten Nanokristallitorbital (HONO) und niedrigstem unbesetzten Nanokristallitorbital (LUNO) maximal wird. In diesem Fall liegen die besetzten Zustände im Vergleich zum Vakuumniveau energetisch am tiefsten, woraus sich die niedrigste Gesamtenergie ergibt. Wir haben deshalb verschiedene Wertigkeiten der Pseudowasserstoffatome getestet. Wie Tab. 3.3 entnommen werden kann, erreicht man bei den Wertigkeiten $\frac{1}{3}$ und $\frac{5}{3}$ eine optimale Passivierung der sechsfach koordinierten Te- und Pb-Oberflächenatome. Dieses Resultat legt ein Bindungsschema in dem nur die äußeren *p*-Orbitale der Pb- und Te-Atome zur Ausbildung der Bindungen beitragen nahe. Eine solche Interpretation ist außerdem in guter Übereinstimmung mit der *rs*-Struktur in der PbTe kristallisiert.

3.3 Grenzflächen

3.3.1 Ionisches Modell polarer Oberflächen

Um die elektronischen Eigenschaften polarer Grenzflächen oder entsprechender Heterostrukturen besser zu verstehen, werden wir zunächst ein einfaches ionisches Modell einer polaren Oberfläche betrachten. Dabei folgen wir der Argumentation von Kresse *et al.* [90]. Gemäß der Modellierung von Oberflächen im Rahmen der Superzellenapproximation wird eine stöchiometrische Materialschicht - hier allerdings ohne periodische Randbedingungen - betrachtet. Entlang polarer Richtungen entsteht ein System mit einer A-Fläche (Anion-terminiert) und einer B-Fläche (Kation-terminiert).

Ein reiner ionischer Kristall besteht aus negativ geladenen Anionen und positiv geladenen Kationen. Zusammen bilden diese neutrale und nicht polare Einheitsblöcke (*Bulk*-Blöcke), aus denen der gesamte Kristall aufgebaut ist. In Abb. 3.3 werden diese Blöcke mittels blauer Kästchen schematisch dargestellt. Die Bandstruktur eines einfachen Isolators besteht aus vollständig gefüllten

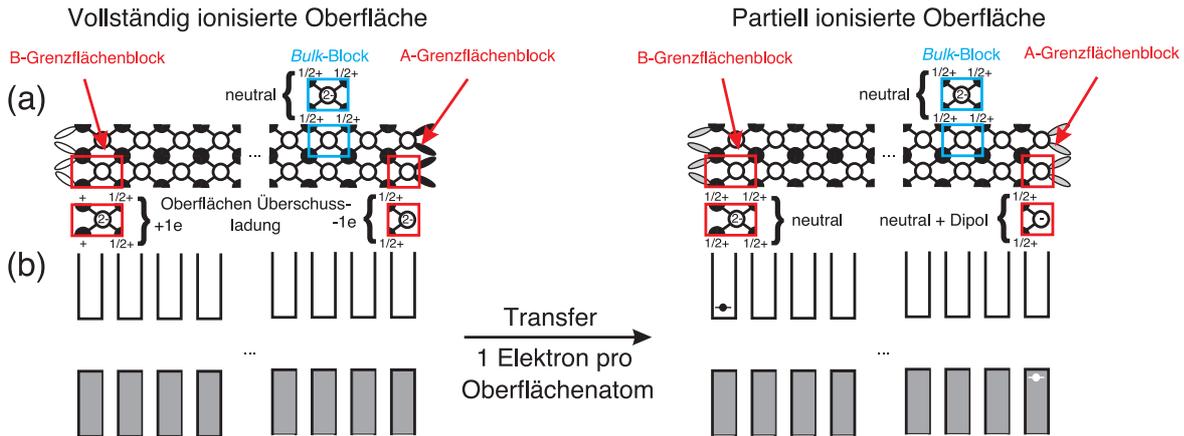


Abbildung 3.3: Model einer Punktladungsverteilung in ionischen Schichten mit polarer Richtung. Zwei verschiedene Situationen ohne (links) und mit (rechts) Elektronentransfer (im Vergleich mit einer *bulk*-artigen Ladungsverteilung) zwischen A- und B-Seite sind illustriert. Im oberen Teil der Abbildung (a) wird die Anordnung der Anionen (weiss) und Kationen (schwarz) in *Bulk*- und A- oder B-Grenzflächenblöcke verdeutlicht. Halbgefüllte (grau), vollständig gefüllte (schwarz) und leere (weiss) hängende Bindungen werden an den Oberflächen angedeutet. Im unteren Teil der Abbildung (b) wird die räumlich lokale energetische Position der leeren (gefüllten) Leitungsbänder (Valenzbänder) und deren eventuelle Teilbesetzungen (weisser und schwarzer Kreis) dargestellt.

Valenz- und leeren Leitungsbändern, die im unteren Teil der Abb. 3.3 durch die grauen und weissen Kästen für jede ionische Lage (also entlang einer fiktiven Ortskoordinate) angedeutet werden. Diese Elektronenstruktur entspricht einer Situation, in der die Kristallatome vollständig ionisiert sind, für CdTe z.B. erhalten wir in diesem einfachen Model Te^{2-} - und Cd^{2+} -Ionen. Diese besitzen in der Tat nur vollständig besetzte oder leere *s*- und *p*-Valenzschalen mit den Elektronenkonfigurationen $\text{Ar}(3d)^{10}(4s)^2(4p)^6(4d)^{10}$ (Cd^{2+}) und $\text{Cd}^{2+}(5s)^2(6p)^6$ (Te^{2-}). Im Folgenden wollen wir diese Ionen zur Vereinfachung einfach als vollständig ionisierte Atome bezeichnen.

An polaren Oberflächen treten an Stelle der neutralen *Bulk*-Blöcke die in Abb. 3.3 rot markierten A- und B-Oberflächenblöcke auf. Diese enthalten je nach Terminierung der Oberfläche anteilig mehr oder weniger Ionen. Daraus resultiert neben einer Nettoladung von $-1e$ in A- und $+1e$ in B-Oberflächenblöcken pro (1×1) Einheitszelle einer CdTe(100) Oberfläche auch ein nicht-verschwindendes Dipolmoment. Somit erhält man eine Oberflächenladungsdichte

$$\rho_{\text{full}}^{\sigma} = \rho_{\text{exc}}^{\sigma} + \rho_{\text{pol}}^{\sigma} \quad (3.1)$$

die sich aus der Überschussoberflächenladungsdichte $\rho_{\text{exc}}^{\sigma}$ und der Polarisationsoberflächenladungsdichte $\rho_{\text{pol}}^{\sigma}$ zusammensetzt. Diese Art von Oberflächen mit vollständig ionisierten Atomen in den Grenzflächenblöcken bezeichnen wir nachfolgend als vollständig ionisierte Oberflächen (VIOs).

Betrachtet man nun eine Materialschicht endlicher Dicke d mit jeweils vollständig ionisierten A- und B-Oberflächen an den gegenüberliegenden Seiten, erhält man aus der Lösung der Poisson-

gleichung einen elektrostatischen Potentialunterschied

$$\Delta\Phi^{\text{full}} = \frac{d\rho_{\text{full}}^{\sigma}}{\varepsilon_0\varepsilon_{\parallel}} \quad (3.2)$$

zwischen der A- und der B-Seite. Dabei bezeichnet ε_0 die Vakuumdielektrizitätskonstante und ε_{\parallel} die statische Dielektrizitätskonstante des Materials parallel zur Schichtdicke. Diese entspricht der makroskopischen dielektrischen Funktion aus Gleichung (2.44)² an der Stelle $\omega = 0$. Da $\rho_{\text{exc}}^{\sigma}$ unabhängig von der Schichtdicke ist, ergibt sich im Grenzfall $d \rightarrow \infty$ ein divergender Potentialsprung. Das bedeutet, dass die VIOs vom elektrostatischen Standpunkt aus gesehen instabil sind.

Diese Divergenz in $\Delta\Phi^{\text{full}}$ kann allerdings durch einen Transfer der Überschussladungen von der anionischen zur kationischen Seite (d.h. $\rho_{\text{exc}}^{\sigma} \rightarrow 0$) beseitigt werden. Dies führt zu Oberflächentomen, die im Vergleich zu den vollständig ionisierten Kristallatomen nur noch partiell ionisiert sind. An der CdTe(100)-Oberfläche zum Beispiel findet man nur noch einfach geladenen Te^- - und Cd^+ -Oberflächenionen. Im Folgenden werden wir diese Art von Oberflächen als partiell ionisiert bezeichnen (PIOs). Der Potentialunterschied einer solchen Materialschicht reduziert sich auf

$$\Delta\Phi^{\text{par}} = \frac{d\rho_{\text{pol}}^{\sigma}}{\varepsilon_0\varepsilon_{\parallel}}. \quad (3.3)$$

Wie P. W. Tasker [91] zeigen konnte, ist er unabhängig von der Schichtdicke d . Das bedeutet, dass partiell ionisierte polare Oberflächen vom elektrostatischen Standpunkt aus gesehen als stabil angesehen werden dürfen. Daraus ergibt sich zwangsläufig eine umgekehrte Proportionalität von

$$\rho_{\text{pol}}^{\sigma} = P \quad (3.4)$$

zur Schichtdicke d . Dieses Verhalten lässt sich verstehen, wenn wir die *zero-field*-Polarisation P einer solchen Materialschicht einmal etwas genauer betrachten. Diese setzt sich aus einem *Bulk*-Anteil P^{bulk} und einem Oberflächenbeitrag P^{surf} zusammen

$$P = P^{\text{bulk}} + P^{\text{surf}}. \quad (3.5)$$

In kubischen Materialien (wie PbTe und CdTe) verschwindet P^{bulk} identisch. Dagegen berechnet sich P^{surf} aus den Dipolmomenten p_i der A- und B-Oberflächenblöcke (siehe Abb. 3.3) und dem Volumen V_{Slab} der Materialschicht

$$P^{\text{surf}} = \frac{1}{V_{\text{Slab}}} \sum_{i \in \{A,B\}} p_i = \frac{\mu}{d}. \quad (3.6)$$

Führt man noch die Oberflächen-Dipoldichte $\mu = [A_{\text{Slab}}]^{-1} \sum_{i \in \{A,B\}} p_i$ mit $V_{\text{Slab}} = dA_{\text{Slab}}$ ein, ergibt sich die umgekehrte Proportionalität von $\rho_{\text{pol}}^{\sigma}$ bzgl. d automatisch und der Potentialsprung

²In unseren *ab-initio* Rechnungen wird die Bewegungen der Atome nur parametrisch behandelt. Deshalb spielt an dieser Stelle nur der elektronische Anteil der Dielektrizitätskonstante eine Rolle.

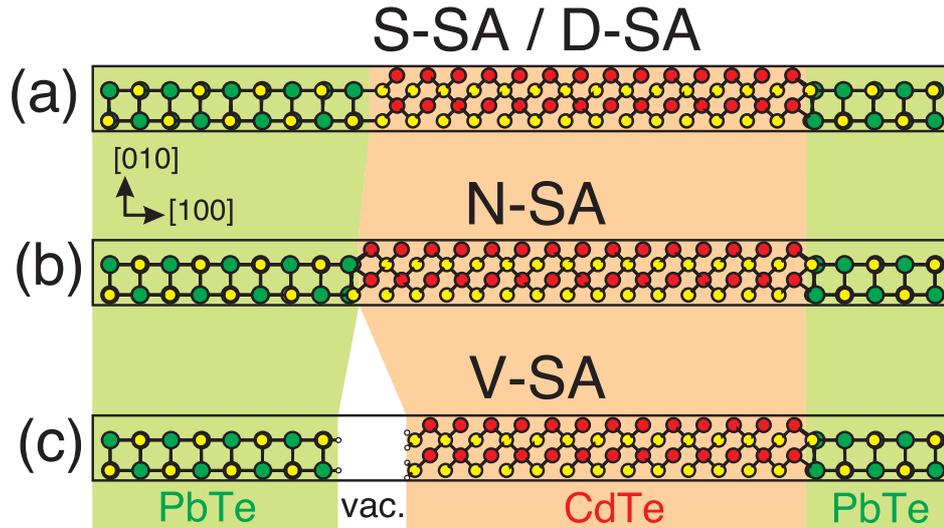


Abbildung 3.4: Schematische Beschreibung der vier benutzten Approximationen zur Modellierung von Grenzflächensystemen, hier einer PbTe/CdTe(100)-Grenzfläche: (a) S-SA bzw. D-SA, (b) N-SA und (c) V-SA. Die entsprechenden PbTe-, CdTe- und Vakuumbereiche sind grün, rot und weiss unterlegt.

an partiell ionisierten Oberflächen wird konstant

$$\Delta\Phi^{\text{par}} = \frac{\mu}{\epsilon_0\epsilon_{\parallel}}. \quad (3.7)$$

Die nur unvollständig ionisierten Atome der PIOs geben allerdings, wie in Abb. 3.3 angedeutet wird, Anlass zu Löchern und Elektronen in den oberflächennahen Valenz- und Leitungsbändern, was einer Verschiebung des Fermilevels an den A- bzw. B-Oberflächen in die Leitungs- bzw. Valenzbänder entspricht. Dies ist das Resultat der halb-besetzten hängenden Bindungen der PIOs und steht im Kontrast zu den vollständig besetzten Atomorbitalen an VIOs.

Obwohl das hier vorgestellte Modell eine starke Vereinfachung der wirklichen Verhältnisse darstellt - so wird z.B. der nichtverschwindende kovalente Charakter von CdTe vollständig vernachlässigt - liefert es eine sinnvolle Beschreibung der wichtigsten Oberflächenphänomäne. Die hier vorgestellten Konzepte der vollständig und partiell ionisierten Oberflächen lassen sich nahezu eins zu eins auf die Grenzflächen stark polarer Halbleiter übertragen und werden deshalb in den folgenden Kapiteln Anwendung finden.

3.3.2 Modellierung von Grenzflächensystemen

Wie wir in Kapitel 3.3.1 gelernt haben, müssen bei der Modellierung von Grenzflächen entlang polarer Kristallorientierungen interne elektrische Felder berücksichtigt werden. Diese werden allerdings in der verwendeten Superzellenmethode stark durch die periodischen Randbedingungen beeinflusst. Eine korrekte Beschreibung der internen Felder hängt außerdem stark vom zu modellierenden System ab. So sollte beispielsweise an isolierten Grenzflächen das induzierte elektrische Feld \mathcal{E}^{ind} verschwinden während in dünnen Schichten oder mehrlagigen Heterostrukturen solche Felder durchaus realer Natur sein können. Da dieses Problem in der Literatur bisher

nur von wenigen Autoren und von diesen auch nur für Oberflächensysteme behandelt [90, 92] wurde, haben wir vier verschiedenen Näherungen zur Modellierung unterschiedlicher experimenteller Situationen entwickelt. Im Folgenden werden wir diese im Detail vorstellen.

Stöchiometrische Superzellen-Approximation (S-SA):

Im ersten Modell (Abb. 3.4a) verwenden wir zwei verschiedene jeweils stöchiometrische Materialschichten der Dicken d_1 und d_2 pro Superzelle, so dass ein Supergitter mit der vertikalen Gitterkonstante $d = (d_1 + d_2)$ entsteht. Im Fall polarer Grenzflächenorientierungen erhalten wir zwei unterschiedlich terminierte A- und B-Grenzflächen pro SZ (vgl. Kap. 2.3.2). Die verwendete Bezeichnung der jeweiligen Grenzflächenterminierung richtet sich dabei – an den in dieser Arbeit untersuchten Steinsalz-Zinkblende-Grenzflächen – nach der Art der Terminierung der jeweils angrenzenden Zinkblende-Materialschicht. Die aus dem Polaritätsunterschied der Atomalgen resultierenden Grenzflächenladungen führen zur Herausbildung eines elektrischen Feldes \mathcal{E}^{ind} , welches sich aufgrund der periodischen Randbedingungen auf ein sägezahnförmiges elektrisches Potential Φ^{ind} zurückführen lässt. In Abb. 3.5 haben wir zur Veranschaulichung das ebenengemittelte elektrostatische Potential einer PbTe/CdTe(100)-Superzelle mit zwei Grenzflächen entlang der [100] Richtung geplottet. Deutlich ist das induzierte Potential Φ^{ind} , welches den atomaren Oszillationen überlagert ist, zu erkennen. Der Potentialunterschied zwischen den A- und B-Grenzflächen $\Delta\Phi^{\text{ind}}$ hängt von der Dicke der Materialschichten und der Grenzflächenladung ρ^σ ab. Eine Verallgemeinerung von Gleichung (3.2) auf Grenzflächensysteme ergibt

$$\Delta\Phi^{\text{ind}} = \frac{\rho^\sigma}{\varepsilon_0 \tilde{\varepsilon}} \frac{d_1 d_2}{d_1 + d_2} \quad (3.8)$$

mit der mittleren Dielektrizitätskonstante

$$\tilde{\varepsilon} = \frac{d_1 \varepsilon_{\parallel}^1 + d_2 \varepsilon_{\parallel}^2}{d_1 + d_2}, \quad (3.9)$$

wobei $\varepsilon_{\parallel}^1$ und $\varepsilon_{\parallel}^2$ die statischen Dielektrizitätskonstanten der Materialien Mat1 und Mat2 parallel zur Grenzflächenorientierung bezeichnen. Zumindest an elektrostatisch stabilen Grenzflächen ist $\Delta\Phi^{\text{ind}}$ unabhängig von der Superzellendicke d . Das bedeutet, dass der Anstieg des elektrischen

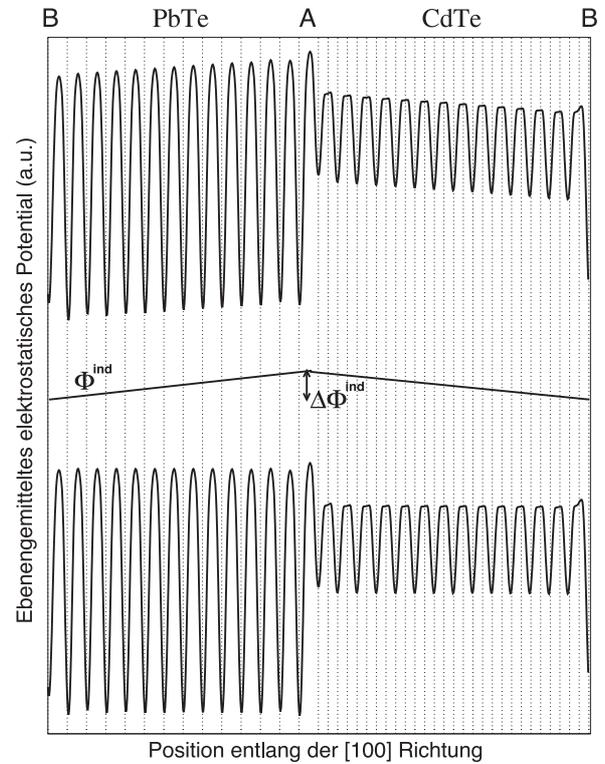


Abbildung 3.5: Ebenengemitteltes elektrostatisches Potential einer PbTe/CdTe(100)-Grenzflächensuperzelle entlang der [100] Richtung; Oben - ohne Korrektur; Unten - mit Korrektur; Mitte - grenzflächeninduziertes elektrisches Potential Φ^{ind}

Tabelle 3.4: Anzahl der In-, Ga-, Er-, As-, Pb-, Te-, Cd- und H*/H**-Atome pro Superzelle, sowie die Ausdehnung der Materialschichten d_x , $x \in \{\text{PbTe}, \text{CdTe}, \text{Vakuum}\}$ und der gesamten Superzelle d parallel zur Grenzflächennormalen in Abhängigkeit des verwendeten Modells in Å.

Orientierung GFEZ	S-SA ^a				D-SA	N-SA ^a (N-SA*)	V-SA
	[100] (1 × 1)	[100] (√2 × √2)	[110] (2 × 1)	[111] (1 × √3)R30°	[100] (1 × 1)	[100] (1 × 1)	[100] (1 × 1)
Pb,Er-Anzahl	14	28	28	24	14	14	13
Cd,In/Ga-Anzahl	14	28	28	24	14	15(13)	13
Te,As-Anzahl	28	56	56	48	28	28	26
H*+H**-Anzahl		0	0	0	0	0	4
d	89.74	63.46	63.46	88.82	89.74	89.74	89.74
d_{PbTe}	44.87	31.73	31.73	44.41	44.87	43.27	40.06
d_{CdTe}	44.87	31.73	31.73	44.41	44.87	46.47	40.06
d_{Vakuum}		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	9.62

^a Für ErAs/In_{0.5}Ga_{0.5}As-Grenzflächen verwendete Modelle.

Potentials Φ^{ind} und damit auch die elektrische Feldstärke umgekehrt proportional zu d sind. Um einen etwaigen Einfluss des grenzflächeninduzierten elektrischen Feldes \mathcal{E}^{ind} auf die relaxierten Atompositionen zu minimieren, verwenden wir sehr große Superzellen mit 14 bzw. 12 atomaren (Bi)Lagen pro Materialschicht (siehe Tab. 3.4)³. Da die Kristallstrukturen *zb* (CdTe, In_{0.5}Ga_{0.5}As) und *rs* (PbTe, ErAs) ein gemeinsames anionisches Untergitter (d.h. die selbe Periodizität) besitzen, ist die Konstruktion von lateralen Grenzflächeneinheitenzellen (GFEZ) der selben Form und Ausdehnung möglich.⁴ Testrechnungen mit verschiedenen großen GFEZ haben keine Anhaltspunkte für Grenzflächenrekonstruktionen ergeben, so dass es für Bandstrukturrechnungen ausreicht (1×1) GFEZ zu verwenden. Weitere Details der in dieser Arbeit verwendeten Superzellen sind in Tab. 3.4 zusammengestellt.

Dipol-korrigierte Superzellen-Approximation (D-SA):

Bei der Berechnung von elektronischen Eigenschaften wird der Einfluss des Feldes \mathcal{E}^{ind} besonders deutlich. So sind die energetischen Positionen der A- bzw. B-Grenzflächenzustände gerade um $\Delta\Phi^{\text{ind}}$ verschoben, wodurch eine Berechnung von individuellen A- bzw. B-Grenzflächenbandstrukturen quasi unmöglich wird. Ist $\Delta\Phi^{\text{ind}}$ sogar größer als die Bandlücke der beteiligten Materialien, treten Ladungstransfers zwischen den A- und B-Grenzflächen auf. Um solche Effekte zu unterdrücken, führen wir ein zweites Modell ein. In diesem werden die gleichen Superzellen wie in der S-SA verwendet. Im Unterschied zu dieser kompensieren wir hier jedoch

³Eine weitere Vergrößerung der Superzellen ändert die atomaren Positionen nur noch unwesentlich.

⁴Es müssen also keine vergrößerten GFEZ zur Anpassung unterschiedlicher Periodizitäten verwendet werden.

das grenzflächeninduzierte elektrische Feld \mathcal{E}^{ind} durch ein Kompensationspotential Φ^{comp} . Im Gegensatz zu der für Oberflächensysteme eingeführten Dipolkorrektur [92] von Neugebauer und Scheffler, kommt die hier verwendete Methode aber ohne Potentialsprung aus. Vielmehr entspricht das Kompensationspotential exakt dem negativen grenzflächeninduzierten Potential $\Phi^{\text{comp}} = -\Phi^{\text{ind}}$, so dass sich beide gerade gegenseitig aufheben⁵. Zusätzlich muss in diesem Fall die Gesamtenergie durch die Wirkung des Kompensationspotentials auf Elektronen und Rumpfnionen, also den Term

$$\frac{1}{2} \left(\int \Phi^{\text{comp}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r - \sum_i Z_i \Phi^{\text{comp}}(\mathbf{R}_i) \right), \quad (3.10)$$

korrigiert werden [93]. Dabei bezeichnet Z_i die Valenz und \mathbf{R}_i die Position des i 'ten Rumpfnions in der SZ, sowie $n(\mathbf{r})$ die Valenzelektronendichte (2.6).

Nicht-Stöchiometrische Superzellen-Approximation (N-SA):

Beide bisher diskutierten Modelle haben einen weiteren Nachteil. Aufgrund der periodischen Randbedingungen treten immer zwei unterschiedliche A- und B-Grenzflächen pro Superzelle auf. Im N-SA-Modell sind die entsprechenden Grenzflächenzustände zwar energetisch angeglichen, zur Berechnung von individuellen A- oder B-Grenzflächenbandstrukturen ist jedoch eine detaillierte Analyse der räumlichen Lokalisation der jeweiligen Zustände erforderlich. In Superzellen mit symmetrischen Materialschichten treten dagegen zwei identischen Grenzflächen auf, so dass die Berechnung der entsprechenden Grenzflächenbandstrukturen stark vereinfacht wird. Solche Superzellen können relativ einfach durch das Einbringen bzw. Entfernen von zusätzlichen Atomlagen erzeugt werden (vgl. Abb. 3.4). Dies führt allerdings dazu, dass das stöchiometrische Verhältnis zwischen Anionen und Kationen aufgehoben wird und wir eine nicht-stöchiometrische Superzelle erhalten. Im hier verwendeten N-SA-Modell (siehe Tab. 3.4) haben wir eine zusätzliche Cd-Lage eingeführt. Dadurch erhalten wir eine SZ mit zwei symmetrischen Materialschichten und zwei identischen PbTe/CdTe(100)B-Grenzflächen. Ein weiterer Vorteil dieses Modells ist das Verschwinden des Feldes \mathcal{E}^{ind} aufgrund der Symmetrieeigenschaften der Materialschichten. Auf der anderen Seite muss in diesem Modell der Einfluss der Nicht-Stöchiometrie auf die erhaltenen Resultate genau untersucht werden, um etwaige nicht-physikalische Einflüsse zu korrigieren.

Vakuum-Superzellen-Approximation (V-SA):

Im vierten Modell, der Vakuum-Superzellen-Approximation, führen wir eine zusätzliche Schicht Vakuum in der Supperzelle ein, so dass unsere Superzelle nun aus drei Schichten PbTe/CdTe/Vakuum besteht. Die an den neu entstandenen PbTe- und CdTe-Oberflächen auftretenden *Dangling-Bonds* passivieren wir mit Pseudowasserstoffatomen wie in Kapitel 3.2 beschrieben. Um künstliche Wechselwirkungen über die Vakuumregion hinweg zu unterdrücken, verwenden wir die Dipolkorrektur von Neugebauer und Scheffler [92]. Das V-SA-Modell scheint

⁵Das Kompensationspotential Φ^{comp} entspricht dem Potential eines Flächendipols, deshalb verwenden wird die Bezeichnung dipol-korrigierte SA.

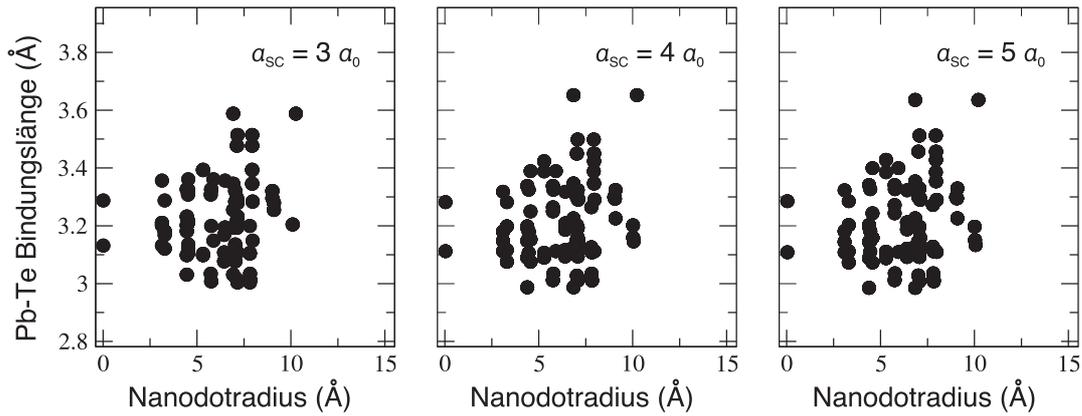


Abbildung 3.6: Pb-Te Bindungslängen eines 12.82 \AA großen eingebetteten PbTe-QDs in Abhängigkeit von der Superzellengröße a_{SC} in Einheiten der *Bulk*-Gitterkonstante a_0 .

auf den ersten Blick das erfolgversprechendste Modell zur Beschreibung individueller Grenzflächen mit A- oder B-Terminierung, da es im Gegensatz zu den anderen drei Modellen nur eine Grenzfläche pro Superzelle enthält. Den Preis, den man dafür zu zahlen hat, sind aber die beiden zusätzlichen Oberflächen. Ein weiterer Nachteil dieses Modells ist das nichtverschwindende grenzflächeninduzierte elektrische Feld \mathcal{E}^{ind} , und damit einhergehend die Abhängigkeit der energetischen Position elektronischer Zustände von deren räumlicher Lokalisation.

3.4 Quantenpunkte (QDs)

Zur Modellierung eingebetteter und freistehender Quantenpunkte verwenden wir eine einfache kubische Anordnung von Superzellen. Jede Superzelle enthält einen QD und eine bestimmte Menge Matrixmaterial oder Vakuum. Die Größe der Superzellen ändert sich mit dem QD-Durchmesser und der Matrix- bzw. Vakuumausdehnung. Aufgrund der periodischen Randbedingungen beschreiben wir also in Wahrheit eine dreidimensionale Anordnung von Nanokristalliten. Wird jedoch die Superzelle groß genug gewählt, können die Quantenpunkte als unabhängig voneinander betrachtet werden. Testrechnungen mit variierender Superzellengröße a_{SC} für alle verwendeten Systeme ergaben, dass zur Modellierung der atomaren Struktur von nicht-wechselwirkenden eingebetteten und freistehenden Quantenpunkten ein ungefährender Abstand der Oberflächen benachbarter Nanokristallite D_{NC-NC} von 12 \AA ausreichend ist. In Abb. 3.6 haben wir exemplarisch die Pb-Te Bindungslängen⁶ eines eingebetteten PbTe-QDs mit Durchmesser $D_{NC}=12.82 \text{ \AA}$ für verschiedene a_{SC} geplottet. Während beim Übergang von $a_{SC}=3 a_0$ zu $4 a_0$ noch deutliche Veränderungen der Atompositionen zu beobachten sind, wirkt sich eine weitere Vergrößerung der Superzelle kaum auf deren Anordnung aus.

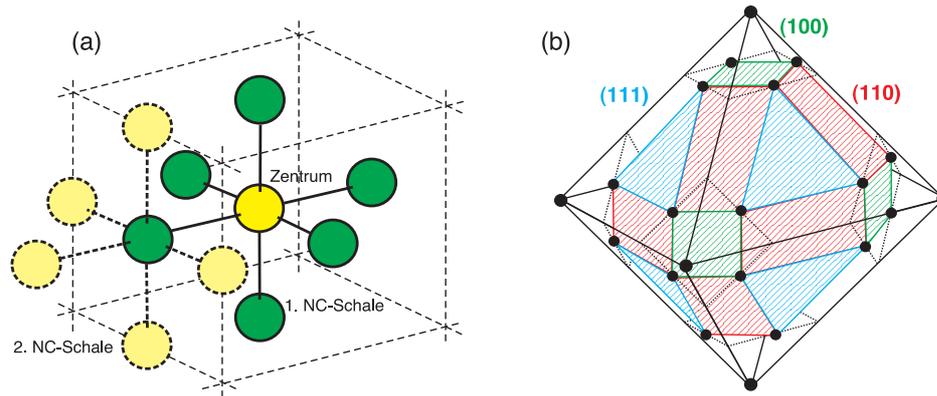


Abbildung 3.7: (a) Schalenweise Konstruktion eines *rs*-QDs. (b) Geometrischer Zusammenhang zwischen einem Oktaeder (schwarz) mit {111} Facetten und einem Rhombo-Kubo-Oktaeder mit {100}, {110} und {111} Facetten (dargestellt in grün, rot und blau).

3.4.1 Modellierung freistehender QDs

Bei der Modellierung von freistehenden Quantenpunkten haben wir uns auf zentro-symmetrische QDs, d.h. QDs mit einem Atom im Zentrum, beschränkt, da diese die größt mögliche Symmetrie besitzen. Sie werden durch eine schalenweise Konstruktion erzeugt. Wie in Abb. 3.7(a) schematisch dargestellt, werden startend von einem Zentralatom der Sorte A (gelb) entsprechend der sechs *rs*-Bindungen Atome der Sorte B (grün) platziert und auf diese Weise die erste NC-Schale erzeugt. Die *N*'te NC-Schale wird durch Positionieren von Atomen der Sorte A(B) entsprechend der offenen Bindungen der (*N*-1)'ten Schale (bestehend aus Atomen der Sorte B(A)) erzeugt. Mit diesem Verfahren werden oktaedrische *rs*-QDs mit {111} Facetten erzeugt (Abb. 3.7b). Um die Rhombo-Kubo-Oktaeder-Form der im Experiment beobachteten eingebetteten QDs [11] zu erhalten, schneiden wir noch, wie in Abb. 3.7(b) dargestellt, Ecken und Kanten der oktaedrischen QDs ab. Bei den kleinsten betrachteten Strukturen (z.B. $\text{Pb}_{14}\text{Te}_{13}$) führt dies allerdings zu einer strukturellen Entartung, so dass wir in diesem Fall QDs in Würfelform erhalten. Ansonsten hängen die relativen Größenverhältnisse der auftretenden {100}, {110} und {111} Facetten vom Durchmesser der Nanokristallite D_{NC} ab. Die mit "oct(1)" bezeichneten QDs haben einen Durchmesser von 12.82 Å und ein Seitenflächenverhältnis {100}:{110}:{111} von $1 : \sqrt{2} : \frac{1}{3}$, während die "oct(2)" QDs 19.23 Å groß sind und ein Seitenflächenverhältnis von $1 : 2\sqrt{2} : \frac{4}{3}$ besitzen. Weitere Details der Modellierung wie z.B. Superzellgröße a_{SC} , Abstand der Nanokristallitoberflächen $D_{\text{NC-NC}}$ und Sorte des Zentralatoms, sowie die zugehörige Bezeichnung der QDs, können den Tabellen 3.5 und A.3 entnommen werden. Die Notation $nm(a/c)$ charakterisiert hierbei die Anzahl n der atomaren Schalen (aufsteigend gezählt, beginnend im NC-Zentrum), die Kantenlänge der Superzelle $m \cdot a_0$ in Einheiten der *Bulk*-Gitterkonstante a_0 und die Sorte des Zentralatoms, entweder Anion (a) oder Kation (c). Die auf diese Weise erzeugten Nanokristallite haben den Vorteil, dass immer nur eine Sorte von Oberflächenterminierungen auftreten kann. Genau wie *Bulk*-PbTe weisen sie eine O_h -Symmetrie auf. Es werden also keine internen elektrischen Felder induziert und die QDs besitzen kein makroskopisches Dipolmoment. Den Preis, den man dafür zu zahlen hat,

⁶Die Pb-Te Bindungslänge ist eine charakteristische Größe zur Beschreibung der atomaren Geometrie eines QDs.

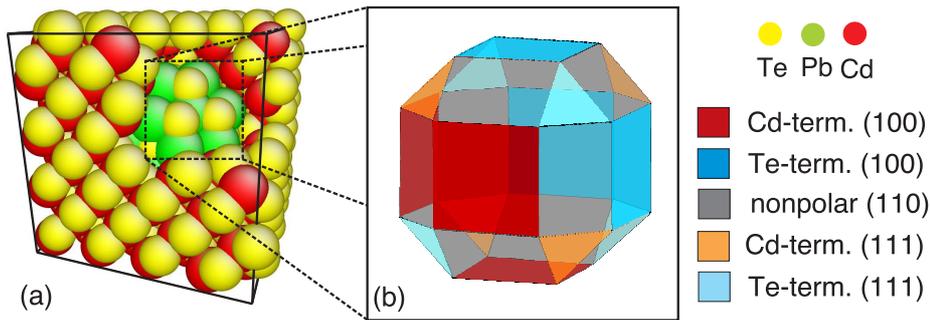


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung eingebetteter PbTe-QDs. (a) Atomare Struktur eines 44a-QDs; (b) Verteilung der A(Te)- und B(Cd)-terminierten Grenzflächen.

ist das nicht-stöchiometrische Verhältnis von Anionen und Kationen. Um den Einfluss der an den NC-Oberflächen auftretenden *Dangling-Bonds* auf die elektronischen Eigenschaften zu eliminieren, werden diese, wie im Kapitel 3.2 beschrieben, mit Pseudowasserstoffatomen H^* und H^{**} der Wertigkeiten $1/3$ und $5/3$ passiviert.

3.4.2 Modellierung eingebetteter QDs

Bei der Konstruktion eingebetteter QDs machen wir uns den Fakt zu nutze, dass PbTe und CdTe bei Raumtemperatur nahezu identische Gitterkonstanten besitzen (siehe Kapitel 3.1). Für unsere Modellierung verwenden wir daher eine mittlere Gitterkonstante⁷ von $a_0 = 6.41$ für beide Materialien. Die unterschiedliche Koordination der Atome in *rs*- und *zb*-Struktur kompliziert die Konstruktion der Superzellen erheblich. Deshalb verwenden wir im Gegensatz zu den freistehenden QDs keine schalenweise Konstruktion, sondern nutzen die Tatsache, dass beide Materialien (PbTe und CdTe) in einer *fcc*-Struktur kristallisieren und folglich ein gemeinsames Te-Untergitter besitzen. Dieses wird in der gesamten Superzelle konstruiert. Im Zentrum der Superzelle befindet sich dabei entweder ein Te-Atom oder der Mittelpunkt einer Te-Te Verbindungslinie, d.h. in *rs*-Struktur eine Pb-Position. Damit haben wir erreicht, dass wie im Fall freistehender QDs die eingebetteten QDs stets ein Atom in ihrem Zentrum besitzen. Um die unterschiedlichen Kristallstrukturen von CdTe und PbTe zu erzeugen, definieren wir uns zunächst einen Matrix- und einen QD-Bereich. In diesen Bereichen erzeugen wir ein weiteres *fcc*-Untergitter, welches gegenüber dem Te-Untergitter um eine viertel Raumdiagonale $(111)a_0/4$ (Matrix-Region) bzw. um eine halbe Raumdiagonale $(111)a_0/2$ (QD-Region), also den charakteristischen Untergitterverschiebungen der *Bulk*-Systeme, verschoben ist. Auf diese Weise erhalten wir eine stöchiometrische und elektrostatisch neutrale Superzelle mit der gleichen Anzahl von Anionen und Kationen. Die erzeugten PbTe-QDs weisen trotz verschiedener Konstruktionsverfahren die selbe Form und Struktur wie die freistehenden QDs auf (siehe Tab. 3.5 und A.3). Das wiederum heißt, dass QD und Matrix für sich genommen nicht-stöchiometrische Verhältnisse von Anionen und Kationen aufweisen. Des Weiteren führt die bis jetzt beschriebene Prozedur an den (111) und $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ Dot-Matrix-Grenzflächen zu Stapelfehlern. Diese werden in einem letzten Konstruktionsschritt korrigiert, indem überschüssige Cd-Atome

⁷Bei der Mittelung wurde berücksichtigt, dass das Matrix Material CdTe nahezu unverspannt bleibt.

von der $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ -Ecke der QDs zur (111) -Ecke verschoben werden.

Entsprechend der Definition von QD- und Matrixbereichen können verschiedene NC-Formen erzeugt werden. Zusätzlich zur Würfelform und zur Rhombo-Kubo-Oktaeder-Form der freistehenden QDs betrachten wir bei den eingebetteten QDs auch eine sphärische NC-Form, die mit "sph" bezeichnet wird und keine spezifischen Grenzflächenfacetten besitzt. Unabhängig von der NC-Form und den Grenzflächenfacetten besitzen alle erzeugten Strukturen eine C_{3v} -Symmetrie. Die Symmetrieachse verläuft dabei parallel zur $[111]$ Richtung. Die Reduktion der ursprünglichen O_h -Symmetrie der freistehenden QDs ist auf den Einfluss der CdTe Matrix (T_d -Symmetrie) zurückzuführen. Im Gegensatz zu *rs*-PbTe ist in *zb*-CdTe neben der $[111]$ Richtung auch die $[100]$ Richtung eine polare Richtung, d.h. es treten abwechselnd Cd- und Te-Ebenen auf. Das führt zu QD-Matrix-Grenzflächen mit unterschiedlichen A- und B-Terminierungen. Analog zu den reinen Grenzflächensystemen (Kapitel 3.3.2) richtet sich unsere Bezeichnung dabei nach der Terminierung des Matrixmaterials. Somit finden wir Cd-terminierte B-Grenzflächen an den $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$, $(00\bar{1})$, (111) , $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(\bar{1}1\bar{1})$ Facetten und Te-terminierte A-Grenzflächen an den (100) , (010) , (001) , $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}11)$, $(11\bar{1})$, $(1\bar{1}1)$ Facetten. Wie in Abb. 3.8 zu sehen ist, liegen sich A- und B-Grenzflächen also immer genau gegenüber, wobei es zu einer Dominanz von Kation-terminierten Facetten auf der $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ Hälfte der NCs und *vice versa* von Anion-terminierten Facetten auf der $[111]$ Hälfte kommt. Diese ungleichmäßige Verteilung der A- und B-Grenzflächen führt schließlich zur reduzierten C_{3v} -Symmetrie der eingebetteten QDs. Da an Te(Cd)-terminierten Grenzflächen negative(positive) Grenzflächenladung auftreten (siehe Kapitel 3.3.2), erwartet man starke grenzflächeninduzierte elektrische Felder \mathcal{E}^{ind} entlang der $[111]$ Symmetrieachse. Deren Einfluss auf Struktur und Elektronik der QDs wird im Kapitel 5.3 noch eingehend untersucht werden.

Tabelle 3.5: Strukturparameter der verwendeten NC-Superzellen.

NC	äußerste NC Schale	Zentral- atom	a_{SC} in a_0	D_{NC} [nm]	$D_{\text{NC-NC}}$ [nm]	NC-Form	Größenverhältnis der Facetten {100}:{110}:{111}
33a	3	Te/Se	3	0.64	1.28	cube	1:0:0
33c	3	Pb/Sn	3	0.64	1.28	cube	1:0:0
43a	4	Te	3	1.28	0.64	oct(1)	$1:\sqrt{2}:\frac{1}{3}$
43c	4	Pb	3	1.28	0.64	oct(1)	$1:\sqrt{2}:\frac{1}{3}$
44a	4	Te/Se	4	1.28	1.28	oct(1)	$1:\sqrt{2}:\frac{1}{3}$
44c	4	Pb/Sn	4	1.28	1.28	oct(1)	$1:\sqrt{2}:\frac{1}{3}$
45a	4	Te	5	1.28	1.92	oct(1)	$1:\sqrt{2}:\frac{1}{3}$
45c	4	Pb	5	1.28	1.92	oct(1)	$1:\sqrt{2}:\frac{1}{3}$
46a	4	Te	6	1.28	2.56	oct(1)	$1:\sqrt{2}:\frac{1}{3}$
55a	5	Te/Se	5	1.92	1.28	oct(2)	$1:2\sqrt{2}:\frac{4}{3}$
55c	5	Pb	5	1.92	1.28	oct(2)	$1:2\sqrt{2}:\frac{4}{3}$
55sph	5	Te	5	1.92	1.28	sphere	-

4 Steinsalz-Zinkblende-Grenzflächen

Grenzflächen zwischen Materialien, die in Steinsalz- und Zinkblende-Struktur kristallisieren, weisen in vielerlei Hinsicht besondere Eigenschaften auf. Die benachbarten Kristalle unterscheiden sich nicht nur bezüglich ihrer chemischen Natur, sie weisen auch unterschiedliche atomare Strukturen und Bindungsgeometrien auf. Während z.B. die nicht-polaren Steinsalz (110) und (001) Oberflächen die natürlichen Spaltflächen dieser Kristalle repräsentieren, führt die [001] Orientierung in einem Zinkblende-Kristall zu polaren Oberflächen. Die einzige nicht-polare Spaltfläche eines *zb*-Kristalls besitzt eine [110] Orientierung. Aus der Kombination zwei polarer oder einer nicht-polaren mit einer polaren stöchiometrischen Materialschicht ergeben sich immer mindestens zwei verschiedenartig terminierte Grenzflächen. Im Fall der (001) und (111) Steinsalz-Zinkblende-Grenzflächen beobachten wir demzufolge jeweils eine Anion- und eine Kation-terminierte Grenzfläche¹. Nur entlang der [110] Richtung werden nicht-polare Grenzflächen zwischen diesen beiden Kristallstrukturen gebildet. Neben den zunächst betrachteten PbTe/CdTe-Grenzflächen, weisen auch andere Materialsysteme, wie z.B. ErAs/AlAs oder ErAs/In_{0.5}Ga_{0.5}As, ähnliche Grenzflächenstrukturen auf [13, 14, 15]. Im zweiten Abschnitt dieses Kapitels werden wir kurz auf diese eingehen.

4.1 PbTe(*rs*)/CdTe(*zb*)-Grenzflächen

4.1.1 Atomare Struktur

4.1.1.1 Nicht-polare PbTe/CdTe(110)-Grenzfläche

Zur strukturellen Optimierung der idealen Startgeometrie benutzen wir das in Kapitel 3.3.2 eingeführte (2×1) S-SA-Modell. Dieses enthält zwei identische Grenzflächen pro Superzelle. Die resultierenden Atompositionen weichen um bis zu 10% der *Bulk*-Gitterkonstante von ihren Ausgangspositionen ab. Die zugehörige Valenzelektronen-Ladungsdichte wird in Abb. 4.1 dargestellt. Da in unseren Rechnungen die Cd $4d$ - und Pb $5d$ -Elektronen als Valenzelektronen behandelt werden, beobachten wir sehr hohe Ladungsdichten an den Cd- und Pb-Positionen. Um die Auflösung zu erhöhen, haben wir im unteren Teil der Abb. 4.1 die Werte der Ladungsdichte auf den Bereich 0.26 bis 0.6 Å⁻³ eingeschränkt. Die grauen Gebiete entsprechen daher Regionen sehr kleiner (interatomare Gebiete) bzw. sehr großer (Gebiete um die Pb-,Cd-Atome herum) Ladungsdichten. Wir haben für die Darstellung eine (1 $\bar{1}$ 0)-Ebene gewählt, welche die Zickzack-Ketten der gemischten kovalent-ionischen Bindungen des CdTe enthält. Diese spiegeln die sp^3 -Hybridisierung der Ato-

¹An den (111) Grenzflächen gilt diese Aussage streng genommen nur wenn man sich auf Systeme mit sich abwechselnden Anion- und Kationlagen entlang der [111] Richtung beschränkt. Andere mögliche Grenzflächen mit jeweils zwei aneinander grenzenden Anion- oder Kationlagen sind aber energetisch deutlich instabiler und werden deshalb nicht betrachtet.

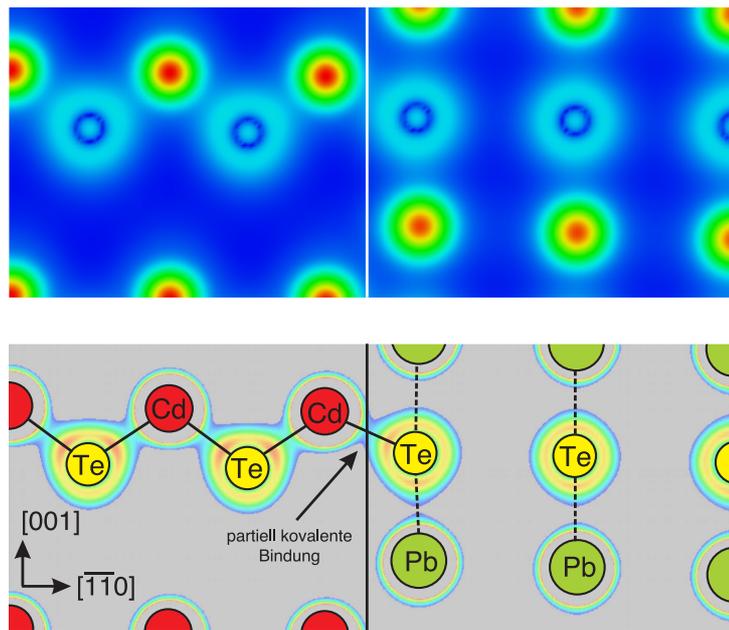


Abbildung 4.1: Valenzelektronen-Ladungsdichten in einer $(1\bar{1}0)$ -Ebene in der Nähe der (110) Grenzfläche (senkrechte Linie). Die Farbskala variiert von sehr kleinen (blau) bis zu sehr großen Ladungsdichten (rot). Im oberen Teil der Abbildung wird die gesamte Valenzelektronen-Ladungsdichte gezeigt. Im unteren Teil dagegen wurde der Variationsbereich der Ladungsdichte eingeschränkt. Dabei entsprechen die grau dargestellten Gebiete Regionen mit nahezu verschwindender bzw. sehr hoher Ladungsdichte. Die Atompositionen werden durch rote (Cd), gelbe (Te) und grüne (Pb) Kreise dargestellt. Partiiell kovalente Bindungen werden durch durchgezogene schwarze Linien dargestellt, während hauptsächlich ionische Bindungen durch gestrichelte schwarze Linien symbolisiert werden.

me einer zb -Struktur wider. Es kann die Tendenz beobachtet werden, dass sich diese Zickzack-Ketten durch die Herausbildung einer partiell kovalenten Bindung entlang $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ zwischen einem Cd-Atom (der CdTe-Seite) und einem Te-Atom (der PbTe-Seite) in das benachbarte rs -PbTe fortsetzen. Das Zentrum der Ladungsdichte entlang dieser Grenzflächenbindung liegt näher am Te-Atom, so kann das $1/2$ Elektron des beteiligten $Cd s p^3$ -Hybridorbitals dazu beitragen die Valenzschale des Te-Atoms (der rs -PbTe (110) -Oberfläche), in welcher $1/3$ Elektron fehlt, aufzufüllen. Die Herausbildung einer solchen Grenzflächenbindung mit vierfach koordinierten Cd-Atomen erfordert keine Verschiebungen der beteiligten Grenzflächenatome. Andererseits müssten, vom Standpunkt der über p -Orbitale gebundenen Te-Atome der rs -Seite aus gesehen, die benachbarten Cd-Atome der zb -Seite um $(\bar{1}, 1, \bar{1})a_0/4$ verschoben werden, um eine sechsfache Koordinierung zu erreichen. Allerdings ist eine solche Tendenz nur sehr schwach ausgeprägt, da die ionischen Bindungen der rs -artigen Umgebung nur einen geringen Richtungscharakter aufweisen. Vielmehr wirken sich die starken abstoßenden elektrostatischen Kräfte zwischen den partiell negativ geladenen Cd-Atomen der zb -CdTe-Seite und den Pb^{-2} -Ionen der rs -PbTe-Seite auf die Grenzflächengeometrie aus.

Als Ergebnis der beiden konträren Tendenzen – Herausbildung partiell kovalenter Grenzflächenbindungen und abstoßender elektrostatischer Kräfte – verändert sich die relative Lage der beiden

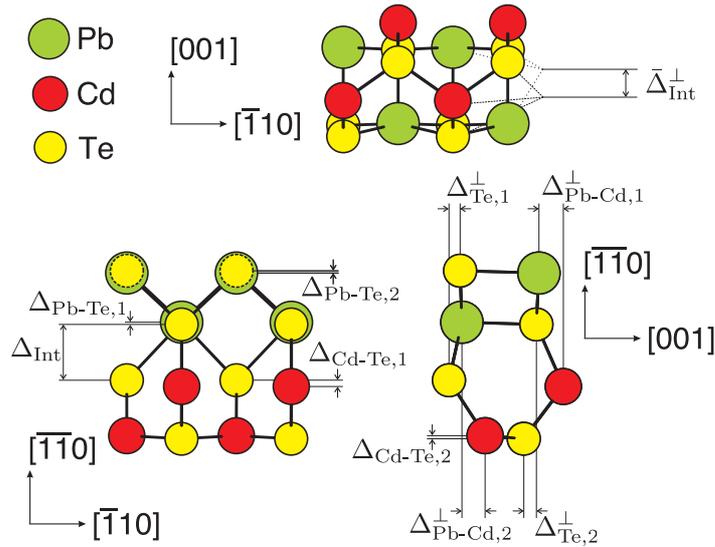


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Strukturparameter der PbTe/CdTe(110)-Grenzfläche.

Materialien zueinander. Sämtliche Atome der CdTe-Seite werden um $-(0,0,0.20)$ Å und die Ionen der PbTe-Seite um $+(0,0,0.18)$ Å verschoben. Daraus resultiert ein Grenzflächenversatz $\bar{\Delta}_{\text{Int}}^{\perp}$ parallel zur [001] Richtung (senkrecht zur Grenzflächennormalen) von 0.38 Å, wie in Abb. 4.2 und Abb. 4.3 illustriert wird. Entlang der Grenzflächennormalen erhält man nur geringe atomare Verschiebungen. Nichtsdestotrotz beobachten wir einen interessanten Effekt im PbTe-Kristall. Die atomaren Verschiebungen weisen einen oszillierenden Charakter auf (vgl. Abb. 4.3), d.h. mit zunehmenden Abstand zur Grenzfläche werden die Pb(Te)-Ionen abwechselnd mal stärker und mal weniger stark in [110] Richtung ausgelenkt. Ein ähnlicher Effekt, bekannt als *Rumpling*-Effekt, wurde auch an PbTe(001)-Oberflächen beobachtet [94, 95, 96]. Er verursacht eine kleine Aufspaltung $\Delta_{\text{Pb-Te}}$ der neutralen PbTe(110)-Ebenen in Bi-Lagen (vgl. Abb. 4.2). Im Zentrum der PbTe-Schicht verschwindet dieser Effekt und nimmt an Stärke zu je näher man den Grenzflächen kommt. Die aufgespaltenen Bi-Lagen ändern ihre Polarität in oszillierender Weise, so dass die elektrostatische Energie des gesamten Systems minimiert wird. Eine Zusammenstellung weiterer charakteristischer Strukturparameter kann Tab. 4.1 entnommen werden.

Die beschriebenen theoretischen Vorhersagen der PbTe/CdTe(110)-Grenzflächengeometrie insbesondere der Grenzflächenversatz $\bar{\Delta}_{\text{Int}}^{\perp}$ wurden durch experimentelle hochauflösende Querschnitts-Transmissions-Elektronen-Mikroskopie(HRXTEM)-Studien überprüft. Diese Arbeiten und alle anderen experimentellen Aufnahmen in dieser Arbeit wurden im Wesentlichen von Heiko Groiss aus der Gruppe von Prof. Schäffler am Institut für Halbleiter- und Festkörperphysik

Tabelle 4.1: Strukturparameter der PbTe/CdTe(110)-Grenzfläche in Å. (vgl. Abb. 4.2)

$\Delta_{\text{Te},1}^{\perp}$	$\Delta_{\text{Te},2}^{\perp}$	$\Delta_{\text{Pb-Cd},1}^{\perp}$	$\Delta_{\text{Pb-Cd},2}^{\perp}$	$\bar{\Delta}_{\text{Int}}^{\perp}$	$\Delta_{\text{Pb-Te},1}$	$\Delta_{\text{Pb-Te},2}$	$\Delta_{\text{Cd-Te},1}$	$\Delta_{\text{Cd-Te},2}$	Δ_{Int}
0.46	0.52	1.01	0.95	0.38	0.09	0.10	0.26	0.12	2.33

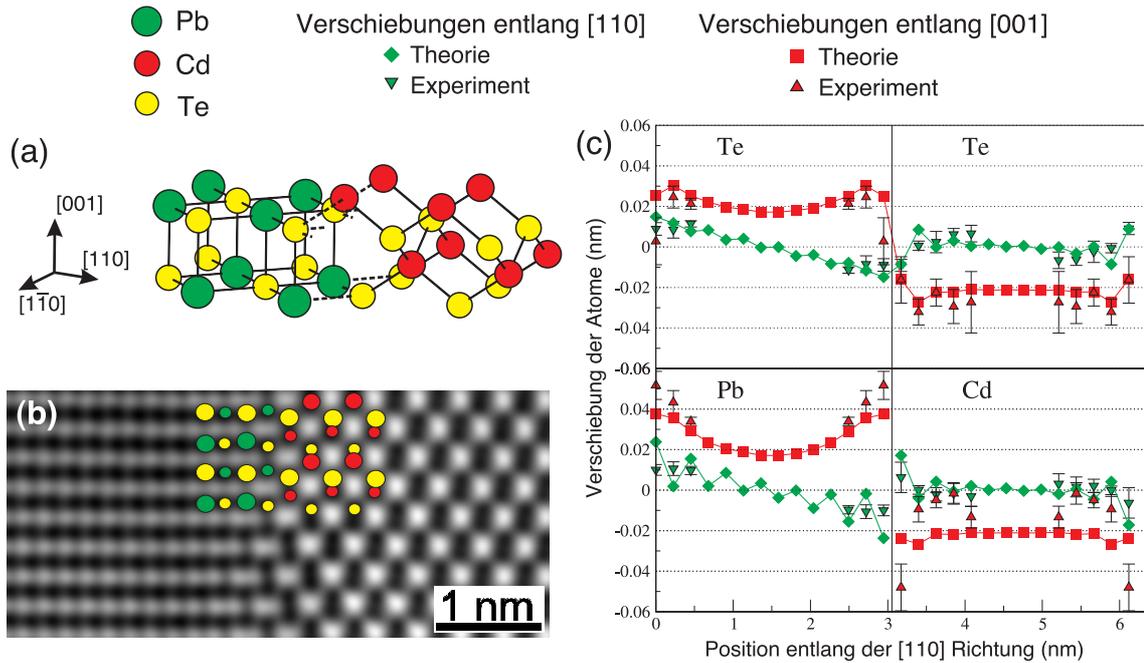


Abbildung 4.3: (a) Schematische Darstellung der (110) Grenzflächengeometrie; (b) experimentelles HRXTEM-Bild der (110) Grenzfläche, die theoretischen Atompositionen sind durch farbige Kugeln dargestellt; (c) theoretisch vorhergesagte und experimentell gemessene Verschiebungen der Pb-, Cd- und Te-Atome gegenüber ihren idealen (unrelaxierten) Positionen.

der Universität Linz durchgeführt [97, 98, 99]. Abbildung 4.3(b) zeigt einen repräsentativen Ausschnitt dieser Grenzfläche mit PbTe auf der linken und CdTe auf der rechten Seiten. Die Lokalisation der Elektronenwolken entspricht den dunklen Gebieten. Offensichtlich handelt es sich um eine atomar flache (*atomically sharp*) Grenzfläche, d.h. sie weist keinerlei Verschmierungen oder sonstige Verunreinigungen auf. Der Grenzflächenversatz $\bar{\Delta}_{\text{Int}}^{\perp}$ entlang der [001] Richtung kann sogar in der etwas unscharfen experimentellen HRXTEM-Aufnahme ausgemacht werden. Um die atomaren Verschiebungen zu quantifizieren, wurden *multi-slice*-Transmissions-Elektronen-Mikroskopie(TEM)-Simulationen durchgeführt. Die auf diese Weise erhaltenen experimentellen Atompositionen werden in Abb. 4.3(c) mit unseren theoretischen Vorhersagen verglichen. Sowohl die Vorzeichen als auch die absoluten Werte der atomaren Verschiebungen nahe der (110) Grenzfläche stimmen hervorragend miteinander überein. Der laterale Versatz $\bar{\Delta}_{\text{Int}}^{\perp}$ entlang der [001] von 0.38 \AA zwischen den Te-Untergittern und die nahezu verschwindenden Verschiebungen entlang der Grenzflächennormalen werden offensichtlich bestätigt. Die relativ großen Pb-Verschiebungen von etwa 0.4 \AA und ihr Abfall mit zunehmender Entfernung zur Grenzfläche sind Resultate sowohl theoretischer als auch experimenteller Methoden. Nur der *Rumpling*-Effekt der Pb-Atome fällt im Experiment deutlich schwächer aus als theoretisch vorhergesagt. Berücksichtigt man jedoch die Ungenauigkeiten der theoretischen Beschreibung von etwa 0.05 \AA und die prinzipiellen Beschränkungen von DFT-Rechnungen, z.B. die endliche Anzahl von Materiallagen pro Superzelle, sowie die Ungenauigkeiten der *multi-slice*-TEM-Simulationen, liefern theoretische und experimentelle Arbeiten quasi identische Werte. Deshalb können wir davon ausgehen, dass das vorgeschlagene Grenzflächen-Strukturmodell (vgl. Abb. 4.2) die Realität hinreichend genau beschreibt.

Tabelle 4.2: Strukturparameter der PbTe/CdTe(100)- und PbTe/CdTe(111)-Grenzflächen in Å. (vgl. Abb. 4.4)

	$\Delta_{\text{Pb-Te},1}$	$\Delta_{\text{Pb-Te},2}$	$\Delta_{\text{Cd-Te},1}$	$\Delta_{\text{Cd-Te},2}$	Δ_{Int}
(100)A	0.11	0.23	1.53	1.58	3.02
(100)B	0.46	0.06	1.59	1.56	1.85
(111)A	1.58	1.67	0.95	2.77	2.76
(111)B	2.23	2.02	2.74	0.90	1.12

4.1.1.2 Polare PbTe/CdTe(100)- und PbTe/CdTe(111)-Grenzflächen

Die Kombination von polaren *zb*-CdTe(100)- und CdTe(111)-Oberflächen mit den entsprechenden *rs*-PbTe-Oberflächen führt zu Grenzflächen mit unterschiedlichen Terminierungen und damit einhergehend zu grenzflächeninduzierten elektrischen Feldern \mathcal{E}^{ind} . Um den Einfluss dieser Felder auf die Grenzflächengeometrien zu untersuchen, haben wir strukturelle Optimierungen in den (1×1) S-SA-, D-SA-, N-SA- und V-SA-Superzellen durchgeführt. Die Resultate dieser Rechnungen stimmen bis auf numerische Effekte innerhalb unseres Fehlerbalkens von 0.05 Å miteinander überein. Auch die Variation der PbTe- und CdTe-Schichtdicken hat, abgesehen von sehr dünnen Materialschichten ($< 20 \text{ nm}$), nur eine sehr geringe Wirkung auf die atomare Struktur der Grenzflächen². Wir gehen deshalb davon aus, dass die induzierten elektrischen Felder \mathcal{E}^{ind} keinen nennenswerten Einfluss auf die berechneten Grenzflächengeometrien haben. Die resultierenden Änderungen der Atompositionen gegenüber ihren idealen Ausgangslagen betragen bis zu 7% der *Bulk*-Gitterkonstante und sind an Cd-terminierten B-Grenzflächen deutlich stärker ausgeprägt als an den Te-terminierten A-Grenzflächen (vgl. Abb. 4.4). In beiden Fällen treten nur Verschiebungen entlang der Grenzflächennormalen auf. Diese verursachen wie schon an den (110) Grenzflächen einen sogenannten *Rumpling*-Effekt. Dessen Auftreten kann zumindest an nicht-polaren *rs*-PbTe(100)-Oberflächen wie folgt erklärt werden. Die Gleichgewichtslagen der Oberflächentome sind nicht mehr wie im *Bulk*-Material durch *Symmetrie-Constraints* fixiert. Somit können verschiedene Atomsorten an der Oberfläche auch unterschiedliche Gleichgewichtslagen annehmen, was im Zusammenspiel mit den interatomaren elektrostatischen Kräften eine Aufrauung der Oberfläche und damit den beschriebenen *Rumpling*-Effekt bewirkt [95].

Die beiden Grenzflächen unterscheiden sich jedoch nicht nur im Ausmaß der atomaren Verschiebungen, sondern auch in ihrem Grenzflächenabstand Δ_{Int} . Dieser ist definiert als der Abstand zwischen den jeweils letzten Atomlagen der beiden aneinander grenzenden Oberflächen (vgl. Abb. 4.4). An Cd-terminierten (100)/(111) Grenzflächen finden wir einen nominalen Grenzflächenabstand von $(a_0/4)/(\sqrt{3} a_0/12)$, während dieser an Te-terminierten Grenzflächen $(a_0/2)/(\sqrt{3} a_0/4)$ beträgt. Wie Tabelle 4.2 entnommen werden kann, verringert (bei A-

²Die Stärke des induzierten elektrischen Feldes \mathcal{E}^{ind} im S-SA-Modell ist dagegen wie erwartet umgekehrt proportional zur Schichtdicke.

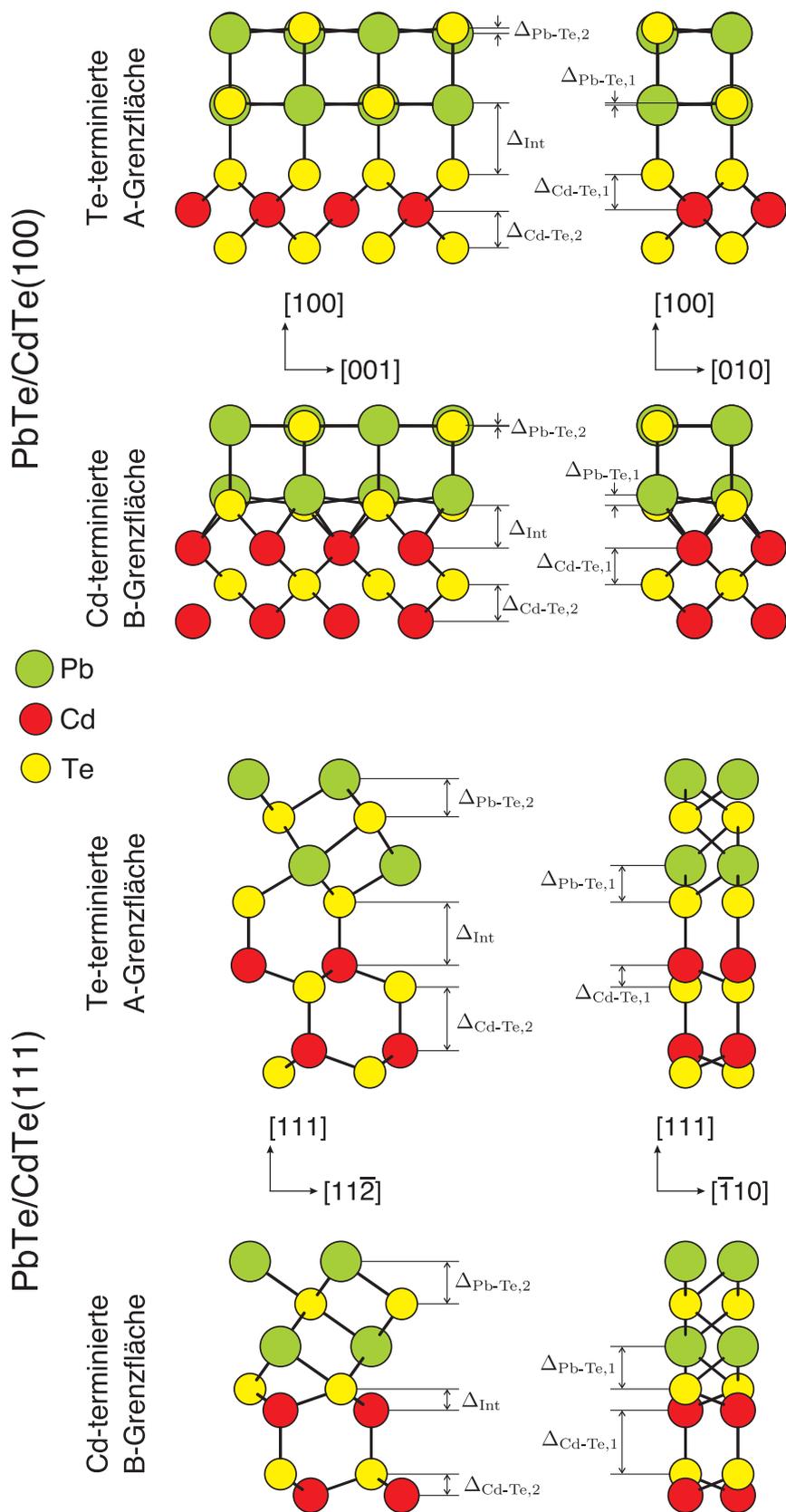


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Strukturparameter an PbTe/CdTe(100)- und PbTe/CdTe(111)-Grenzflächen.

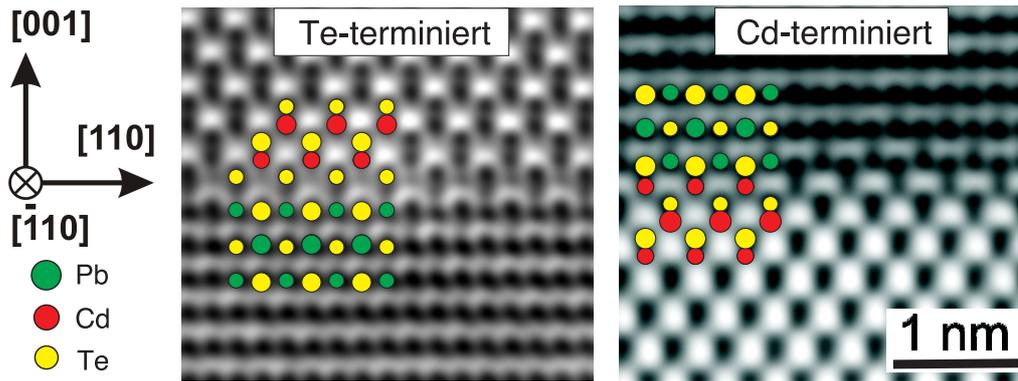


Abbildung 4.5: Experimentelle-HRXTM Bilder der Te- und Cd-terminierten (100) Grenzflächen, die theoretischen Atompositionen sind durch farbige Kugeln dargestellt

Grenzflächen) bzw. vergrößert (bei B-Grenzflächen) sich dieser nominelle Wert durch die durchgeführte Strukturoptimierung noch ein wenig. Diese Unterschiede in Δ_{Int} sind im übrigen auch der Grund, weshalb an Cd-terminierten Grenzflächen ein deutlich stärkerer *Rumpling*-Effekt als an Te-terminierten beobachtet wird.

Wie in Abbildung 4.5 ersichtlich wird, befinden sich diese theoretischen Vorhersagen in hervorragender Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen. Sowohl der *Rumpling*-Effekt als auch die unterschiedlichen Grenzflächenabstände werden experimentell bestätigt. Besonders bemerkenswert ist hierbei, dass in den experimentell untersuchten PbTe-Schichten an den sich gegenüberliegenden Schichtseiten unterschiedliche Grenzflächenterminierungen auftreten. Dieses Verhalten der PbTe/CdTe-Schichtsysteme ist keineswegs selbstverständlich. So tritt in anderen - ansonsten sehr ähnlichen - Materialsystemen wie z.B. ErAs/In_{0.5}Ga_{0.5}As ein gegenteiliger Effekt auf. Dort werden ErAs-Schichten mit gleichen Grenzflächenterminierungen an den gegenüberliegenden Schichtseiten bevorzugt. Eine detaillierte Diskussion dieses Verhaltens findet man in Kapitel 4.3.

Um die Art und Ausrichtung der chemischen Bindungen zwischen den Grenzflächenatomen zu verstehen, haben wir wie schon für die PbTe/CdTe(110)-Grenzfläche in Abb. 4.6 die eingeschränkte Valenzelektronen-Ladungsdichte geplottet. Offensichtlich bildet sich in Analogie zum Bindungsverhalten an PbTe/CdTe(110)-Grenzflächen auch an der Cd-terminierten (111) Grenzfläche eine partiell kovalente Bindung zwischen den Cd-Atomen der CdTe-Seite und den Te-Atomen der PbTe-Seite heraus. Die Definition der Grenzfläche in Abb. 4.6 ist dabei das Resultat der Superelementkonstruktion und somit mehr oder weniger künstlich. So können die Grenzflächen-Te-Atome sowohl der PbTe-Seite als auch der CdTe-Seite zugeschlagen werden. Da auch im Experiment eine exakte Definition einer Grenzflächenlage nicht möglich ist, ist es sinnvoller von einer ausgedehnten Grenzflächenregion zu sprechen, welche neben der Te-Lage auch die beiden benachbarten Pb- und Cd-Lagen enthält (dunkelgraue Regionen in Abb. 4.6). In diesem Sinne bildet sich auch an der Te-terminierten (111) Grenzfläche ein ähnliches Bindungsverhalten heraus, d.h. man beobachtet auch hier eine partiell kovalente Cd-Te Bindung im Grenzflächenbereich. Im Kontrast zur nicht-polaren (110) Grenzfläche treten allerdings keine elektrostatischen Kräfte zwischen

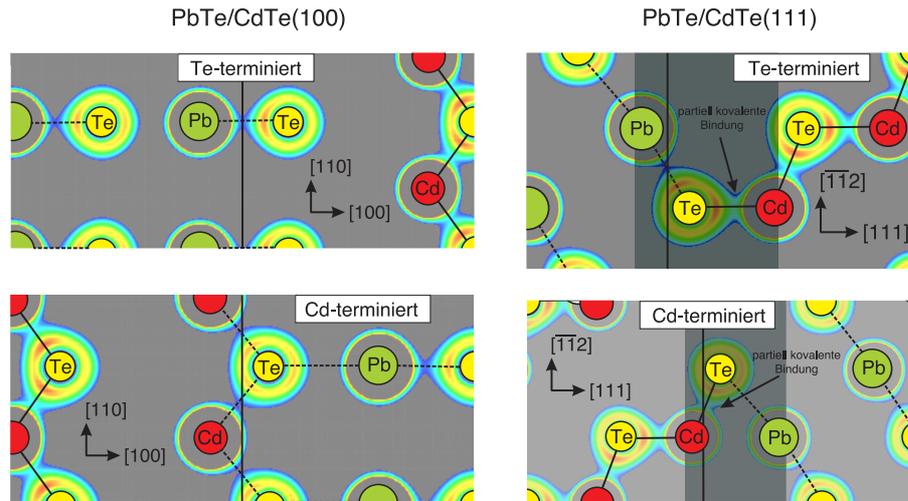


Abbildung 4.6: Eingeschränkte Valenzelektronen-Ladungsdichten in der Nähe der (100) und (111) Grenzflächen (markiert durch eine senkrechte Linie bzw. die dunkelgrauen Regionen), vgl. Abb. 4.1.

Pb- und Cd-Atomen senkrecht zur Grenzflächennormalen auf. Deshalb kommt es auch zu keinem Grenzflächenversatz $\Delta_{\text{Int}}^{\perp}$.

Wie Abb. 4.6 weiter entnommen werden kann, finden sich an den (100) Grenzflächen keine Hinweise auf kovalente Bindungen der Grenzflächenatome. Vielmehr tragen hauptsächlich elektrostatische Kräfte zur Herausbildung der beobachteten Grenzflächengeometrie bei. Dies liegt wahrscheinlich in der sehr stabilen Struktur der freien $rs(100)$ -Oberfläche begründet, da an dieser nur eine nächste Nachbarposition pro Atom nicht besetzt ist, also fünf der sechs *Bulk*-Nachbarn existieren.

4.1.2 Elektronische Struktur

4.1.2.1 Banddiskontinuität

Mit der in Kapitel 2.4.1 beschriebenen Methode erhalten wir für den Potentialunterschied $\Delta V(\text{PbTe-CdTe})$ zwischen PbTe und CdTe die Werte 2.85 eV an PbTe/CdTe(110)- und 2.90 eV an PbTe/CdTe(100)-Grenzflächen. Im Fall der polaren (100) Grenzflächen haben wir zu Berechnung von $\Delta V(\text{PbTe-CdTe})$ zwei verschiedene Modellierungen (D-SA und N-SA) verwendet. Beide Ansätze liefern identische Ergebnisse (vgl. Abb. 4.7), das bedeutet, dass die Banddiskontinuität im Wesentlichen unabhängig von der verwendeten Grenzflächenmodellierung ist. Des Weiteren hat die Grenzflächen-Terminierung keinen nennenswerten Einfluss auf die Größe der Banddiskontinuität. Die Vergleichbarkeit der Resultate beider Grenzflächenorientierungen ist ein Indikator für die gute Qualität unserer Modellierung von polaren Systemen. Die Werte der resultierenden VBOs sind in Tab. 4.3 zusammengefasst. Bei der Berechnung der Leitungsband-Offsets benutzen wir, wie in Kapitel 2.4.1 erläutert wurde, experimentelle PbTe- und CdTe-Bandlücken. Auf diese Weise erhalten wir einen Typ-I-Charakter der PbTe/CdTe-Heterostrukturen (vgl. Abb. 4.8).

Wie wir in Kapitel 2.4.1 gelernt haben, ist das VBM in PbTe am L-Punkt und in CdTe am Γ -Punkt

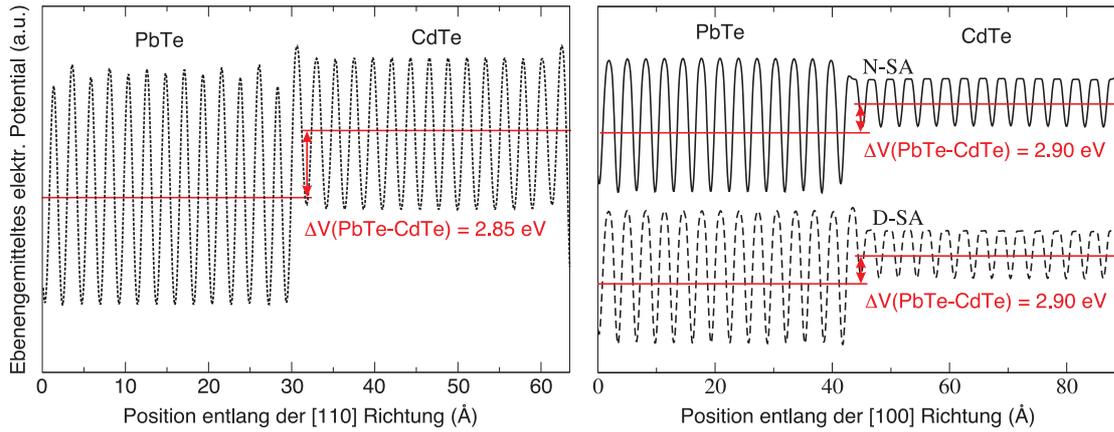


Abbildung 4.7: Ebenengemitteltes elektrostatisches Potential der PbTe/CdTe(110)-S-SA-Superzelle (links) und der PbTe/CdTe(100)-N-SA- bzw. D-SA-Superzellen (rechts). Die gemittelten elektrostatischen Potentiale $\bar{V}_{\text{PbTe}}^{\text{SZ}}$ und $\bar{V}_{\text{CdTe}}^{\text{SZ}}$ sind durch rote Linien gekennzeichnet.

lokalisiert. Da beide Materialien direkte Halbleiter sind, ergibt sich ein globaler VBO zwischen diesen beiden k -Punkten ($\text{VBO} = \text{VBO}_{\Gamma, \text{L}}$). In optischen Experimenten, wie z.B. Photolumineszenz-Messungen, werden jedoch nur senkrechte Übergänge, also Übergänge ohne Impulsübertrag, angeregt. Für PbTe/CdTe-QW- und QD-Systeme ist deshalb vielmehr das lokale VBO am L-Punkt von Interesse, da dort die an optischen Experimenten beteiligten Ladungsträger lokalisiert sind. Der Übergang von angeregten Elektronen oder Löchern in die Bandextrema bei Γ würde aufgrund des Impulssatzes Stöße mit Phononen erfordern. Die geringfügigen Variationen der Banddiskontinuitäten in Bezug auf die Grenzflächenorientierung sind in guter Übereinstimmung mit der Richtungsabhängigkeit des VBO an GaAs/AlAs-Heterostrukturen [100] oder ZnSe/GaAs-, GaAs/Ge-, ZnSe/Ge-Supergittern [101]. Die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung bewirkt im Wesentlichen eine Veränderung des Verhältnisses zwischen Valenz- und Leitungsband-Offset (CBO:VBO). Dieses beträgt am L-Punkt ungefähr (1.6):1 ohne und (2.6):1 mit SOC. In beiden Fällen erhalten wir deutliche Elektronen- und Loch-*Confinement*-Potentiale. Dies ist einer der Gründe für die große PL-Ausbeute an PbTe/CdTe-QW- und QD-Systemen. Der sehr geringe globale Valenzband-Offset (mit SOC) befindet sich im Einklang mit der bekannten Anionenregel (*common-anion rule*) [102]. Nach dieser Regel geht man davon aus, dass sich die energetische Lage des Leitungsbandes verstärkt am Kation, die des Valenzbandes an der anionischen Komponente des Verbindungshalbleiters orientiert. Entsprechend der Bandlückenenergie wird also nur eine Variation der energetischen Lage des Leitungsbandes erwartet, während die Lage des Valenzbandes

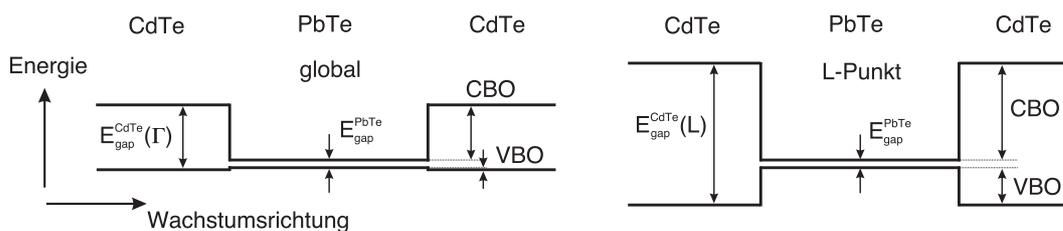


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung der Banddiskontinuitäten an PbTe/CdTe-Heterostrukturen.

Tabelle 4.3: Valenzband-Offsets (VBOs) und Leitungsband-Offsets (CBOs) and PbTe/CdTe-Heterostrukturen in eV.

[eV]		PbTe/CdTe(110)		PbTe/CdTe(100)	
		global	L-Punkt	global	L-Punkt
VBO	LDA	0.42	1.26	0.37	1.21
CBO*	LDA	0.99	2.05	1.04	2.01
VBO	LDA+SOC	0.05	0.92	0.00	0.87
CBO*	LDA+SOC	1.36	2.39	1.41	2.34

* Die Leitungsbanddiskontinuität wurde mittels experimenteller Bandlücken berechnet:
PbTe(L) 0.19 eV [70], CdTe(Γ) 1.6 eV [70], CdTe(L) 3.5 eV [109]

konstant bleibt. Allerdings ist dieses Modell nur als grobe Näherung zu sehen, denn bei veränderter Kristallstruktur ist die Gültigkeit dieser einfachen Regel begrenzt [103]. Deshalb ist sie auch nicht auf die lokalen *Bandoffsets* am L-Punkt anwendbar. Mit Hilfe der Elektronenaffinitäten 4.3 eV (CdTe) [104] und 4.6 eV (PbTe) [104] kann das CBO zu 0.3 eV abgeschätzt werden [105]. Dieser Wert besitzt zumindest die selbe Größenordnung wie der von uns vorhergesagte. Stellt man außerdem in Rechnung, dass der Wert der PbTe-Elektronenaffinität aus Referenz [104] eine Unsicherheit von mindestens 0.2 eV besitzt, stimmt das abgeschätzte CBO sogar recht gut mit unserem Ergebnis überein. Nach unserem Wissen existieren weder experimentelle Daten noch theoretische Berechnungen zu den betrachteten PbTe/CdTe-VBOs. Das VBO und das CBO von CdS/PbS wurden dagegen mit 0.9 eV und 1.2 eV abgeschätzt [106].³ Berücksichtigt man die unterschiedlichen Bandlücken dieser Materialien - PbS 0.4 eV [106] und CdS 2.5 eV [106] - im Vergleich zu PbTe 0.19 eV und CdTe(L) 3.5 eV, befinden sich diese Werte quantitativ im Einklang mit unseren Resultaten. Wie bei den sehr kleinen globalen VBOs des hier untersuchten PbTe/CdTe-Systems findet man auch an ZnTe/CdTe(111)-Heteroübergängen VBOs von nur 0.10 ± 0.06 eV [108].

4.1.2.2 PbTe/CdTe(110)-Grenzflächenbandstruktur

Zur Berechnung der projizierten, nicht-polaren PbTe/CdTe(110)-Grenzflächenbandstruktur haben wir wie bei der Strukturoptimierung eine (2×1) S-SA-Superzelle verwendet. In Abb. 4.9 werden die Resultate mit und ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung dargestellt. Zum Vergleich wird außerdem der Zusammenhang zwischen der zugehöriger 2D-Grenzflächenbrillouinzone (GFBZ) und einer 3D-*fcc*-Brillouinzone illustriert. Die grauschattierten Bereiche entsprechen den auf die GFBZ projizierten *Bulk*-Bandstrukturen von PbTe und CdTe. Dabei wurde die energetische Lage der Valenzbandmaxima mit Hilfe der berechneten VBOs angepasst (vgl. Tab. 4.3).

Im Wesentlichen treten zwei verschiedene "Grenzflächenzustände" (schwarze Kurven) I1 und

³Abgeleitet nach einer Formel von Nethercot [107].

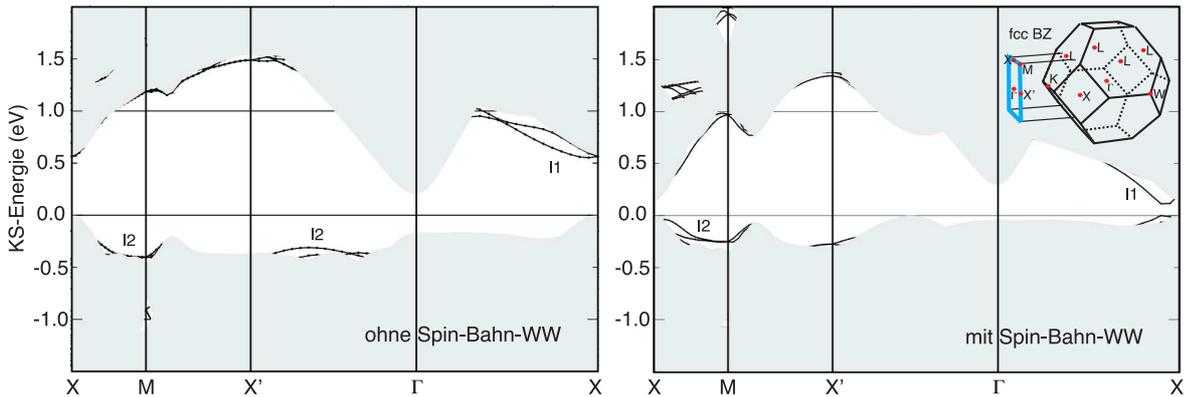


Abbildung 4.9: PbTe/CdTe(110)-Grenzflächenbandstruktur mit (rechts) und ohne (links) Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung. Die grauschattierten Bereiche entsprechen den projizierten *Bulk*-Bandstrukturen.

I2 auf. Da sie aber starke Resonanzen mit der *Bulk*-Bandstruktur aufweisen, besitzen sie einen sehr starken *bulk*-artigen Charakter, d.h. ihre Wellenfunktionsquadrate sind nicht an der eigentlichen Grenzfläche lokalisiert. Sie dehnen sich vielmehr bis weit in die PbTe- bzw. CdTe-Schichten aus, so dass eine substantielle Wahrscheinlichkeit besteht, sowohl Elektronen als auch Löcher dieser Zustände im *Bulk*-Bereich der beiden Materialien zu finden. Deshalb kann man bei I1 und I2 eigentlich gar nicht mehr von Grenzflächenzuständen reden. Sie entsprechen eher grenzflächen-modifizierten Volumenzuständen. Dieser nahezu ungestörte *Bulk*-Charakter der PbTe/CdTe(110)-Grenzflächenbandstruktur scheint im Widerspruch zu den nicht zu vernachlässigenden atomaren Grenzflächenverschiebungen zu stehen. Betrachtet man jedoch die Grenzflächen-Bindungskonfiguration etwas genauer ergibt sich folgendes Bild:

- Durch die partiell kovalente Bindung zwischen dem Cd-Atom der CdTe-Seite und dem Te-Atom der PbTe-Seite befindet sich das Cd-Atom in einer nahe zu ungestörten Tetraeder-Koordination und das Te-Atom der PbTe-Seite erhält zusätzliche Elektronen zum Auffüllen der äußeren *p*-Schale.
- Das Pb-Grenzflächenatom gibt pro *p*-Orbital 1/3 Elektron an seine benachbarten Te-Atome ab und erreicht somit wie im *Bulk*-PbTe eine vollständige Ionisation.
- Die vom Pb abgegebenen Elektronen füllen das hängende sp^3 -Hybridorbital des Te-Atoms der CdTe-Seite auf.

Zusammenfassend werden also alle hängenden Bindungen der PbTe/CdTe(110)-Grenzfläche abgesättigt, so dass keine zusätzlichen Zustände in der projizierten Grenzflächenbandstruktur auftreten.

Die scheinbare Verschiebung des VBMs und des CBMs bei Berücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplungen in Richtung $\bar{\Gamma}X$ ist ein Artefakt der nicht ganz korrekten Beschreibung der elektronischen Zustände in der Nähe des L-Punktes (vgl. Kapitel 3.1). Eine eingehende Untersuchung der Bandcharaktere der I1 und I2 Zustände nahe des L-Punktes ergab einen Wechsel des Symmetrie-Charakters, wie wir ihn schon bei *Bulk*-PbTe beobachtet haben. Daraus schließen wir, dass sich bei

der Verwendung von verbesserten Austausch-Korrelations-Funktionalen (Z.B. HSE0) das VBM und das CBM genau am L-Punkt befinden würden. Solche Verfahren sind allerdings für die hier verwendeten Superzellen rechentechnisch zu aufwendig, so dass wir von ihrer Verwendung absehen müssen. Abgesehen von diesen kleinen Ungenauigkeiten in der Nähe des L-Punktes, stellen unsere Ergebnisse aus den im Kapitel 3.1 erläuterten Gründen eine zumindest qualitativ richtige Beschreibung der Realität dar.

4.1.2.3 Bandstruktur der PbTe/CdTe(100)-Grenzflächen und -Supergitter

Da bereits die LDA ohne Berücksichtigung von Spin-Bahn-Effekten zur qualitativen Beschreibung der elektronischen Eigenschaften von PbTe und CdTe verwendet werden kann (vgl. Kapitel 3.1 und 4.1.2.2) und diese darüber hinaus den Vorteil einer korrekten Beschreibung der Symmetrieeigenschaften der Zustände nahe des L-Punktes besitzt, werden wir uns im folgenden Kapitel auf diese Näherung beschränken. Um den Einfluss der grenzflächeninduzierten elektrischen Felder \mathcal{E}^{ind} sowie der periodischen Randbedingungen auf die elektronischen Eigenschaften von Supergittern und polaren Grenzflächen zu untersuchen, haben wir die PbTe/CdTe(100)-(Supergitter)Bandstruktur in den vier verschiedenen Superzellenmodellen S-SA, D-SA, N-SA und V-SA berechnet.

S-SA

In der stöchiometrischen Superzellen-Approximation ohne Korrektur des grenzflächeninduzierten elektrischen Feldes führen die periodischen Randbedingungen zu elektronischen Zuständen mit unterschiedlicher energetischer Lage. Der Abstand der VBMs an Cd-terminierter und Te-terminierter Grenzfläche beträgt gerade $\Delta\Phi^{\text{ind}}$ (Gleichung 3.8) und lässt sich aus der Inspektion des ebenengemittelten elektrostatischen Potentials zu 1.7 eV abschätzen. Im unteren Teil der Abb. 4.10 wird dieses Verhalten illustriert. Dabei haben wir die gleiche Darstellung wie in Abb. 3.3 verwendet. Die energetischen Positionen der besetzten Valenzbänder werden durch graue und die der unbesetzten Leitungsbänder durch weiße Kästchen orts aufgelöst entlang der [100] Richtung angedeutet. Da $\Delta\Phi^{\text{ind}}$ deutlich größer als die fundamentale Bandlücke von PbTe (0.19 eV) ist, erhalten wir für das untersuchte PbTe/CdTe(100)-Supergitter⁴ eine metallische Bandstruktur (Abb. 4.10a). Insbesondere der $c\Gamma$ -Zustand, der ungefähr dem projizierten *Bulk*-CdTe-CBM entspricht, liegt unter der Fermikante. Andererseits liegt der vJ -Zustand, der dem projizierten *Bulk*-PbTe-VBM entspricht, oberhalb des Fermiveaus. Diese energetische Lage resultiert aus dem induzierten Potential Φ^{ind} und dem sich daraus ergebenden Elektronentransfer bezogen auf die *Bulk*-Ladungsverteilung vom VBM der Te-terminierten Grenzfläche zum CBM der Cd-terminierten Grenzfläche. Die so entstandenen Löcher und Elektronen werden in Abb. 4.10 durch weiße und schwarze Kugeln symbolisiert. Des Weiteren haben wir die ebenengemittelten Wellenfunktionsquadrate der beiden leeren Valenzbandzustände $v\Gamma^5$ und vJ sowie der beiden be-

⁴Durch die verwendeten periodischen Randbedingungen erhalten wir eine Supergitterstruktur vgl. Kapitel 2.3.1.

⁵entspricht dem projizierten *Bulk*-CdTe-VBM

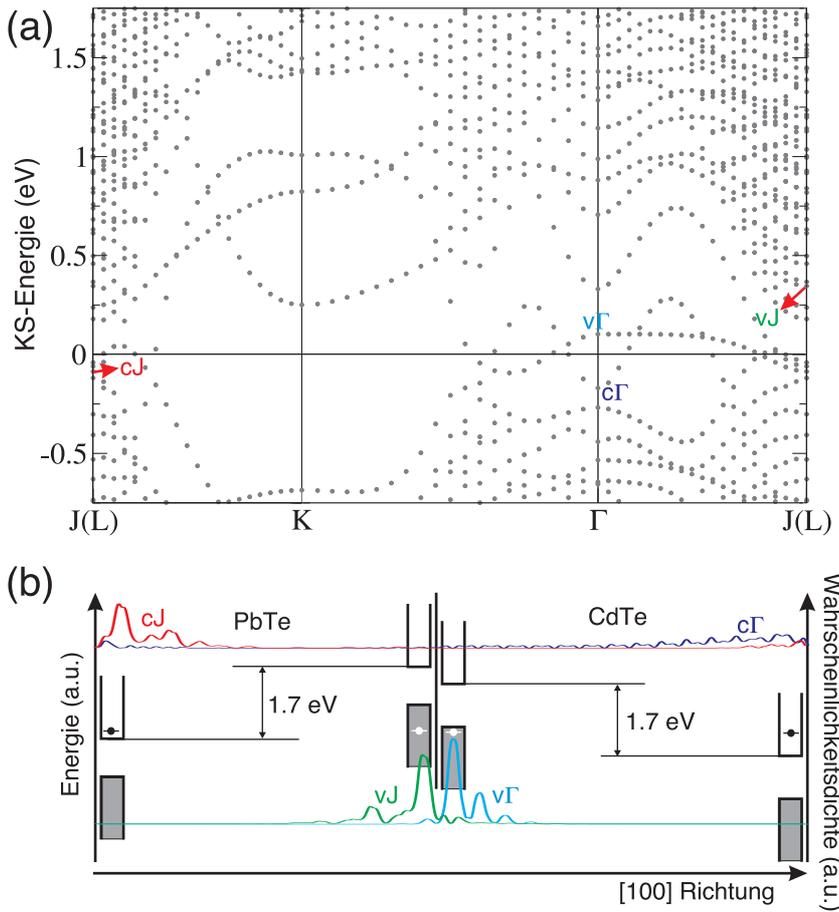


Abbildung 4.10: Teil (a) Bandstruktur des PbTe/CdTe(100)-Systems im S-SA-Modell. Das Fermi-niveau liegt bei der Null-Energie (schwarze horizontale Linie). Teil (b) Schematische Darstellung der räumlich lokalen energetischen Positionen der besetzten Valenzbandzustände (grau gefüllte Kästchen) und der leeren Leitungsbandzustände (leere Kästchen) entlang der [100] Richtung. Die Lokalisation der ebenengemittelten Wellenfunktionsquadrate ausgewählter in der Bandstruktur indizierter Zustände wird durch farbige Kurven dargestellt. Ebenfalls wird der Potentialunterschied $\Delta\Phi^{\text{ind}}$ des induzierten elektrostatischen Potentials angegeben.

setzten Leitungsbandzustände $c\Gamma$ und cJ ⁶ im unteren Teil der Abbildung dargestellt. Die beiden Valenzbandzustände oberhalb der Fermienergie, $v\Gamma$ und vJ , sind an der Te-terminierten Grenzfläche lokalisiert, während die Leitungsbandzustände unterhalb des Fermi-niveaus, $c\Gamma$ and cJ , an der Cd-terminierten Grenzfläche lokalisiert sind. Dieses Verhalten ist - in Analogie zu den in Kapitel 3.3.1 eingeführten PIOs - im Einklang mit dem Modell teilweise ionisierter Grenzflächen. Das heißt es treten an den beiden A- und B-Grenzflächen jeweils teilweise ionisierte Atome auf. Diese geben Anlass zu den beobachteten Löchern und Elektronen in den grenzflächennahen Valenz- und Leitungsbandern, die sowohl auf der CdTe-Seite als auch auf der PbTe-Seite der jeweiligen Grenzfläche auftreten. Da sich keine kovalenten Bindungen oder Grenzflächenrekonstruktionen herausbilden, können weder Valenzbandlöcher noch Leitungsbandelektronen in andere Grenzflächenzustände abtransportiert oder abgegeben werden.

Bei der Modellierung isolierter Grenzflächen, d.h. von Grenzflächen zwischen zwei unendlich ausgedehnten *Bulk*-Materialien, sollte zwar die CdTe-Seite der Grenzfläche teilweise ionisiert sein⁷, die PbTe-Seite jedoch nicht. Die [100] Richtung entspricht nämlich in der *rs*-Struktur einer nicht-polaren Richtung und der beobachtete Elektronentransfer (im Vergleich zum *Bulk*-PbTe) innerhalb der PbTe-Schicht ist damit vollständig künstlicher Natur. Er ist das Resultat des grenzflä-

⁶entspricht dem projizierten *Bulk*-PbTe-CBM

⁷Vom elektrostatischen Standpunkt aus gesehen sind nur polare Grenzflächen mit teilweiser Ionisation stabil (vgl. Kapitel 3.3.1).

cheninduzierten Potentials Φ^{ind} was an isolierten Grenzflächen verschwinden sollte. Aus diesem Grund kann das S-SA-Modell nicht zur akkuraten Beschreibung isolierter Grenzflächen verwendet werden. Andererseits ist das Auftreten des Potentials Φ^{ind} in Schichtsystemen, Supergittern oder dünnen Materiallagen ein realer Effekt. Für solche Systeme stellt die S-SA eine geeignete Näherung zur Beschreibung struktureller und elektronischer Eigenschaften dar.

D-SA

Wenden wir dagegen das D-SA-Modell an, wird ein Elektronentransfer bzgl. der *Bulk*-Ladungsverteilung unterdrückt. Andererseits findet im Vergleich zum S-SA-Modell einen Ladungstransfer statt, welcher die Elektronen in den Leitungsbändern der B-Grenzflächen in die Löcher in den Valenzbändern der A-Grenzflächen überführt. Das bedeutet, dass wir in Grenzflächennähe keine partiell besetzten Zustände mehr finden (vgl. Abb. 4.11). Aus diesem Grund liefert dieses Modell eine bessere Beschreibung der Elektronenverteilung in der PbTe-Schicht, wenn man an isolierten Grenzflächen interessiert ist. Allerdings wird in der CdTe-Schicht ebenfalls eine *bulk*-artige Elektronenverteilung angenommen. Diese entspricht aber der Ladungsverteilung einer Materialschicht mit vollständig ionisierten Grenzflächen. Wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, sind solche Grenzflächen aus elektrostatischen Gründen instabil, weshalb das D-SA-Modell sowohl zur Beschreibung von isolierten Grenzflächen als auch von Schichtsystemen oder Supergittern ausscheidet.

Nichtsdestotrotz hat das D-SA-Modell einen entscheidenden Vorteil. Die elektronischen Zustände innerhalb der jeweiligen Materialschicht sind energetisch angeglichener. Im Gegensatz zum S-SA-Modell erhält man eine halbleitende Bandstruktur, d.h. alle Valenzbänder sind vollständig besetzt und alle Leitungsbänder vollständig leer. Der höchste besetzte *bulk*-artige Valenzbandzustand $1v_J$ und der unbesetzte *bulk*-artige Leitungsbandzustand $3c_J$ sind in der PbTe-Schicht lokalisiert. Bedenkt man, dass in der Projektion der 3D-*fcc*-BZ auf die (1×1) 2D-GFBZ der L-Punkt auf den J-Punkt projiziert wird (vgl. Abb. 4.12) bilden der $1v_J$ - und der $3c_J$ -Zustand die Projektion der fundamentalen Bandlücke des *Bulk*-PbTe. Die *bulk*-artigen $2v_\Gamma$ - und $1c_\Gamma$ -Zustände sind in der CdTe-Schicht lokalisiert und können deshalb mit der projizierten Bandlücke von *Bulk*-CdTe in Verbindung gebracht werden. Innerhalb der Bandlückenregion finden wir Zustände wie z.B. $1c_K$, $1c_J$ und $1v_\Gamma$ die an den PbTe/CdTe(100)-Grenzflächen lokalisiert sind. Während die leeren $1c_J$ - und $1c_K$ -Zustände an der Cd-terminierten Grenzfläche lokalisieren, ist der besetzte $1v_\Gamma$ -Zustand an den Te-Atomen der Te-terminierten Grenzfläche zu finden. Dieses Verhalten wird in Abb. 4.12, in der wir die Wellenfunktionsquadrate innerhalb zweier Ebenen senkrecht zur Grenzfläche dargestellt haben, veranschaulicht. Die Form von $1v_\Gamma$ entspricht in etwa der eines um 45° gegenüber der *rs*-PbTe-Struktur verdrehten *p*-Orbitals (vgl. Abb. 4.12, linke Seite). Deshalb kann man sich diesen Zustand als Linearkombination von p_z - und p_y -Orbitalen vorstellen. Diese Form des $1v_\Gamma$ -Zustandes kann nicht in dem übersimplifizierten ionischen Modell von PbTe und CdTe erklärt werden. Vielmehr muss man den teilweise kovalenten Charakter der CdTe-Bindungen in Rechnung stellen. Auf diese Weise kann man den $1v_\Gamma$ -Zustand als ein Resultat der Dehybridisierung

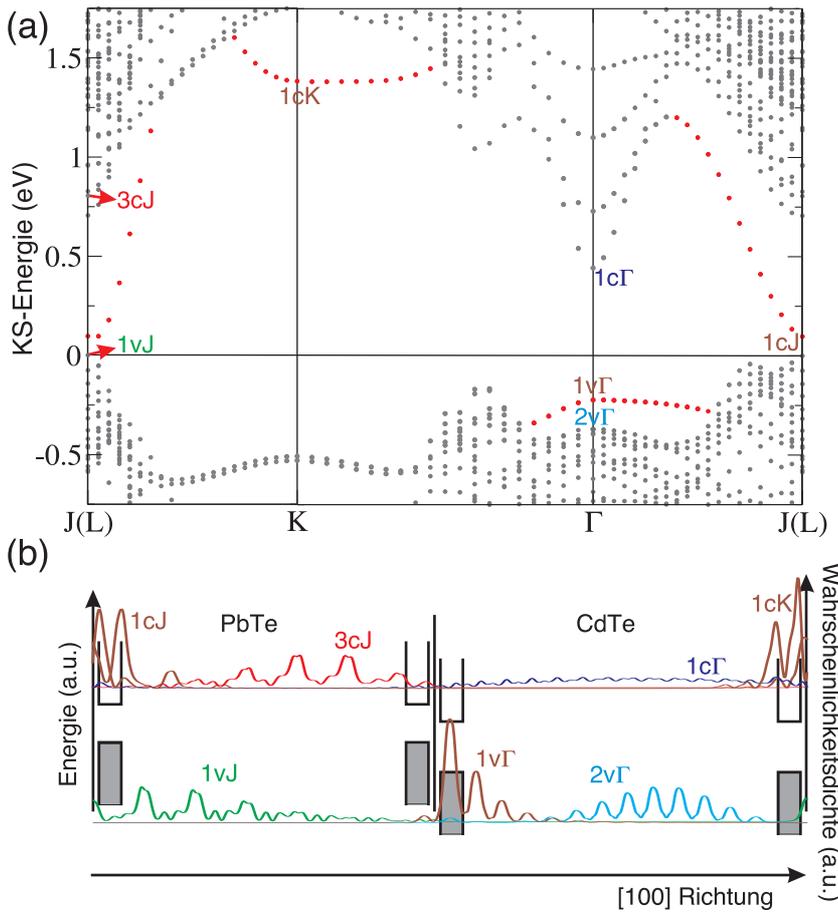


Abbildung 4.11: Teil (a) Bandstruktur des PbTe/CdTe(100)-Systems im D-SA-Modell. Das Fermi-niveau liegt bei der Null-Energie (schwarze horizontale Linie). Teil (b) Schematische Darstellung der räumlich lokalen energetischen Positionen der besetzten Valenzbandzustände (grau gefüllte Kästchen) und der leeren Leitungsbandzustände (leere Kästchen) entlang der [100] Richtung. Die Lokalisation der ebenengemittelten Wellenfunktionsquadrate ausgewählter in der Bandstruktur indizierter Zustände wird durch farbige Kurven dargestellt.

der sp^3 -Te-Orbitale an der Te-terminierten PbTe/CdTe(100)-Grenzfläche auffassen [94]. Die Form der leeren 1cK- und 1cJ-Zustände kann leider nicht auf so einfache Weise einzelnen Atomorbitalen zugeordnet werden. Wie in Abb. 4.12 zu sehen ist, lokalisieren beide Zustände hauptsächlich in einer Region zwischen den Cd-, Te- und Pb-Atomen der Cd-terminierten Grenzfläche. Die starke Dispersion entlang \overline{JK} und $\overline{\Gamma J}$ ist das Resultat einer starken Wechselwirkung entlang der [011] und $[0\overline{1}1]$ Richtungen, die sich in einem verstärkten Überlapp der Wellenfunktionen ausdrückt. Andererseits beobachtet man entlang der [001] und [010] Richtungen nur eine sehr schwache Wechselwirkung. Dies spiegelt sich in der sehr geringen Dispersion entlang \overline{KT} wider. Wie schon im Kapitel 4.1.1.2 diskutiert wurde, gibt es keine Anzeichen für kovalente Bindungen zwischen den Grenzflächenatomen der benachbarten Materialschichten. Die Form der 1cK- und 1cJ-Zustände deutet vielmehr auf eine richtungsunabhängige elektrostatische Wechselwirkung hin.

Wie schon erwähnt wurde, ist das D-SA-Modell aufgrund seiner vollständig ionisierten Grenzflächen nicht zur Beschreibung elektronischer Eigenschaften von isolierten Grenzflächen, Schichtsystemen oder Supergittern geeignet. Allerdings kann es bei der Modellierung von Systemen, in denen elektrische Felder aus Symmetriegründen verboten sind, z.B. in hochsymmetrischen kubooktaedrischen PbSe-Nanokristalliten mit paarweise auftretenden A- und B-Oberflächen [110], verwendet werden. Des Weiteren findet das D-SA-Modell bei Untersuchungen zur Stabilität (Gesamtenergiebetrachtungen) von isolierten Grenzflächen seine Anwendung, da der Einfluss des Ionsationsgrades der Grenzflächenatome auf die Gesamtenergie vernachlässigt werden kann.

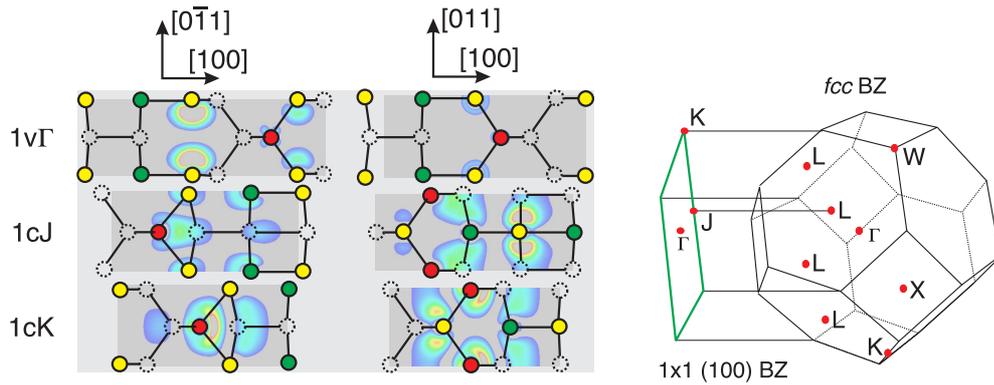


Abbildung 4.12: Auf der linken Seite werden die Wellenfunktionsquadrate der Zustände 1vΓ, 1cJ, und 1cK innerhalb zweier Ebenen senkrecht zur PbTe/CdTe(100)-Grenzfläche, entlang der $[0\bar{1}1]$ und $[011]$ Richtungen dargestellt. Hohe (niedrige) Dichten werden durch rote (blaue) Farben repräsentiert. Die grauen Gebiete gehören zu Regionen mit nahezu verschwindenden oder sehr hohen Dichtewerten. Die Atome innerhalb der Ebenen werden durch rote (Cd), gelbe (Te) und grüne (Pb) Kreise dargestellt. Atome ausserhalb der Ebenen werden dagegen durch gestrichelte Kreise angedeutet. Auf der rechten Seite wird des Weiteren die Projektion der 3D-*fcc*-BZ auf die (1x1) 2D-GFBZ in $[100]$ Richtung angegeben.

N-SA

Im Rahmen der N-SA (Abb. 3.4b) enthält die SZ symmetrische Materialschichten. Das führt zu bemerkenswerten Konsequenzen für die elektronischen Zustände. So wird in dieser Näherung kein elektrostatisches Potential induziert, da beide Grenzflächen identische Grenzflächenladungen besitzen. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist, dass aufgrund der beiden identischen Grenzflächen in der SZ eine Berechnung von Bandstrukturen einzelner Grenzflächen ermöglicht wird.⁸ Die in Abb. 4.13 dargestellte N-SA-Bandstruktur weist bzgl. der *Bulk*-Bandstruktur und der Grenzflächenbänder innerhalb der fundamentalen Bandlücke viele Ähnlichkeiten mit der D-SA-Bandstruktur (Abb. 4.11) auf. Andererseits beobachtet man aber auch deutliche Konsequenzen der zusätzlichen Cd-Lage. Die Hauptunterschiede im Vergleich zum D-SA-Modell sind die geänderte Lage des Fermi-niveaus und das verschwindende *Bandgap* zwischen dem 1cJ-Grenzflächenzustand und dem PbTe-VBM (1vJ). Da im N-SA-Modell nur Cd-terminierte Grenzflächen auftreten, kann der an Te-terminierten Grenzflächen lokalisierte 1vΓ-Zustand des D-SA-Modells hier nicht beobachtet werden. Die erhöhte Lage des Fermi-niveaus im N-SA-Modell ist das Resultat der partiell ionisierten Cd-Grenzflächenatome, die im Vergleich zu den *Bulk*-Cd-Atomen bzw. -Ionen mehr Valenzelektronen besitzen. Deshalb werden sowohl der Grenzflächenzustand 1cJ als auch die benachbarten *bulk*-artigen PbTe- und CdTe-Leitungsbänder von diesen Elektronen besetzt (vgl. Abb. 4.13). Im Gegensatz zum S-SA-Modell sind diese besetzten *bulk*-artigen Leitungsbänder aber nicht mehr direkt an den Grenzflächen lokalisiert, sondern erstrecken sich über die gesamte Materialschicht, wie im unteren Teil der Abb. 4.13 demonstriert wird. Das ist das Resultat des im N-SA-Modell verschwindenden elektrischen Potentials Φ^{ind} .

Man mag sich nun fragen, ob die beobachteten Zustände im fundamentalen *Gap*-Bereich oder der metallische Charakter der N-SA-Bandstruktur durch die Nicht-Stöchiometrie (d.h. durch die zu-

⁸In den beiden vorherigen Näherungen konnte jeweils nur eine Kombination der A- und B-Grenzflächenbandstrukturen berechnet werden.

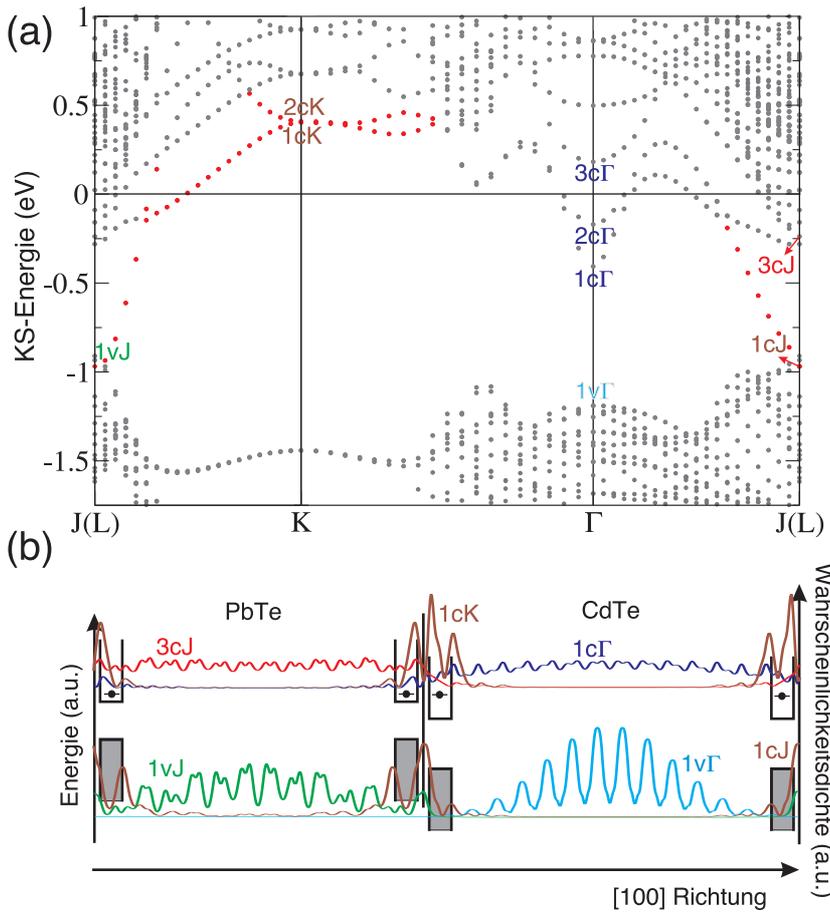


Abbildung 4.13: Teil (a) Bandstruktur des PbTe/CdTe(100)-Systems im N-SA-Modell. Das Fermi-niveau liegt bei der Null-Energie (schwarze horizontale Linie). Teil (b) Schematische Darstellung der räumlich lokalen energetischen Positionen der besetzten Valenzbandzustände (grau gefüllte Kästchen) und der leeren Leitungsbandzustände (leere Kästchen) entlang der [100] Richtung. Die Lokalisation der ebenengemittelten Wellenfunktionsquadrate ausgewählter in der Bandstruktur indizierter Zustände wird durch farbige Kurven dargestellt.

sätzlichen Metallage) erzeugt werden. Da aber lokal das stöchiometrische Verhältnis zwischen Anionen und Kationen erhalten bleibt und sich somit keine metallische Bindungskonfigurationen herausbilden kann, ist dies nicht der Fall. Das einzige Artefakt der zusätzlichen Cd-Lage ist die zweifache Entartung der Grenzflächenzustände 1cK und 2cK. Aus diesen Gründen eignet sich dieses Modell zur akkuraten Berechnung von Bandstrukturen isolierter Grenzflächen oder von Schichtsystemen mit den entsprechenden Grenzflächenterminierungen. Auch die Grenzflächen eingebetteter Nanokristallite mit nicht-stöchiometrischer Anzahl von Kationen- und Anionen-Lagen können auf diese Weise modelliert werden, wenn die umgebende Matrix keine zusätzlichen elektrischen Felder induziert.

V-SA

Die bindenden und antibindenden Zustände der H^* -Cd, H^* -Te und H^* -Pb Bindungen an den passivierten Oberflächen des V-SA-Modells liegen energetisch gesehen weit entfernt vom interessierenden *Bandgap*-Bereich. Folglich kann ihr Einfluss auf die Grenzflächenzustände vernachlässigt werden. Somit sind wir auch in diesem Modell in der Lage Bandstrukturen einzelner Grenzflächen zu berechnen. Allerdings wird im Gegensatz zur N-SA-Näherung im V-SA-Modell ein elektrisches Feld \mathcal{E}^{ind} in der CdTe-Schicht induziert. Dieses führt zu *bulk*-artigen CdTe-Zuständen, die bzgl. ihrer energetischen Lage nicht ganz korrekt angeordnet sind, zumindest wenn man an

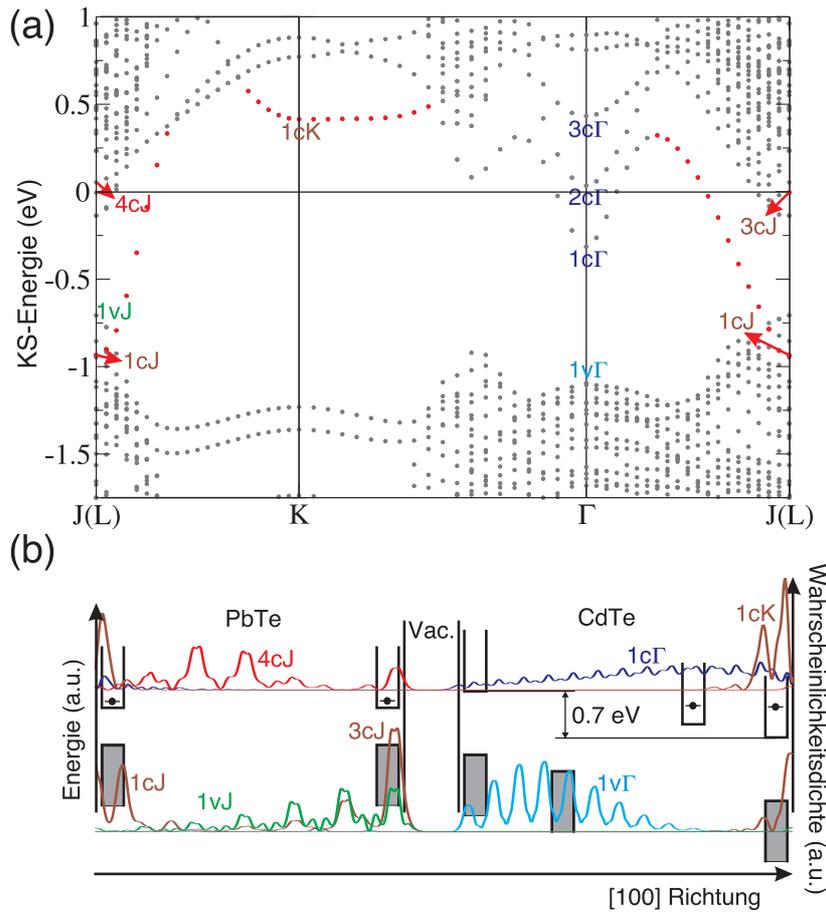


Abbildung 4.14: Teil (a) Bandstruktur des PbTe/CdTe(100)-Systems im V-SA-Modell. Das Fermi-niveau liegt bei der Null-Energie (schwarze horizontale Linie). Teil (b) Schematische Darstellung der räumlich lokalen energetischen Positionen der besetzten Valenzbandzustände (grau gefüllte Kästchen) und der leeren Leitungsbandzustände (leere Kästchen) entlang der [100] Richtung. Die Lokalisation der ebenengemittelten Wellenfunktionsquadrate ausgewählter, in der Bandstruktur indizierter, Zustände wird durch farbige Kurven dargestellt. Ebenfalls wird der Potentialunterschied $\Delta\Phi^{\text{ind}}$ des induzierten elektrostatischen Potentials angegeben.

isolierten Grenzflächen interessiert ist (vgl. unteren Teil von Abb. 4.14). Der Potentialunterschied $\Delta\Phi^{\text{ind}}$ zwischen den beiden Seiten der CdTe-Schicht kann mit einem Wert von 0.7 eV aus dem ebenengemittelten elektrostatischen Potential abgeschätzt werden. Der Einfluss dieses Potentials auf die energetischen Positionen der elektronischen Zustände wird aus einem Vergleich zwischen den N-SA- und V-SA-Bandstrukturen ersichtlich (Abbs. 4.13 und 4.14). Beide weisen die selben allgemeinen Merkmale wie z.B. die Zustände 1cK und 1cJ der PbTe/CdTe(100)B-Grenzfläche auf. Diese Beobachtung ist ein weiteres Indiz dafür, dass die zusätzliche Cd-Lage des N-SA-Modells nicht für den metallischen Charakter der Bandstruktur verantwortlich ist. Vielmehr ist die Verschiebung des Fermi-niveaus in die Leitungsbander ein charakteristisches Merkmal der PbTe/CdTe(100)B-Grenzflächen. Der Hauptunterschied zwischen den N-SA- und V-SA-Bandstrukturen betrifft aber die energetische Position der *bulk*-artigen CdTe-Zustände wie z.B. 1cΓ, 2cΓ oder 3cΓ. Diese sind aufgrund des in der CdTe-Schicht induzierten elektrischen Potentials zu etwas höheren Energien verschoben. Außerdem sind einige Zustände wie der 3cJ-Zustand an den passivierten Oberflächen lokalisiert. Da diese Oberflächenresonanzen aber einen sehr starken *bulk*-artigen Charakter besitzen und nicht innerhalb fundamentalen Bandlücke auftreten, kann deren Einfluss auf die restliche Bandstruktur vernachlässigt werden.

Die zusätzliche Vakuumregion und das grenzflächeninduzierte Potential Φ^{ind} degradieren das V-SA-Modell bei der Beschreibung von isolierten Grenzflächen oder Schichtstrukturen zur zweiten Wahl. Andererseits findet es bei der Verifizierung der N-SA-Resultate seine Anwendung.

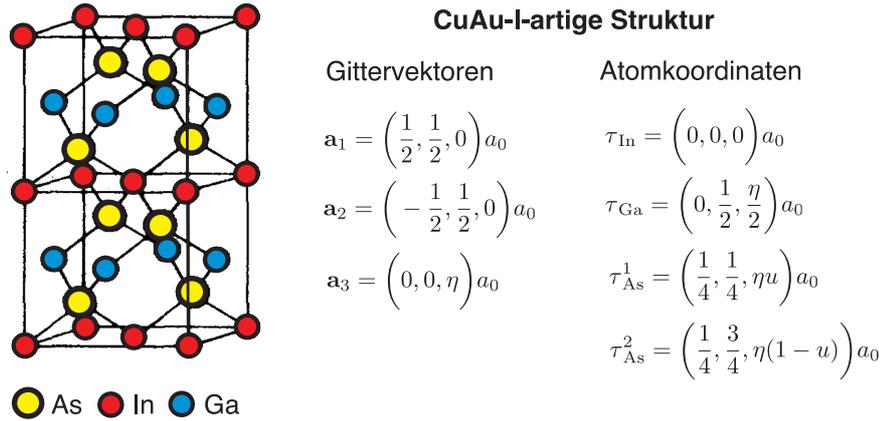


Abbildung 4.15: Schematische Darstellung der CuAu-I-artigen Struktur sowie der zugehörigen Gittervektoren und Atomkoordinaten.

4.2 ErAs(*rs*)/In_{0.5}Ga_{0.5}As(*zb*)-Grenzflächen

4.2.1 Modellierung des In_{0.5}Ga_{0.5}As-Mischkristalls

ErAs kristallisiert wie PbTe in einer sechsfach koordinierten *rs*-Struktur und weist eine Gitterkonstante von $a_0^{\text{ErAs}} = 5.73 \text{ \AA}$ auf [111]. Der Mischkristall InGaAs besitzt dagegen ähnlich wie CdTe eine *zb*-artige Struktur, wobei die Positionen des Kationen-Untergitters entweder von In- oder Ga-Atomen besetzt werden. Variiert man nun die Indium- und Galliumanteile kann man entsprechend der Vegard-Regel [112] eine Gitterkonstante einstellen, die der des ErAs entspricht. Experimentell wird dieser Zustand für 53% In und 47% Ga erreicht [111]. Die theoretische Simulation eines so geringen prozentualen Unterschieds gestaltet sich jedoch schwierig, da wir riesige Superzellen verwenden müssten. Deren Behandlung ist jedoch nicht mehr mit vertretbarem rechentechnischem Aufwand möglich. Wir beschränken uns deshalb bei der Modellierung von ErAs/InGaAs-Schichtsystemen auf den Fall gleicher In- und Ga-Anteile, d.h. auf ErAs/In_{0.5}Ga_{0.5}As-Heterostrukturen.

Eine weitere Komplikation bei der Behandlung von Mischkristallen stellt die ungeordnete Anordnung der In- und Ga-Atome auf dem Kationen-Untergitter dar. Im Allgemeinen wird es also keine Periodizität bzgl. der In- bzw. Ga-Positionen im Kation-Untergitter geben. Bedingt durch die inhärenten periodischen Randbedingungen unserer Modellierung (vgl. Kapitel 2.3.1) wird aber immer eine in diesem Fall künstliche Periodizität erzeugt. Um dennoch eine Beschreibung von Mischkristallen zu ermöglichen, verwendet man eine lokale Atomkonfiguration, die das Ensemble der wahren lokalen Atomkonfigurationen im statistischen Sinne am besten widerspiegelt und setzt diese periodisch fort. Für das hier betrachtete In_{0.5}Ga_{0.5}As-System mit einer lokalen In₂Ga₂-Umgebung des gemeinsamen As-Atoms, d.h. mit der Ausbildung eines das As-Atom umgebenden eventuell verzerrten Tetraeders mit zwei In- und zwei Ga-Atomen an den Ecken, stellt nach Wei und Zunger die CuAu-I-artige Kristallstruktur eine solche Konfiguration dar. [113]. In Abb. 4.15 wird diese Struktur anhand eines schematischen Modells dargestellt. Deutlich sind die sich abwechselnden In- und Ga-Lagen entlang der [100] Richtung zu erkennen. Die Atomkoor-

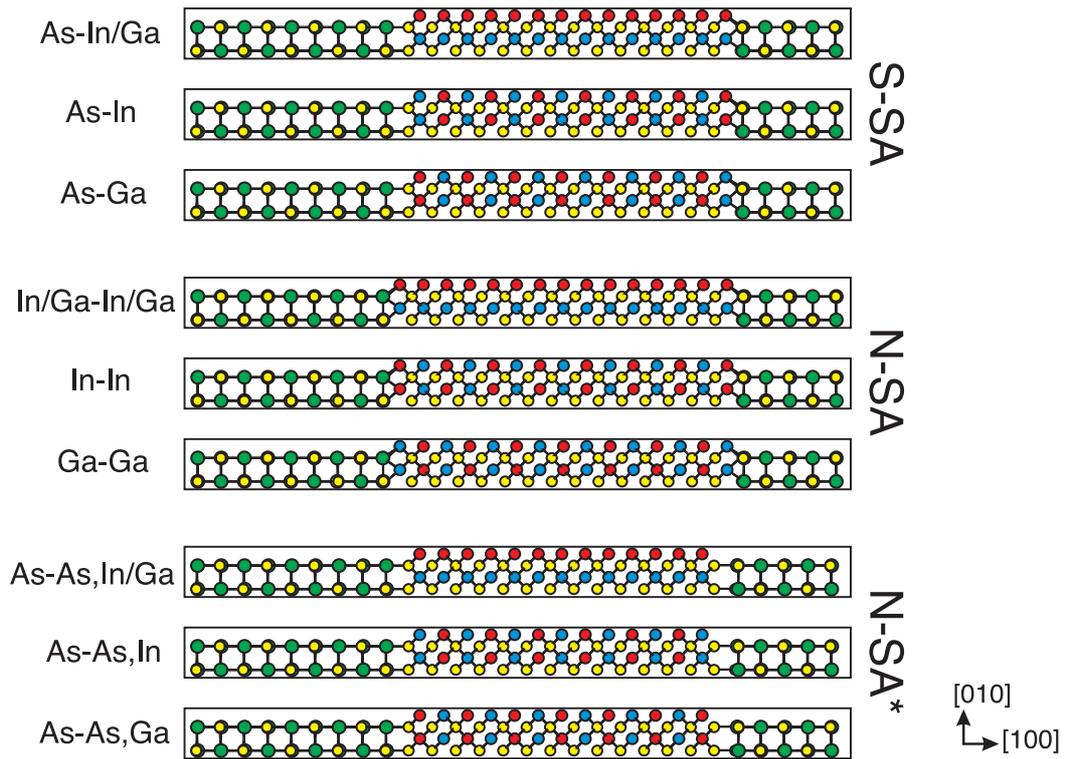


Abbildung 4.16: Schematische Darstellung der ErAs/In_{0.5}Ga_{0.5}As(001)-Schichtmodelle, dabei werden die In-, Ga-, As- und Er-Atome durch rote, blaue, gelbe und grüne Kreise symbolisiert.

dinaten τ_{In} , τ_{Ga} , τ_{As}^1 und τ_{As}^2 hängen in dieser Struktur von einem äußeren Zellparameter η und einem inneren Zellparameter u ab. Wie in Referenz [114] gezeigt wurde, besitzt der äußere Zellparameter η allerdings nur einen sehr geringen Einfluss auf die Stabilität und die innere Verspannung von *bulk*-artigen Mischkristallen, deshalb werden wir den idealen Wert $\eta = 1$ in unseren Rechnungen verwenden und nur den inneren Zellparameter u relaxieren. Auf diese Weise ergeben sich im Rahmen der LDA die Gleichgewichtsgitterkonstanten von 5.77 Å für ErAs und 5.82 Å für In_{0.5}Ga_{0.5}As. Der innere Zellparameter u wurde dabei mit 0.23 bestimmt. Diese Werte stimmen hervorragend mit der experimentellen Vorgabe von $a_0^{\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}} \approx a_0^{\text{ErAs}} = 5.73$ Å [111] überein und rechtfertigen somit die verwendete Modellierung.

Im Gegensatz zu den ausführlich diskutierten PbTe/CdTe-Systemen sind wir hier nur an den Stabilitätseigenschaften von ErAs/In_{0.5}Ga_{0.5}As(001)-Supergittern interessiert. Insbesondere soll die in der Literatur kontrovers diskutierte Frage geklärt werden, ob in In_{0.5}Ga_{0.5}As/ErAs/In_{0.5}Ga_{0.5}As-Schichtsystemen nur B- oder auch A-terminierte Grenzflächen auftreten können. Zur Modellierung dieser Schichtsysteme (Supergitter) verwenden wir eine mittlere LDA-Gitterkonstante von 5.8 Å und Schichtdicken von rund 4 nm (vgl. Tab. 3.4). In solchen Systemen sind die grenzflächeninduzierten elektrischen Felder \mathcal{E}^{ind} wie im letzten Kapitel ausführlich diskutiert wurde ein natürlicher Effekt. Deshalb verwenden wir für deren Modellierung S-SA- und N-SA-Superzellen. In Anlehnung an das N-SA-Modell verwenden wir außerdem ein weiteres Modell: das N-SA*-Modell. In diesem wird im Gegensatz zum N-SA-Modell keine zusätzlichen Lage von Kationen (im Vergleich zum S-SA-Modell) eingefügt, sondern eine solche

entfernt, so dass wir zwei identische A-Grenzflächen pro Superzelle erhalten (vgl. Abb. 4.16).

Im Mischkristall $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ kommen zwei Sorten von Kationen vor. Diese bilden im verwendeten CuAu-I-artigen Strukturmodell entlang der $[100]^9$ Richtung sich abwechselnde In- und Ga-Lagen aus. Dies führt zu einer Vielzahl möglicher atomarer Anordnungen in den verwendeten S-SA-, N-SA- und N-SA*-Superzellen. Die Strukturmodelle der in dieser Arbeit untersuchten Atomkonfigurationen werden in Abb. 4.16 schematisch dargestellt. In den S-SA-Superzellen werden Schichtsysteme mit jeweils zwei unterschiedlichen A- und B-Grenzflächen behandelt und entsprechend ihrer jeweiligen Terminierungen mit "As–In/Ga" (je eine As-terminierte und eine In/Ga-terminierte Grenzfläche pro Superzelle), "As–In" (je eine As-terminierte und eine In-terminierte Grenzfläche pro Superzelle) und "As–Ga" (je eine As-terminierte und eine Ga-terminierte Grenzfläche pro Superzelle) bezeichnet. In N-SA- bzw. N-SA*-Superzellen werden dagegen Schichtsysteme mit jeweils zwei identischen Grenzflächen behandelt. Die Bezeichnungen "In/Ga–In/Ga", "In–In" und "Ga–Ga" stehen dabei für In/Ga-, In- und Ga-terminierte Grenzflächen. Mit "As–As,In/Ga", "As–As,In" und "As–As,Ga" werden im Gegenzug As-terminierte Grenzflächen mit In/Ga-, In- und Ga-Atomen in der zweiten Grenzflächenlage bezeichnet.

4.2.2 Atomare Struktur

Abgesehen von der Herausbildung unterschiedlicher In-As und Ga-As Bindungslängen entsprechend des CuAu-I-Parameters $u = 0.23$ treten an den betrachteten Grenzflächen nur atomare Verschiebungen parallel zur Grenzflächennormalen auf. Ähnlich wie schon bei den PbTe/CdTe(100)-Grenzflächen beobachten wir auch hier einen nominellen Grenzflächenabstand Δ_{Int} von $(a_0/2)$ bzw. $(a_0/4)$ und an A- bzw. B-Grenzflächen. Dieser verringert bzw. vergrößert sich durch die durchgeführte Strukturoptimierung noch auf ungefähr 2.8 \AA an A-Grenzflächen und 1.6 \AA an B-Grenzflächen. Des Weiteren kann an beiden Grenzflächen ein *Rumpling*-Effekt ausgemacht werden. Dieser ist allerdings wegen der geringeren Ionizitäten deutlich schwächer ausgeprägt als im PbTe/CdTe-System.

Eine Untersuchung der Valenzelektronen-Ladungsdichte (analog zu Kapitel 4.1.2.3) ergab keine Hinweise auf kovalente Bindungen zwischen den Grenzflächenatomen der ErAs- und $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ -Seite. Es tragen somit hauptsächlich elektrostatische Kräfte zur Herausbildung der beobachteten Grenzflächenstruktur bei.

Zusammenfassend kann also festgehalten werden, dass sich die PbTe/CdTe(100)- und die ErAs/ $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ (100)-Grenzflächen sowohl in ihrer Struktur und als auch ihrem chemischen Verhalten sehr stark ähneln. Trotzdem gib es wie wir noch sehen werden bezüglich ihrer Stabilität bzw. ihrem Auftreten an dünnen Schichten deutliche Unterschiede.

⁹oder entlang der äquivalenten $[010]$ bzw. $[001]$ Richtungen

4.3 Grenzflächen- und Bildungsenergien

4.3.1 Grenzflächenenergien isolierter PbTe/CdTe-Grenzflächen

Mittels Gleichung (2.31) können die gemittelten Grenzflächenenergien der beiden in unseren Superzellen inhärent auftretenden Grenzflächen berechnet werden. Wie bereits diskutiert wurde, sind diese beiden Grenzflächen im Fall der nicht-polaren [110] Richtung identisch, so dass im S-SA-Modell die tatsächliche ungemittelte Grenzflächenenergie $E_{\text{free}}^{\text{inter}}(110)$ berechnet werden kann. Im Fall der polaren [100] und [111] Richtungen verwenden wir das D-SA-Modell, da in diesem die grenzflächeninduzierten Felder \mathcal{E}^{ind} kompensiert werden und somit eine Untersuchung der Stabilitätseigenschaften von isolierten Grenzflächen ermöglicht wird. Das D-SA-Modell hat zwar gegenüber dem N-SA-Modell den Nachteil, dass nur gemittelte Grenzflächenenergien bestimmt werden können, dafür sind die Resultate aber unabhängig vom chemischen Potential der Grenzflächenatome. Außerdem können die Unterschiede der A- und B-Grenzflächenenergien als klein angesehen werden. Diese Arbeitshypothese wird durch die Befunde in Kap. 2.3.2 gestützt. Auch das paarweise Auftreten von A- und B-Flächen an QD-Matrix-Grenzflächen (vgl. Kap. 5.3), deutet auf sehr geringe Energieunterschiede hin.

Die in Gleichung (2.31) eingeführte Grenzflächenenergie hängt von der lateralen Ausdehnung der Superzelle ab. Wir führen deshalb eine Grenzflächenenergie pro Einheitsfläche

$$\gamma_{\text{free}}^{\text{inter}}(hkl) = E_{\text{free}}^{\text{inter}}(hkl) / A_{\text{SC}} \quad (4.1)$$

ein, wobei A_{SC} die Ausdehnung der Superzelle senkrecht zur Grenzflächennormalen bezeichnet. In Tabelle 4.4 haben wir diese Energien für verschiedene Grenzflächenorientierungen aufgelistet. Zum Vergleich sind neben den D-SA-Werten auch die Resultate der S-SA-Superzellen ohne Kompensation des induzierten elektrischen Feldes angegeben. Die Energien der polaren Grenzflächen im S-SA-Modell sind aufgrund des künstlichen Potentials Φ^{ind} deutlich überhöht. Vom energetischen Standpunkt aus betrachtet, weisen die (110) und (100) Grenzflächen bezüglich der Grenzflächenenergien des D-SA-Modells die geringste Stabilität auf. Allerdings sind die Energiedifferenzen kleiner als der Fehlerbalken in unserer Rechnungen. Dieser liegt aufgrund einer geringen Unbestimmtheit bei der Definition des Kompensationspotentials im D-SA-Modell bei etwa 0.04 J/m^2 . Alle drei Grenzflächenenergien liegen in der Nähe ihres mittleren Wertes von ungefähr 0.2 J/m^2 . Man kann allerdings keinen physikalischen Trend ausgemachen. Betrachtet man dagegen das

Tabelle 4.4: Mittlere Grenzflächenenergie pro Einheitsfläche $\gamma_{\text{free}}^{\text{inter}}(hkl)$ in J/m^2 für verschiedene Grenzflächenorientierungen (hkl) und verschiedene Superzellenmodelle.

Grenzflächenorientierung	(110)	(100)	(111)
S-SA	0.20	0.70	0.35
D-SA	0.20	0.23	0.19

Verhalten der freien Oberflächenenergien ergibt sich eine eindeutige Ordnung entsprechend der Oberflächenpolarität und der Anzahl der hängenden Bindungen. An *zb*-Oberflächen erhält man $\gamma_{\text{free}}^{\text{surf}}(110) < \gamma_{\text{free}}^{\text{surf}}(111) < \gamma_{\text{free}}^{\text{surf}}(100)$ und an *rs*-Oberflächen $\gamma_{\text{free}}^{\text{surf}}(100) < \gamma_{\text{free}}^{\text{surf}}(110) < \gamma_{\text{free}}^{\text{surf}}(111)$. Die gleiche Anordnung von Oberflächenenergien bzgl. ihrer Orientierung wurde auch schon für *zb*-InAs- und *rs*-NaCl-Oberflächen vorhergesagt [47, 115]. Der Unterschied in der energetischen Ordnung der beiden *rs*- und *zb*-Sequenzen vermittelt kein einheitliches Bild für die *rs*- und *zb*-Grenzflächen, aber er bestätigt die geringe Variation der D-SA-Grenzflächenenergien bzgl. ihrer Orientierung.

4.3.2 Stabilität von *rs/zb*(100)-Schichtsystemen

Um die Stabilität von Schichtsystemen zu untersuchen, betrachtet man üblicherweise die sogenannte Bildungs- oder Formationsenergie E^{Form} des entsprechenden Systems. In Supergittern, d.h. in periodisch fortgesetzten Schichtsystemen, entspricht diese im Wesentlichen der in Gleichung (2.32) definierten gemittelten Grenzflächenenergie. Beziehen wir die Bildungsenergie noch auf die laterale Ausdehnung der Superzelle A_{SC} , ergibt sich für das PbTe/CdTe-Schichtsystem entlang der [100] Richtung

$$\gamma^{\text{Form}} = E^{\text{Form}} / A_{\text{SC}} = \frac{1}{2A_{\text{SC}}} \left[E^{\text{tot}}[\text{PbTe/CdTe}] - N_{\text{PbTe}} \mu_{\text{PbTe}}^{\text{bulk}} - N_{\text{CdTe}} \mu_{\text{CdTe}}^{\text{bulk}} - N_{\text{Te}}^* \mu_{\text{Te}}^{\text{bulk}} - N_{\text{Te}}^* \Delta \mu_{\text{Te}} \right]. \quad (4.2)$$

Dabei bezeichnet N_{Te}^* den Überschuss an Te-Atomen pro Superzelle und kann sowohl positive (mehr Te- als Cd-Atome in der SZ) als auch negative (mehr Cd- als Te-Atome in der SZ) Werte annehmen. Entsprechend Tabelle 3.4 ergibt sich somit für ein PbTe/CdTe(100)-Supergitter mit einer Schichtdicke von ungefähr 4.5 nm die folgende Anzahl von Atomen:

$$N_{\text{PbTe}} = 14, N_{\text{CdTe}} = \begin{cases} 13 & : \text{N-SA}^* \\ 14 & : \text{S-SA} \\ 15 & : \text{N-SA} \end{cases}, N_{\text{Te}}^* = \begin{cases} 1 & : \text{N-SA}^* \\ 0 & : \text{S-SA} \\ -1 & : \text{N-SA} \end{cases}. \quad (4.3)$$

Zu Vergleichszwecken haben wir ein weiteres PbTe/CdTe-System mit einer Schichtdicke von nur 2.2 nm berechnet. Dieses enthält dementsprechend auch nur etwa die Hälfte der Atome¹⁰ des 4.5nm-Systems. Der physikalisch relevante Variationsbereich des chemischen Potentials $\Delta \mu_{\text{Te}}$ wird durch die Beziehung (2.36)

$$-\Delta H_f^{\text{CdTe}} \leq \Delta \mu_{\text{Te}} \leq 0 \quad (4.4)$$

bestimmt, wobei ΔH_f^{CdTe} etwa 0.9 eV beträgt (vgl. Anhang A.1). Durch die Abweichung des chemischen Potentials μ_{Te} von seinem *Bulk*-Wert werden verschiedene experimentelle Wachstumsbedingungen simuliert. Die Ober- bzw. Untergrenze der Ungleichung (4.4) steht dabei für ein Über-

¹⁰ $N_{\text{PbTe}} = 7, N_{\text{CdTe}} = 6$ (N-SA*), 7 (S-SA) oder 8 (N-SA), N_{Te}^* ist analog zum 4.5nm-System definiert.

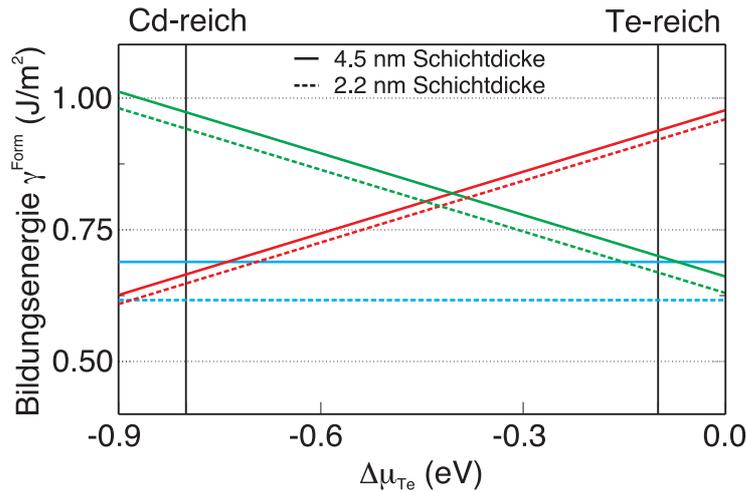


Abbildung 4.17: Bildungsenergie γ^{Form} in (J/m^2) der beiden betrachteten PbTe/CdTe(001)-Supergitter. In blau werden die S-SA (Cd- und Te-terminierte Grenzflächen in der SZ), in grün die N-SA* (nur Te-terminierte Grenzflächen in der SZ) und in rot die N-SA (nur Cd-terminierte Grenzflächen in der SZ) Systeme dargestellt.

angebot an Te- bzw. Cd-Atomen (vgl. Kapitel 2.3.2). In Abhängigkeit dieser wird in Abb. 4.17 die Bildungsenergie γ^{Form} (4.2) der beiden PbTe/CdTe(100)-Schichtsysteme dargestellt. Wie zu erwarten war, werden Schichtsysteme in denen beide Grenzflächen Te-terminiert sind (N-SA*) bei Te-reichen Bedingungen energetisch bevorzugt, während Systeme mit zwei Cd-terminierten Grenzflächen (N-SA) bei Cd-reichen Bedingungen die stabilste Konfiguration darstellen. Im Bereich dazwischen werden jedoch Schichtsysteme mit je einer Te-terminierten und einer Cd-terminierten Grenzfläche (S-SA) bevorzugt. Diese Beobachtung steht im völligen Einklang mit experimentellen Befunden an PbTe/CdTe(100)-Schichtsystemen. So treten an PbTe(100)-Schichten verschiedener Dicken (3, 5 und 10 nm) an jeweils gegenüberliegenden Seiten Te- und Cd-terminierte Grenzflächen auf [98, 99]. Das bedeutet, dass während des Wachstumsprozesses der PbTe-Schicht auf dem CdTe-Substrat die Information über die ursprüngliche Terminierung der Substratoberfläche erhalten bleibt, da das wiederum auf der PbTe-Schicht aufgewachsene CdTe sein Wachstum unter den in Abb. 4.17 gegebenen Bedingungen bevorzugt mit genau der gegenteiligen Grenzflächenterminierung beginnt. Dieses Verhalten ist wahrscheinlich auf den starken polaren Charakter des CdTe zurückzuführen. Durch diesen bildet sich eine relativ große Grenzflächenladung $\rho_{\text{pol}}^{\sigma}$ (3.4) zwischen dem CdTe-Substrat und der PbTe-Schicht heraus, die trotz der hohen elektronischen dielektrischen Konstante¹¹ von PbTe $\epsilon_{\text{PbTe}} = 35$ [81] durch die PbTe-Schicht hindurch zu spüren ist und somit die Herausbildung einer Grenzfläche mit entgegengesetzt gepolter Grenzflächenladung (d.h. gegenteiliger Terminierung) begünstigt. Dies erklärt auch das beobachtete Verhalten bei Variation der Schichtdicken. So verkleinert sich der Stabilitätsbereich von PbTe-Schichten mit zwei verschiedenen Terminierungen mit zunehmender Schichtdicke. Das liegt an der stärkeren Abschirmung der Grenzflächenladung $\rho_{\text{pol}}^{\sigma}$ in diesen Systemen. Im Grenzfall unendlich dicker PbTe-Schichten sollte $\rho_{\text{pol}}^{\sigma}$ also vollständig abgeschirmt sein und keine Information über die ursprüngliche Terminierung der Substratoberfläche erhalten bleiben. In diesem Fall wird die Terminierung der aufwachsenden CdTe-Schicht ausschließlich vom Angebot an Cd und Te (also μ_{Cd} und μ_{Te}) bestimmt. Im Grenzfall extrem dünner PbTe-Schichten wird dagegen, unabhän-

¹¹In unseren *ab-initio* Rechnungen werden die Bewegungen der Rumpffionen nur parametrisch behandelt. Deshalb spielt an dieser Stelle nur der elektronische Anteil der Dielektrizitätskonstante eine Rolle.

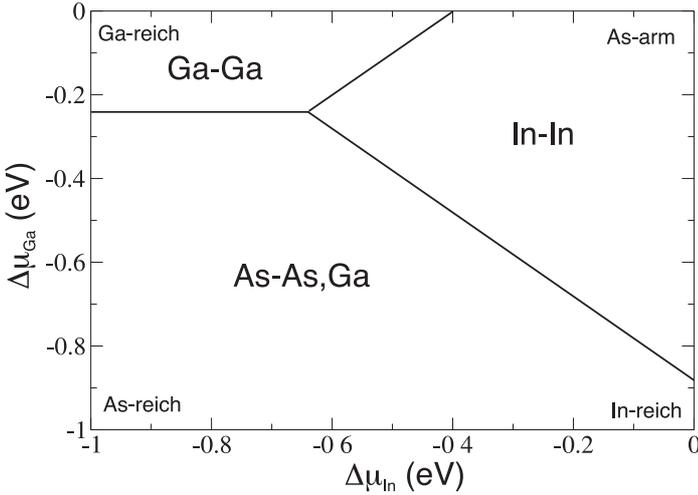


Abbildung 4.18: Phasendiagramm von ErAs/In_{0.5}Ga_{0.5}As-Supergittern mit einer jeweiligen Schichtdicke von 4.5 nm. Die für vorgegebene chemische Potentiale stabilsten Schichtsysteme sind angegeben. Die Bezeichnung der jeweiligen Supergitter wurde in Abb. 4.16 eingeführt.

gig vom Cd- und Te-Angebot, immer eine Schicht mit zwei unterschiedlichen Terminierungen bevorzugt werden. Dieses Verhalten ist insofern bemerkenswert, da in den ansonsten sehr ähnlichen ErAs/In_{0.5}Ga_{0.5}As-Supergittern immer Schichten gleicher Grenzflächenterminierung bevorzugt werden (vgl. Abb. 4.18). Auch experimentell wurden bisher nur Kation-terminierte B-Grenzflächen, welche in der Literatur als *chain model* bezeichnet werden, beobachtet [15, 111]. Die Bildungsenergie hängt in ErAs/In_{0.5}Ga_{0.5}As-Systemen sowohl vom chemischen Potential der In- also auch vom chemischen Potential der Ga-Atome (μ_{In} und μ_{Ga}) ab:

$$\gamma^{\text{Form}} = E^{\text{Form}} / A_{\text{SC}} = \frac{1}{2A_{\text{SC}}} \left[E^{\text{tot}}[\text{ErAs/In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}] - N_{\text{ErAs}} \mu_{\text{ErAs}}^{\text{bulk}} - N_{\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}} \mu_{\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}}^{\text{bulk}} - N_{\text{In}}^* \mu_{\text{In}}^{\text{bulk}} - N_{\text{In}}^* \Delta\mu_{\text{In}} - N_{\text{Ga}}^* \mu_{\text{Ga}}^{\text{bulk}} - N_{\text{Ga}}^* \Delta\mu_{\text{Ga}} \right], \quad (4.5)$$

weshalb wir zur Darstellung der stabilsten Strukturen ein Phasendiagramm (vgl. Abb. 4.18) berechnet haben. Mit N_{In}^* bzw. N_{Ga}^* wird dabei in Analogie zur Definition von N_{Te}^* die Anzahl der überschüssigen In- bzw. Ga-Atome bezeichnet. Der physikalisch relevante Variationsbereich der beiden chemischen Potentiale wird durch Gleichung (2.36) bestimmt

$$-\Delta H_f^{\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}} \leq \Delta\mu_{\text{In}}, \Delta\mu_{\text{Ga}} \leq 0. \quad (4.6)$$

Die Bildungsenthalpie $\Delta H_f^{\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}}$ haben wir dabei mit etwa 0.9 eV aus Gesamtenergiebetrachtungen abgeschätzt (vgl. Anhang A.1). Aufgrund des sehr viel geringeren polaren Charakters von In_{0.5}Ga_{0.5}As bildet sich hier nur eine geringe Grenzflächenladung ρ_{pol}^σ heraus, die schon bei sehr geringen Schichtdicken durch die große elektronische Dielektrizitätskonstante¹¹ von ErAs $\epsilon_{\text{ErAs}} \approx 25$ [116] abgeschirmt wird. Somit geht sämtliche Information über die ursprüngliche Substratterminierung verloren. Im Gegensatz zu den PbTe/CdTe-Systemen hängt die Grenzflächenterminierung in ErAs/In_{0.5}Ga_{0.5}As-Systemen deshalb schon bei sehr geringen Schichtdicken ausschließlich vom Angebot an In, Ga und As ab¹².

¹²Da die chemischen Potentiale der In-, Ga- und As-Atome über (2.34) zusammenhängen, ergibt sich $\Delta\mu_{\text{As}}$ aus der Kenntnis von $\Delta\mu_{\text{In}}$ und $\Delta\mu_{\text{Ga}}$.

5 PbTe-Quantenpunkte

5.1 Gleichgewichtsform-ECS

Wie schon in Kapitel 2.3.3 angemerkt wurde, ist für die theoretische Modellierung von Quantenpunkten die Verwendung einer möglichst realitätsnahen Startkonfiguration bzgl. der Atompositionen und ihrer Besetzung mit einer chemischen Spezies sinnvoll. Unser Hauptaugenmerk liegt auf der Untersuchung von in CdTe eingebetteten PbTe-Quantenpunkten. An diesem System werden ausschließlich QD-Matrix-Grenzflächen der Orientierungen [100], [110] und [111] beobachtet [11]. Diese wurden im ersten Teil dieser Arbeit eingehend untersucht. Insbesondere wurden deren Grenzflächenenergien $\gamma_{\text{free}}^{\text{inter}}(hkl)$ berechnet. Selbige benutzen wir nun zur Bestimmung der Gleichgewichtsform der eingebetteten PbTe-Nanokristallite mittels einer Wulff-Konstruktion entsprechend der Gleichung (2.37). Im oberen Teil der Abb. 5.1(a) werden die resultierenden ECS dargestellt. Sie demonstrieren eine bemerkenswerte Sensibilität der QD-Form bezüglich sehr kleiner Änderungen der Grenzflächenenergien. Trotzdem erhalten wir in jedem Fall¹ eine Rhombo-Kubo-Oktaeder-Gleichgewichtsform der eingebetteten PbTe-QDs. Nur das relative Verhältnis der Größen der {110}, {100}, und {110} Facetten variiert mit dem absoluten Wert der Grenzflächenenergien. Auf jedem Fall demonstriert Abb. 5.1 die thermodynamische Stabilität der drei Grenzflächen und des Rhombo-Kubo-Oktaeders. Die resultierende Form kann als Konsequenz der kubischen Symmetrie beider Materialien interpretiert werden. Sie kann aus einem regulären Oktaeder mit {111} Grenzflächen konstruiert werden. Dessen Spitzen werden gestutzt und durch {100} Ebenen senkrecht zu den kubischen Achsen mit identischen Abständen zum NC-Zentrum ersetzt. Zusätzlich werden die zwölf Kanten des Oktaeders durch {110} Facetten ersetzt. (vgl. Abb. 3.7b). Die (110) Projektionen der ECS, die im unteren Teil der Abb. 5.1(a) dargestellt werden, können mit experimentellen HRXTEM-Aufnahmen realer PbTe-QDs eingebettet in einer CdTe-Matrix verglichen werden.² In Abb. 5.1(b) ist exemplarisch eine solche Aufnahme, projiziert in die selbe Ebene abgebildet. Die beste Übereinstimmung der berechneten ECS mit dem Experiment wird für eine Wulff-Konstruktion erreicht, bei der die Grenzflächenenergien 0.20 J/m^2 , 0.23 J/m^2 und 0.22 J/m^2 der {110}, {100} und {111} Facetten verwendet wurden. Die ECS, die mit den D-SA-Werten aus Tab. 4.4 konstruiert wurde, scheint dagegen von den drei abgebildeten Formen die geringste Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen von Heiss *et al.* [117] aufzuweisen. Andererseits variiert auch die Form der experimentell beobachteten QDs geringfügig mit ihrer Größe, so dass diese Aussage nicht auf alle PbTe-QDs übertragen werden kann. Die experimentell beobachteten Variationen der QD-Form stehen im Einklang mit den kleinen Schwankungen der berech-

¹Wir berücksichtigen bei der Berechnung der ECS mittels Gleichung (2.37) ausschließlich die experimentell beobachteten $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$ Orientierungen.

²Die Aufnahmen wurden im Wesentlichen in der Gruppe von Prof. Schäffler (Universität Linz) ausgewertet und uns zur Verfügung gestellt.

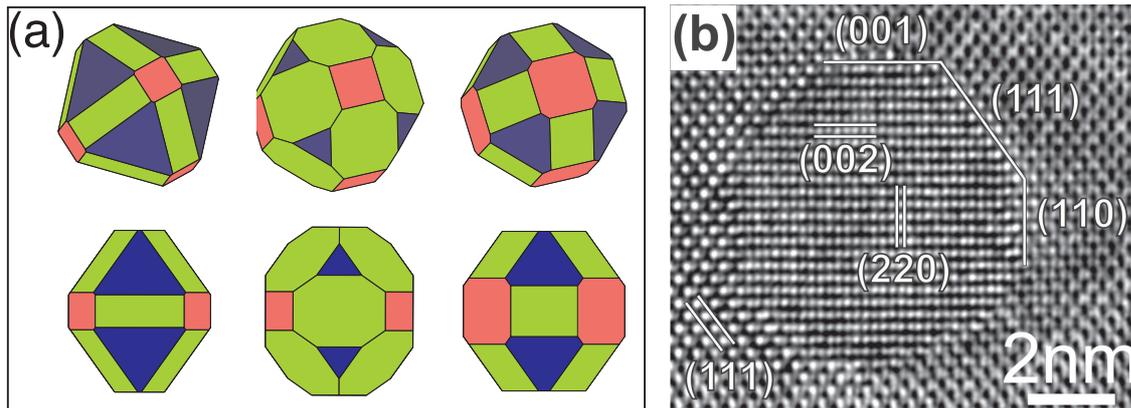


Abbildung 5.1: (a) Der obere Teil zeigt die Gleichgewichtsformen von PbTe-QDs eingebettet in CdTe (nicht dargestellt). Die grünen Facetten repräsentieren $\{110\}$, die roten Facetten $\{100\}$ und die blauen Facetten $\{111\}$ Flächen. Die linke ECS wurde mit den D-SA-Grenzflächenenergien aus Tab. 4.4 konstruiert. Bei der mittleren ECS wurde die (111) Grenzflächenenergie durch den Wert 0.22 J/m^2 ersetzt und die rechte ECS wurde unter der Verwendung von gleichen Grenzflächenenergien (0.2 J/m^2) konstruiert. Im unteren Teil werden die zugehörigen Projektionen entlang der $[110]$ Achse mit der Abszisse entlang der $[1\bar{1}0]$ und der Ordinate entlang der $[001]$ Richtung dargestellt. (b) HRXTEM-Aufnahme eines PbTe-QDs projiziert auf dieselbe Kristallebene $[117]$.

neten Grenzflächenenergien (Tab. 4.4) bezüglich ihrer Orientierung. Des Weiteren muss beachtet werden, dass es mindestens drei limitierende Faktoren unserer theoretischen Modellierung gibt. Erstens weisen die in die Wulff-Konstruktion eingehenden Grenzflächenenergien eine verhältnismäßig große numerische Unsicherheit von rund 0.04 J/m^2 auf. Somit kann man durch Variation von $\gamma_{\text{free}}^{\text{inter}}(hkl)$ innerhalb dieses Fehlerbalkens Gleichgewichtsformen erhalten, die der experimentellen Situation sehr nahe kommen (vgl. Abb. 5.1). Zweitens wurden Energiebeiträge der Ecken und Kanten vollständig vernachlässigt. Aber gerade in sehr kleinen QDs könnten diese einen stärkeren Einfluss auf die Stabilität haben. Drittens gilt das Ergebnis einer Wulff-Konstruktion eigentlich nur im thermodynamischen Limes, also für meso- oder makroskopische Abmessungen. Für genauere Aussagen über die ECS von sehr kleinen eingebetteten PbTe-QDs sind daher explizite *ab-initio* Rechnungen, wie wir sie in Kapitel 5.3.1.2 diskutieren werden, nötig. Nichtsdestotrotz berechtigt uns die gute Übereinstimmung mit experimentellen Befunden die berechneten ECS als Startkonfiguration zu benutzen.

5.2 Freistehende, kolloidale PbTe-Nanokristallite

Zusätzlich zu den in CdTe eingebetteten PbTe-Quantenpunkten, für die im vorangegangenen Kapitel die Gleichgewichtsformen mit Hilfe eines thermodynamischen Ansatzes bestimmt wurde, soll im nun folgenden Kapitel zunächst auf die numerisch einfacher zu behandelnden kolloidalen QDs eingegangen werden. Solche QDs werden tatsächlich auf chemischen Wege erzeugt und sind im Besonderen wegen ihrer optischen und thermoelektrischen Eigenschaften von Interesse [118, 119]. Um unsere Ergebnisse später besser mit den Resultaten der eingebetteten Systeme vergleichen zu können, betrachten wir nur QD-Formen, die auf der ECS der eingebetteten QDs

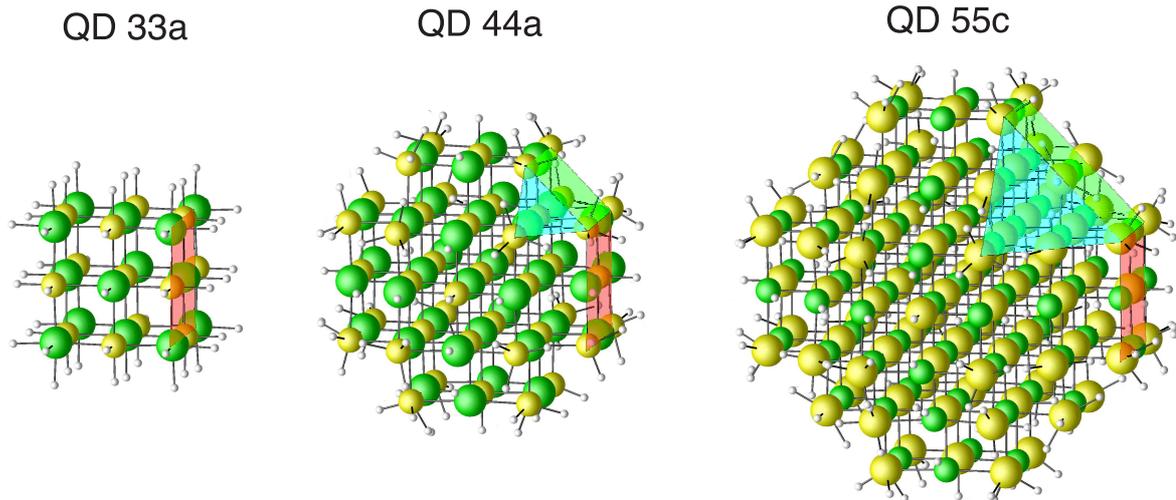


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der optimierten QD-Strukturen von 33a-, 44a- und 55c-PbTe-QDs. Die Te-Atome sind als gelbe Kugeln und die Pb-Atome als grüne Kugeln dargestellt. Weiße Kugeln repräsentieren den zur Passivierung der hängenden Oberflächenbindungen benutzten Pseudowasserstoff. Bindungen werden durch schwarze Linien symbolisiert. Die auftretenden Oberflächenfacetten werden durch rote {100}, grüne {110} und blaue {111} Flächen gekennzeichnet.

beruhen. Eine detaillierte Beschreibung der verwendeten Strukturen, ihrer Konstruktion und ihrer Bezeichnung wurde im Kapitel 3.4.1 gegeben. Neben PbTe werden wir auch andere Substanzen der gleichen Hauptgruppe wie PbSe und SnTe zu Vergleichszwecken untersuchen. Auf diese Weise sollten wir in der Lage sein, ein umfassendes Bild der strukturellen und elektronischen Eigenschaften von kolloidalen IV-VI-Nanokristalliten (der hier betrachteten Formen) zu gewinnen.

5.2.1 Strukturelle Eigenschaften

Die strukturelle Optimierung der in idealer *rs*-Struktur konstruierten QDs³ führt für die hier betrachteten Systeme nur zu geringfügigen Gitterverzerrungen. In Abb. 5.2 haben wir exemplarisch die optimierten QD-Strukturen von drei verschiedenen großen PbTe-QDs (33a, 44a und 55c) abgebildet. Deutlich ist die nahezu ungestörte Kristallstruktur zu erkennen. Selbst an den Oberflächen bleibt die *rs*-Struktur mit ihren sechsfach koordinierten Atomen bzw. Ionen erhalten. Diese Beobachtung steht im Einklang mit experimentellen Befunden an kolloidalen PbSe-, SnTe- und HgTe-QDs, in denen ebenfalls eine nahezu ungestörte *rs*-Struktur beobachtet wurde [118, 120]. Die Positionen der zur Passivierung der hängenden Oberflächenbindungen benutzten Pseudowasserstoffatome (vgl. Kap. 3.2) weisen zwar stärkere Abweichungen von der idealen *rs*-Struktur auf. Insgesamt gesehen bleibt aber die O_h -Symmetrie der *Bulk*-Phase auch in den freistehenden QDs erhalten. Die drei abgebildeten QDs repräsentieren des Weiteren drei unterschiedliche QD-Formen: cube, oct(1) und oct(2) (vgl. Tab. 3.5). Die in diesen Strukturen auftretenden Oberflächenfacetten sind durch rote {100}, grüne {110} und blaue {111} Ebenen gekennzeichnet. Während $\langle 100 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$ Richtungen in der *rs*-Struktur zu nicht-polaren Oberflächen führen, beobachten wir an den

³Sowohl *Bulk*-PbTe als auch *Bulk*-PbSe und *Bulk*-SnTe kristallisieren in einer *rs*-Struktur. Bei der QD-Konstruktion wird deren lokale Gültigkeit angenommen.

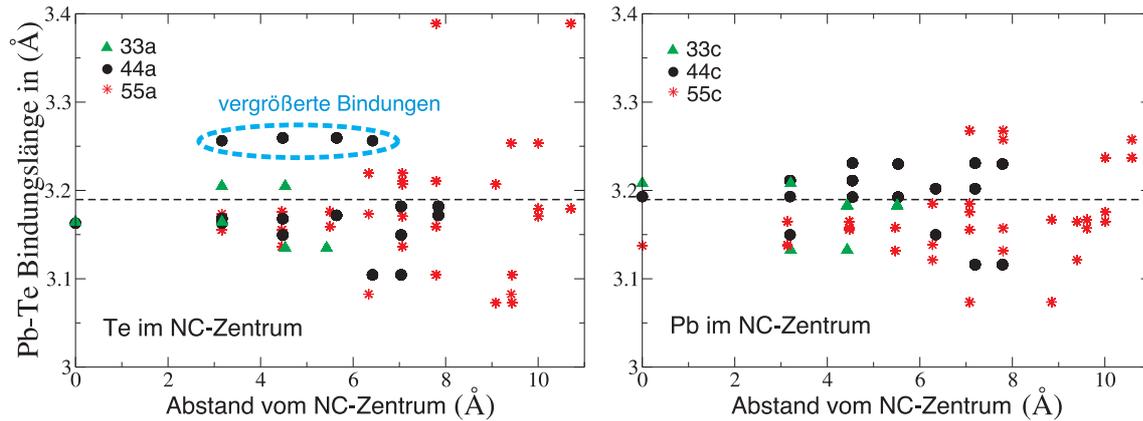


Abbildung 5.3: Pb-Te Bindungslänge $d_{\text{Pb-Te}}$ verschieden großer freistehender PbTe-QDs in Abhängigkeit vom Abstand zum NC-Zentrum. Im Zentrum der QDs befindet sich dabei entweder ein Te(links)- oder Pb(rechts)-Atom. Die gestrichelte Linie deutet die *Bulk*-Bindungslänge an.

{111} Facetten entweder eine Anion- oder eine Kation-Terminierung. Aufgrund der O_h -Symmetrie der QDs werden jedoch keine elektrostatischen Felder induziert.

Zur quantitativen Analyse der QD-Struktur bietet es sich an die Anion(IV)-Kation(VI) Bindungslänge $d_{\text{IV-VI}}$ in Abhängigkeit von der Position im QD zu untersuchen. Da alle QDs trotz ihrer Facettierung näherungsweise durch eine Kugel gleichen Volumens beschrieben werden können, haben wir in Abb. 5.3 die Pb-Te Bindungslänge verschieden großer PbTe-QDs über dem NC-Radius abgetragen. Im NC-Innerern sind nur sehr geringe Abweichungen von ca. 2.5% des *Bulk*-Wertes zu beobachten. Nur an den QD-Oberflächen treten erwartungsgemäß etwas stärkere Störungen (max. 6%) der Kristallstruktur auf. Dieses Verhalten tritt sowohl bei NCs mit einem zentralen Anion (Te) als auch bei zentralen Kationen (Pb) auf. In den 44a-QDs können des Weiteren leicht vergrößerte Bindungslängen außerhalb des NC-Zentrums (blaue Ellipse) beobachtet werden. In 44c-QDs tritt ein solches Verhalten dagegen nicht auf. Es kann also keine eindeutige Abhängigkeit der IV-VI Bindungslängen von der radialen Position im QD ausgemacht werden. Auch Größe und Form der QDs haben nur einen geringen Einfluss auf die Stärke der Gitterverzerrung, was im Zusammenhang mit der Passivierung der Oberflächen steht. Die auf die *rs*-Struktur abgestimmten partiellen Ladungen der Pseudowasserstoffatome sorgen für eine zumindest näherungsweise *bulk*-artige Umgebung der Oberflächenatome. Das führt zur Minimierung möglicher oberflächen-induzierter Strukturänderungen. Im Gegensatz zu diesem Resultat wurde in Wasserstoff passivierten Si- und Ge-NCs ein Anstieg der Bindungslängen im NC-Zentrum (*tensile strain*) und eine Verkürzung derselben an der NC-Oberfläche (*compressive strain*) beobachtet [121].

Bis jetzt haben wir nur die strukturellen Daten von PbTe-QDs ausgewertet. Die selben Untersuchungen an PbSe- und SnTe-Nanokristalliten führen jedoch zu ähnlichen Ergebnissen. Dies veranlasst uns zu der Annahme, dass dieses Verhalten einen universellen Charakter besitzt und für alle in *rs*-Struktur kristallisierenden IV-VI-Materialien zutrifft. Unterschiede zwischen den Materialien bestehen hauptsächlich in der Stärke der Abweichungen von der idealen *Bulk*-Bindungslänge $d_{\text{IV-VI}}^{\text{bulk}}$ und deren Abhängigkeit von der QD-Größe. Um diese Unterschiede zu verifizieren, haben wir in Abb. 5.4 die mittleren IV-VI Bindungslängen in Abhängigkeit vom NC-Durchmesser

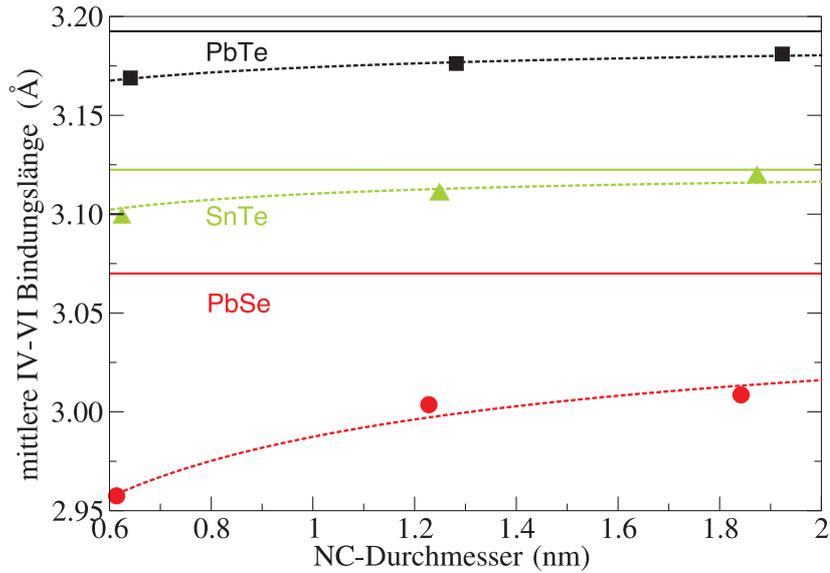


Abbildung 5.4: Mittlere IV-VI Bindungslänge $d_{\text{IV-VI}}$ in PbTe(schwarz)-, SnTe(grün)- und PbSe(rot)-QDs in Abhängigkeit vom QD-Durchmesser. Die jeweiligen *Bulk*-Bindungslängen sind durch waagerechte Linien gekennzeichnet. Die funktionale Abhängigkeit entsprechend Gleichung (5.1) wird durch gestrichelte Linien dargestellt.

D_{NC} aufgetragen. In allen drei betrachteten Materialien treten nur verhältnismäßig geringe Abweichungen vom *Bulk*-Wert auf. Mit zunehmendem D_{NC} werden diese weiter reduziert und verschwinden für $D_{\text{NC}} \rightarrow \infty$ vollständig. Dieses Verhalten lässt sich durch die empirische Formel

$$d_{\text{IV-VI}} = d_{\text{IV-VI}}^{\text{bulk}} - \alpha / D_{\text{NC}}^{\beta} \quad (5.1)$$

approximieren (gestrichelte Linien in Abb. 5.4), wobei wir die Parameter α mit 0.08 (PbTe), 0.12 (SnTe) und 0.34 (PbSe) sowie β mit 0.72 (PbTe), 0.99 (SnTe) und 0.62 (PbSe) bestimmt haben. Der Parameter α kann dabei als Maß für die Stärke der Gitterverzerrungen interpretiert werden. Diese sind in PbSe-QDs deutlich stärker ausgeprägt als in SnTe- und PbTe-QDs. Dies hängt mit der stärkeren Ionizität⁴ $f_i = 0.76$ von PbSe im Vergleich zu PbTe (0.65) und SnTe (0.64) zusammen [63]. So wird die Ausbildung größerer elektrostatischer Kräfte zwischen den Ionen und damit auch eine stärkere Anpassung der ionischen Struktur an die aufgehobene Translationssymmetrie in den QDs bewirkt. Die Gitterverzerrungen der QDs werden also von elektrostatischen Kräften dominiert und haben somit im Wesentlichen die selbe Ursache wie der an ionischen Oberflächen auftretende *Rumpling*-Effekt (siehe auch Kap. 4.1.2.3). Generell entsprechen die leicht verringerten mittleren Bindungslängen $d_{\text{IV-VI}}$ einer geringfügigen Kompression der Materialien [122]. Dieses Ergebnis befindet sich in Übereinstimmung mit Beobachtungen von Weissker *et al.* [121].

5.2.2 Elektronische Eigenschaften

Wie wir im letzten Kapitel ausführlich diskutiert haben, hat der Charakter des Zentralatoms nur einen sehr begrenzten Einfluss auf die Geometrie der QDs. Dessen Wirkung auf die elektroni-

⁴entsprechend der Phillips-Skala

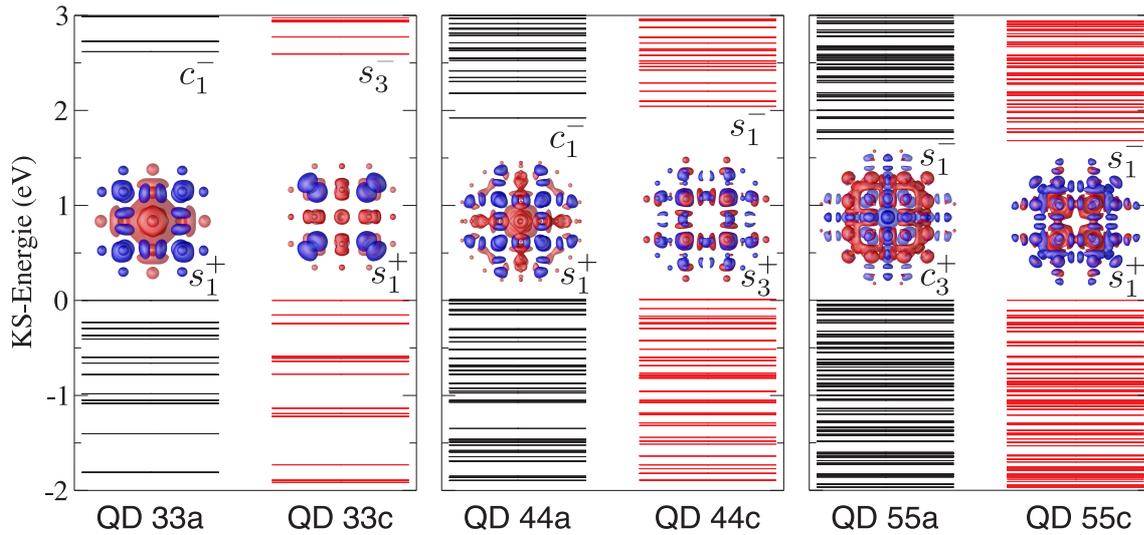


Abbildung 5.5: KS-Eigenwerte verschiedener PbTe-QDs. Energieniveaus von QDs mit zentralem Anion sind in schwarz gehalten, während die Energieniveaus der Kation zentrierten QDs in rot dargestellt sind. Außerdem wird der Charakter (vgl. Tab. 5.1) der jeweiligen HONO(blau)- und LUNO(rot)-Zustände sowie deren Lokalisation (anhand von Isoflächen) angedeutet. Als Energienullpunkt haben wir den jeweiligen HONO-Zustand gewählt.

schen Eigenschaften wird in Abb. 5.5 am Beispiel der PbTe-QDs veranschaulicht. Dabei stellt sich heraus, dass die Abhängigkeit der Bandlücke vom QD-Durchmesser in beiden QD-Sorten nahezu identisch ist. Es treten zwar Unterschiede in den energetischen Positionen der Energieniveaus auf. Dies war aber aufgrund der unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnisse zu erwarten. Auch die Lokalisation der HONO- und LUNO-Zustände weist zum Teil deutliche Unterschiede auf. Diese resultieren aus den s - bzw. p -artigen Charakteren selbiger. Eine Übersicht über die verwendeten Bezeichnungen der QD-Zustandscharaktere wird in Tab. 5.1 gegeben. Im *Bulk*-PbTe hat der höchste besetzte Zustand einen $s(\text{Pb})$ - $p(\text{Te})$ [L_1^+] und der niedrigste unbesetzte Zustand einen $p(\text{Pb})$ - $s(\text{Te})$ [L_1^-] Charakter. Deshalb werden in QDs mit zentralem Anion die HONO-Zustände (s_g^+) tendenziell außerhalb des NC-Zentrums lokalisieren, während man in QDs mit zentralem Kation die LUNO-Zustände (s_g^-) in diesem Bereich vermutet. Diese Annahme wird durch die Ergebnisse in Abb. 5.5 bestätigt. Nur der PbTe-QD 55a weicht ein wenig von dieser Regel ab. Zu-

Tabelle 5.1: Definition der Symmetriecharaktere in Abb. 5.5, dabei bezeichnet g den jeweiligen Entartungsgrad des Zustandes.

Atomsorte	Lokalisation	c_g^-	c_g^+	s_g^-	s_g^+	s_g^p
Anion	NC-Zentrum	s	p	-	p	-
	NC-Oberfläche	-	p	s	p	-
Kation	NC-Zentrum	p	s	-	-	-
	NC-Oberfläche	-	-	p	s	p

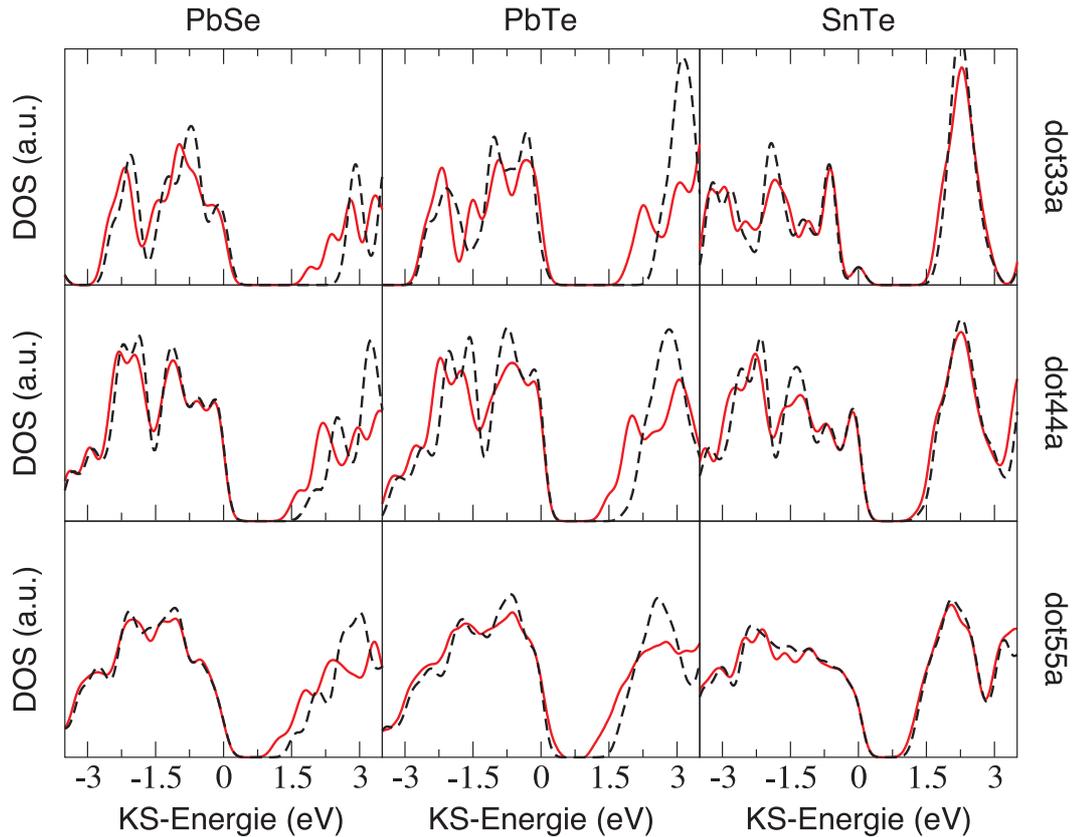


Abbildung 5.6: Zustandsdichte (mit einer Verbreiterung von 0.2 eV) verschieden großer PbSe-, PbTe- und SnTe-QDs mit zentralem Anion in LDA (gestrichelte schwarze Linie) und LSDA+SOC (rote Linie). Das HONO-Level wurde zur Definition des Energienullpunkts benutzt.

sammenfassend kann aber festgehalten werden, dass QDs mit unterschiedlichen Zentralatomen sehr ähnliche elektronische Eigenschaften aufweisen. Deswegen werden wir uns in den folgenden Diskussionen auf QDs mit einem Anion im Zentrum beschränken.

Zur Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften bietet sich in Nanokristalliten die Zustandsdichte (*Density of States* - DOS) an, da diese neben den energetischen Positionen auch Informationen über die Dichte der einzelnen QD-Niveaus enthält. In Abb. 5.6 haben wir deshalb die Zustandsdichten von verschieden großen PbSe-, PbTe- und SnTe-QDs mit und ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung geplottet. Als erstes fällt auf, dass alle drei Materialien erwartungsgemäß sehr ähnliche Zustandsdichten besitzen. Der Hauptunterschied besteht in der unterschiedlichen Größe der Bandlücken $E_{\text{gap}}^{\text{KS}}(\text{PbSe}) > E_{\text{gap}}^{\text{KS}}(\text{PbTe}) > E_{\text{gap}}^{\text{KS}}(\text{SnTe})$. Diese Beobachtung entspricht den Erwartungen, die sich aus den unterschiedlichen Ionizitäten $f_i(\text{PbSe}) > f_i(\text{PbTe}) > f_i(\text{SnTe})$ ergeben⁵. So besitzt das Material mit dem höchsten Ionizitätswert (PbSe) erwartungsgemäß die größte Bandlücke, da dort die Ladungen am stärksten an den Atomen bzw. Ionen lokalisiert sind. Je größer die QDs werden, desto geringer wird allerdings der Unterschied in den Bandlücken, bis bei $D_{\text{NC}} \rightarrow \infty$ die *Bulk*-Werte erreicht werden. Berücksichtigt man die Spin-Bahn-Kopplung ergibt sich in den *Bulk*-Systemen sogar eine Änderung der *Gap*-

⁵Auf der Phillips-Skala hat PbSe einen Ionizitätswert von 0.76, PbTe von 0.65 und SnTe von 0.64.

Reihenfolge zu $E_{\text{gap}}^{\text{KS}}(\text{SnTe}) > E_{\text{gap}}^{\text{KS}}(\text{PbSe}) > E_{\text{gap}}^{\text{KS}}(\text{PbTe})$ ⁶. Diese Tatsache ist der nicht ganz korrekten Beschreibung Bandkantencharaktere in LSDA+SOC geschuldet (vgl. Kapitel 3.1). In den betrachteten QD-Systemen spielt dieses Problem jedoch keine Rolle, da durch die Aufweitung der Bandlücke die Charaktere der HONO- und LUNO-Zustände richtig beschrieben werden.

Zweitens beobachten wir in PbSe und PbTe einen sehr viel größeren Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung auf das Energiespektrum als in SnTe. In den PbSe- und PbTe-33a-QDs beispielsweise verringert sich bei Berücksichtigung relativistischer Effekte die Bandlücke um 0.9 eV und 0.7 eV, im SnTe-33a-QD dagegen nur um 0.1 eV. Der Grund für dieses Verhalten liegt in der Masse der Kationen⁷. Die Sn-Atome mit der Ordnungszahl 50 sind deutlich leichter als Pb-Atome mit einer Ordnungszahl von 82, deshalb fällt der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung in Zinnsalzen deutlich geringer als in Bleisalzen aus.

Des Weiteren öffnet sich die Bandlücke in allen Materialien mit abnehmendem QD-Durchmesser. Dieser Effekt wird in der Literatur als *Confinement*-Effekt bezeichnet. Die Namensgebung gibt dabei schon einen Hinweis auf dessen Ursache. Ein relativ einfaches, aber sehr erfolgreiches Modell zur Veranschaulichung der physikalischen Vorgänge, ist in diesem Zusammenhang das sogenannten Effektiv-Massen-Modell (EMA) [94]. In selbigem betrachtet man (Leitungsband-) Elektronen und (Valenzband-) Löcher versehen mit den effektiven Massen m_e^* und m_h^* , welche die jeweiligen Materialeigenschaften repräsentieren. In einem QD ist nun die Bewegungsfreiheit der Elektronen und Löcher durch ein von den Rumpffionen erzeugten effektiven Potentialtopf eingeschränkt, was zu einer Anhebung bzw. Absenkung der Elektronen- bzw. Lochniveaus und damit einhergehend zu einer Öffnung der Bandlücke führt. Die Größe dieser *Gap*-Öffnung bezeichnet man dabei als *Confinement*-Energie

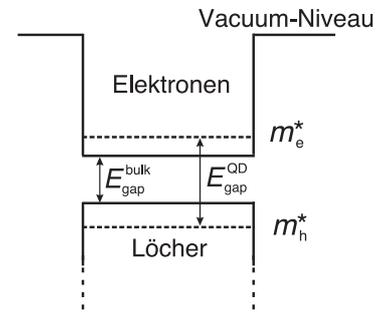


Abbildung 5.7: Effektiver Elektronen- und Loch-Potentialtopf freistehender QDs im Effektiv-Massen-Modell

$$\Delta^{\text{Conf}} = E_{\text{gap}}^{\text{KS,QD}} - E_{\text{gap}}^{\text{KS,bulk}}. \quad (5.2)$$

Deren genauer Wert hängt jedoch stark vom QD-Durchmesser D_{NC} und der jeweiligen Form der effektiven Elektronen- und Lochpotentiale ab. Im Fall unendlich hoher 3D-Kastenpotentiale (Δ_3^{Conf}) ergibt sich beispielsweise eine $1/D_{\text{NC}}^2$ -Proportionalität, während im Fall parabolischer Potentiale (Δ_2^{Conf}) die *Confinement*-Energie proportional zum inversen QD-Durchmesser $1/D_{\text{NC}}$ ist (vgl. Kap. 5.3.5.1). In der Literatur werden außerdem auch Kombinationen aus diesen beiden Fällen (Δ_4^{Conf}) diskutiert [123]. Resultate von *ab-initio* Untersuchungen und aktuelle experimentelle Befunde legen dagegen eine $D_{\text{NC}}^{-\beta}$ -Proportionalität (Δ_1^{Conf}) mit $\beta < 1$ nahe [124, 125, 126]. Wir

⁶Die in LSDA+SOC berechneten *Bulk*-Werte der Bandlücken betragen: 0.21 eV (PbSe), 0.13 eV (PbTe) und 0.35 eV (SnTe).

⁷Sowohl der Erwartungswert als auch die Stärke des bahnbedingten Magnetfeldes nehmen mit steigender Kernladungszahl zu. Daher ist die Spin-Bahn-Kopplung bei schwereren Kernen besonders stark ausgeprägt.

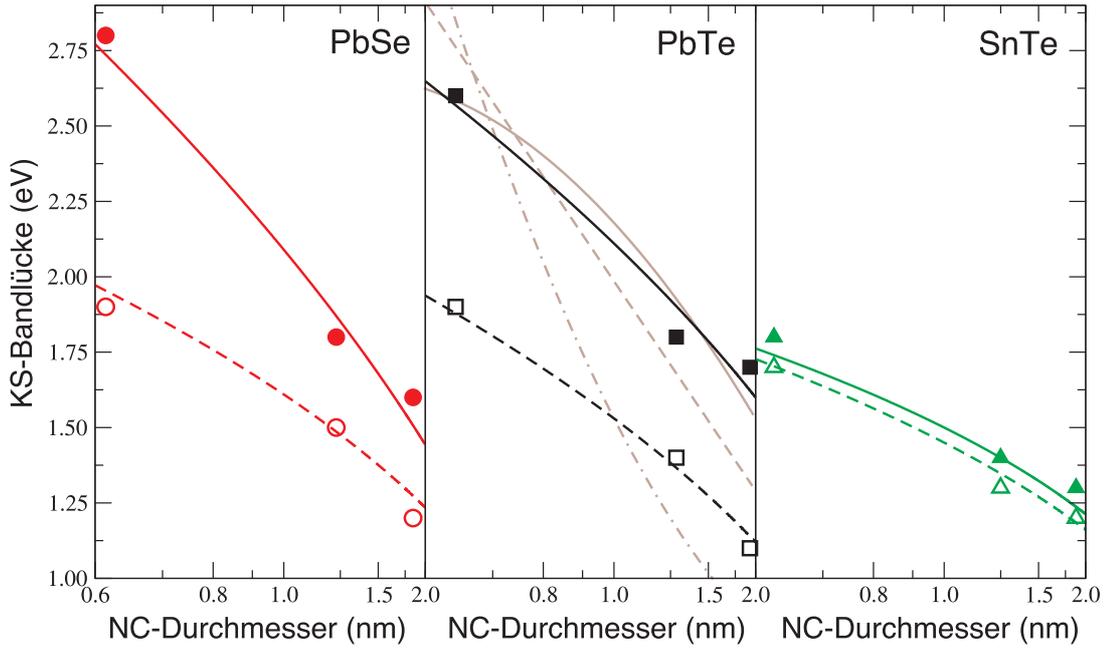


Abbildung 5.8: KS-Bandlücke verschieden großer PbSe(rot)-, PbTe(schwarz)- und SnTe(grün)-QDs mit zentralem Anion in LDA (gefüllte Symbole) und LSDA+SOC (leere Symbole). Die vollen (LDA) bzw. gestrichelten (LSDA+SOC) Linien repräsentieren die angepasste funktionale Abhängigkeit entsprechend Δ_1^{Conf} . In braun sind die alternativen funktionellen Abhängigkeiten Δ_2^{Conf} mit $\alpha = 1.4$ (gestrichelte Linie), Δ_3^{Conf} mit $\alpha = 0.92$ (gestrich-punktete Linie) und Δ_4^{Conf} mit $\alpha = 2.1$ und $\beta = 0.54$ (durchgezogene Linie) für PbTe-QDs in LDA angegeben.

haben deshalb versucht diese funktionellen Abhängigkeiten der *Confinement*-Energie an unsere berechneten *Gap*-Werte anzupassen:

$$\Delta_1^{\text{Conf}}[\text{eV}] = \alpha / D_{\text{NC}}^\beta [\text{nm}], \quad (5.3)$$

$$\Delta_2^{\text{Conf}}[\text{eV}] = \alpha / D_{\text{NC}} [\text{nm}], \quad (5.4)$$

$$\Delta_3^{\text{Conf}}[\text{eV}] = \alpha / D_{\text{NC}}^2 [\text{nm}], \quad (5.5)$$

$$\Delta_4^{\text{Conf}}[\text{eV}] = \alpha / D_{\text{NC}}^1 [\text{nm}] + \beta / D_{\text{NC}}^2 [\text{nm}]. \quad (5.6)$$

Wie in Abb. 5.8 für PbTe-QDs (in LDA) zu sehen ist, wird die beste Übereinstimmung für den funktionellen Zusammenhang Δ_1^{Conf} (Parameter α , β in Tab. 5.2) erreicht. Dieses Verhalten legt nahe, dass theoretische Modellierungen von QD-Systemen mit 3D-Kastenpotentialen oder parabolischen Potentialen nur als eine Näherung verstanden werden sollten. In sehr kleinen QDs, in denen die Bedingung $D_{\text{NC}} \gg a_0$ nicht mehr zutrifft, wird an der QD-Matrix-Grenzfläche kein abrupter Potentialsprung mehr beobachtet sondern vielmehr ein kontinuierlicher Potentialverlauf. Deshalb gelingt in diesem Fall mit parabelförmigen Potentialen eine besserer (im Sinne des Befundes $\beta < 2$) Beschreibung der *Confinement*-Energie als mit 3D-Kastenpotentialen.

Neben den Bandlücken von PbTe-QDs werden in Abb. 5.8 auch die Bandlücken der PbSe- und SnTe-QDs dargestellt. Die durchgezogenen (LDA) bzw. gestrichelten Linien (LSDA+SOC) entsprechen dabei der Modellierung der Bandlücken mit Hilfe der *Confinement*-Energie Δ_1^{Conf} . Die

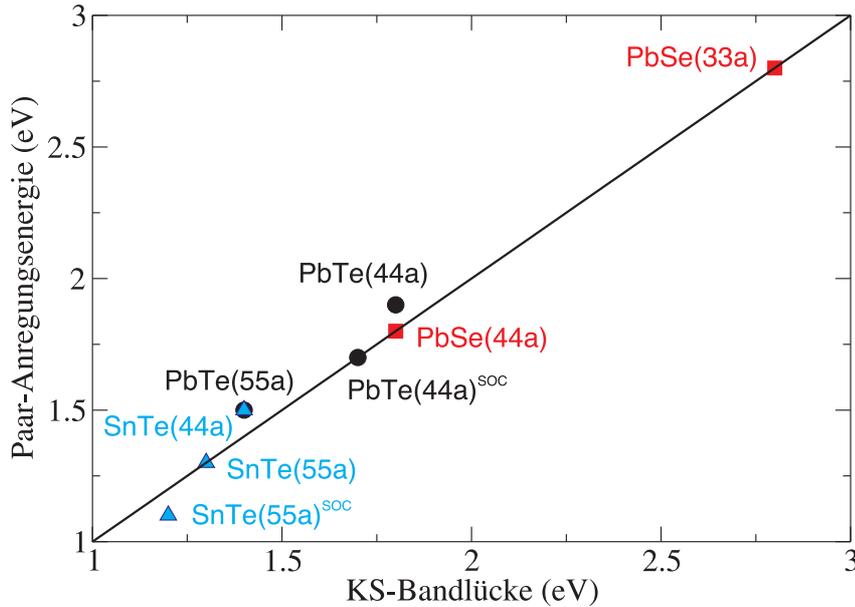


Abbildung 5.9: Vergleich der KS-Bandlücken und der niedrigsten Paar-Anregungsenergien E_{e-h}^{Pair} freistehender QDs

entsprechenden Parameter α und β können Tab. 5.2 entnommen werden. In allen drei Materialsystemen ergibt sich bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung eine sehr ähnliche Abhängigkeit der *Confinement*-Energie vom QD-Durchmesser.

Bei unserer bisherigen Diskussion haben wir uns ausschließlich auf KS-Eigenwerte mit und ohne Spin-Bahn-Kopplung bezogen. Wie aber bereits in den Kapiteln 2.1.2 und 2.2 besprochen wurde, beschreiben diese die wahren elektronischen Anregungen nur in erster Näherung. Insbesondere die KS-Bandlücke entspricht im Allgemeinen nicht der in verschiedenen optischen Verfahren meßbaren Bandlücke. In lokalisierten Systemen wie den hier besprochenen QDs kann das *KS-Gap* aber durch die in Kap. 2.2.2 eingeführte Erweiterung der herkömmlichen ΔSCF -Methode korrigiert werden. Die auf diese Weise erhaltenen niedrigsten Paaranregungsenergien E_{e-h}^{Pair} beinhalten sowohl Quasiteilchenkorrekturen als auch exzitonische Effekte und beschreiben somit die niedrigsten optischen Übergangsenergien. In Abb. 5.9 vergleichen wir nun E_{e-h}^{Pair} mit den entsprechenden KS-Bandlücken. In allen betrachteten Systemen stimmen beide Energien bis auf 100 meV miteinander überein. Dies liegt an einer fast vollständigen Kompensation von Quasiteilchenshift und Elektron-Loch-Anziehung. Analoge Resultate wurden auch in anderen QD-Systemen wie z.B.

Tabelle 5.2: Parameter α und β der *Confinement*-Energie Δ_1^{Conf} in freistehenden PbTe-, PbSe- und SnTe-QDs

	PbSe		PbTe		SnTe	
	α	β	α	β	α	β
LDA	1.9	0.60	1.5	0.61	1.3	0.36
LSDA+SOC	1.4	0.46	1.4	0.53	1.1	0.44

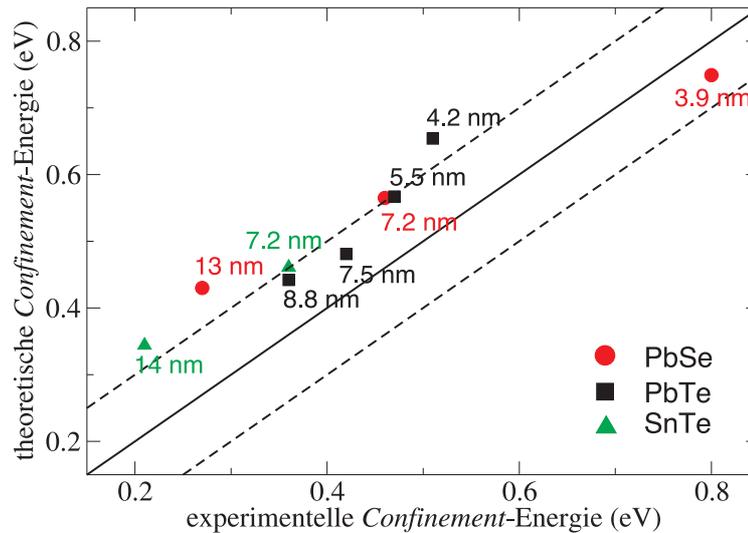


Abbildung 5.10: Vergleich experimenteller und theoretischer *Confinement*-Energien gemäß Formel (5.3). Die Werte der PbSe-, PbTe- und SnTe-QDs wurden den Referenzen [127], [128] und [118] entnommen.

Si- oder Ge-QDs gefunden [32]. Zusammenfassend kann also festgehalten werden, dass die KS-Bandlücke in den hier betrachteten QD-Systemen schon eine erstaunlich gute Näherung für die wahren niedrigsten optischen Übergangsenergien darstellt.

In Abb. 5.10 vergleichen wir deshalb die mittels Gleichung (5.3) ermittelten, auf KS-Bandlücken beruhenden, theoretischen *Confinement*-Energien mit experimentellen Werten. Die letzteren wurden dabei aus der Differenz von experimenteller *Bulk*-Bandlücke und den optischen *Gap*-Energien der entsprechenden QDs berechnet. Bedenkt man, dass die Parameter α und β in Gleichung (5.3) mit jeweils nur drei Datenpunkten angepasst wurden, erhalten wir eine recht gute Übereinstimmung. Im Mittel überschätzen die theoretischen Werte das Experiment um etwa 100 meV (gestrichelte Linie). Nur bei sehr kleinen QD-Größen liegt der experimentelle Wert der *Confinement*-Energie über dem theoretischen (3.9nm-PbSe-QD). Ein möglicher Grund für die geringe aber dennoch vorhandene Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie ist der nicht zu vernachlässigenden Einfluss der Oberflächenpassivierung. So kann sich z.B. die *Confinement*-Energie von QDs mit Wasserstoff- oder Sauerstoffpassivierung deutlich unterscheiden [84, 129]. Außerdem ist die exakte Bestimmung der Dotgröße im Experiment oft schwierig. Gemessen an der gefundenen $1/D^\beta$ -Proportionalität mit $\beta \sim 0.5$, muss die Gültigkeit der oft verwendeten EMA-Modellierungen mit $\beta = 2.0$ in sehr kleinen IV-VI-Nanokristalliten in Frage gestellt werden.

5.2.3 Lokalisation der Elektron- und Lochzustände

Die HONO- und LUNO-Zustände markieren den Einsatz der Absorption in optischen Spektren⁸. Ihr Wellenfunktions-Überlapp ist somit ein guter Anhaltspunkt für die Stärke des niedrigsten optischen Übergangs. Da alle hier betrachteten freistehenden QDs eine O_h -Symmetrie besitzen, bietet sich eine radiale Mittelung der entsprechenden Wellenfunktionsquadrate an. Die resultierenden

⁸bei Vernachlässigung von exzitonischen Effekten

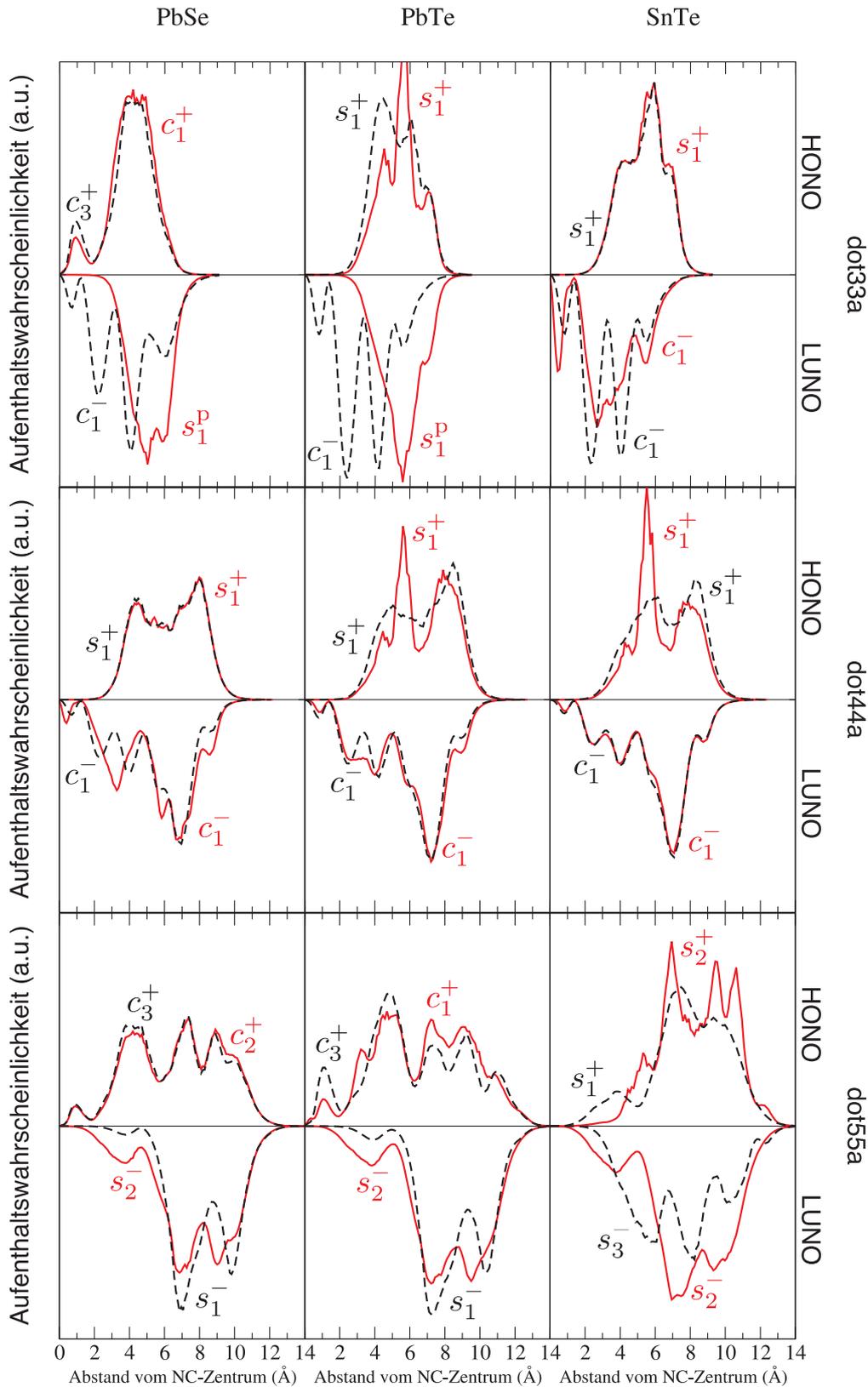


Abbildung 5.11: Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit $r^2|\bar{\varphi}_n(r)|^2$ der HONO- und LUNO-Zustände freistehender QDs in LDA (schwarze gestrichelte Linie) und LSDA+SOC (rote Linie), zusätzlich ist deren Symmetriecharakter entsprechend Tab. 5.1 angegeben.

radialen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $r^2|\bar{\varphi}_n(\mathbf{r})|^2$ der HONO- und LUNO-Zustände sind in Abb. 5.11 dargestellt. Dabei bezeichnet r den Abstand vom NC-Zentrum. Deren Ausdehnung ist ein indirektes Maß für die Stärke des Ladungsträger-*Confinements*, d.h. der räumlich beschränkten Bewegungsfreiheit der Ladungsträger. Erwartungsgemäß nimmt sie mit zunehmendem QD-Durchmesser zu, so dass auch die Bewegungsfreiheit der Elektronen und Löcher zunimmt. Je größer die QDs sind, desto kleiner sollten also die Oszillatorstärken der HONO-LUNO-Übergänge werden und für $D_{\text{NC}} \rightarrow \infty$ gegen den *Bulk*-Wert streben. Im Umkehrschluss bedeutet dies aber, dass wir in kleinen QDs eine deutlich erhöhte optische Ausbeute erwarten, da die Oszillatorstärke in atomaren oder molekularen Systemen mit R_{L}^{-3} geht, wobei R_{L} den Lokalisationsradius bezeichnet. Neben der räumlichen Lokalisation wird in Abb. 5.11 auch der Symmetriecharakter der jeweiligen Zustände angegeben. Wie wir für die PbTe-QDs schon im letzten Kapitel festgestellt haben, wird der Charakter der HONO- und LUNO-Zustände auch in PbSe- und SnTe-QDs, sowohl in LDA als auch in LSDA+SOC korrekt wiedergegeben. Einen Austausch der Symmetriecharaktere wie er in *Bulk*-PbTe beobachtet wird (vgl. Kap. 3.1), tritt aufgrund der aufgeweiteten Bandlücken nicht auf. Die Einbeziehung der Spin-Bahn-Kopplung hat in den meisten Fällen nur einen geringen Einfluss auf die Form und Ausdehnung der Zustände. Nur in den beiden kleinsten PbSe- und PbTe-QDs ändert der LUNO seine radiale Position im QD. Ein chemischer Trend kann allerdings nicht beobachtet werden. Alle drei Materialien besitzen vielmehr sehr ähnliche radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeiten.

5.3 In CdTe eingebettete PbTe-Nanokristallite

5.3.1 Strukturelle Eigenschaften

5.3.1.1 Pb-Te Bindungslängen

In fast allen optimierten QD-Strukturen bleibt die ursprüngliche C_{3v} -Symmetrie (vgl. Kap. 3.4.2) der eingebetteten PbTe-QDs erhalten. Nur der kleinste 33a-QD, der besser als ein großes Molekül aufgefasst werden sollte, besitzt nach der Relaxation der Atomkoordinaten nur noch eine reduzierte C_{1v} -Symmetrie. Diese spiegelt dessen leicht gestörte Kristallstruktur wider. Wie schon bei den freistehenden QDs tragen wir zur quantitativen Analyse der optimierten QD-Strukturen die Abstände benachbarter Pb- und Te-Atome der *rs*-artigen PbTe-NCs über dem Radius der QDs auf. Diese weichen, wie in Abb. 5.12 für drei verschiedene QD Größen und unterschiedliche Zentralatome gezeigt wird, leicht von der idealen *Bulk*-Bindungslänge $a_0/2 = 3.205 \text{ \AA}$ ab. Wie auch schon bei den freistehenden können wir auch bei den eingebetteten PbTe-QDs keine klare radiale Abhängigkeit der Gitterverzerrungen feststellen. Verkürzte und verlängerte Pb-Te Abstände können für alle radialen Abstände zum NC-Zentrum ausgemacht werden. Trotzdem lassen sich zwei Besonderheiten feststellen.

Zum einen beobachten wir innerhalb der PbTe-QDs die Tendenz zur Herausbildung von Bi-Lagen entlang der Symmetrieachse [111]. Daraus resultieren zwei verschiedene Pb-Te Bindungslängen: eine innerhalb ($d_{\text{Pb-Te}}^{\text{intra}}$) und eine andere zwischen ($d_{\text{Pb-Te}}^{\text{inter}}$) den Bi-Lagen. Deren Mittelwerte wer-

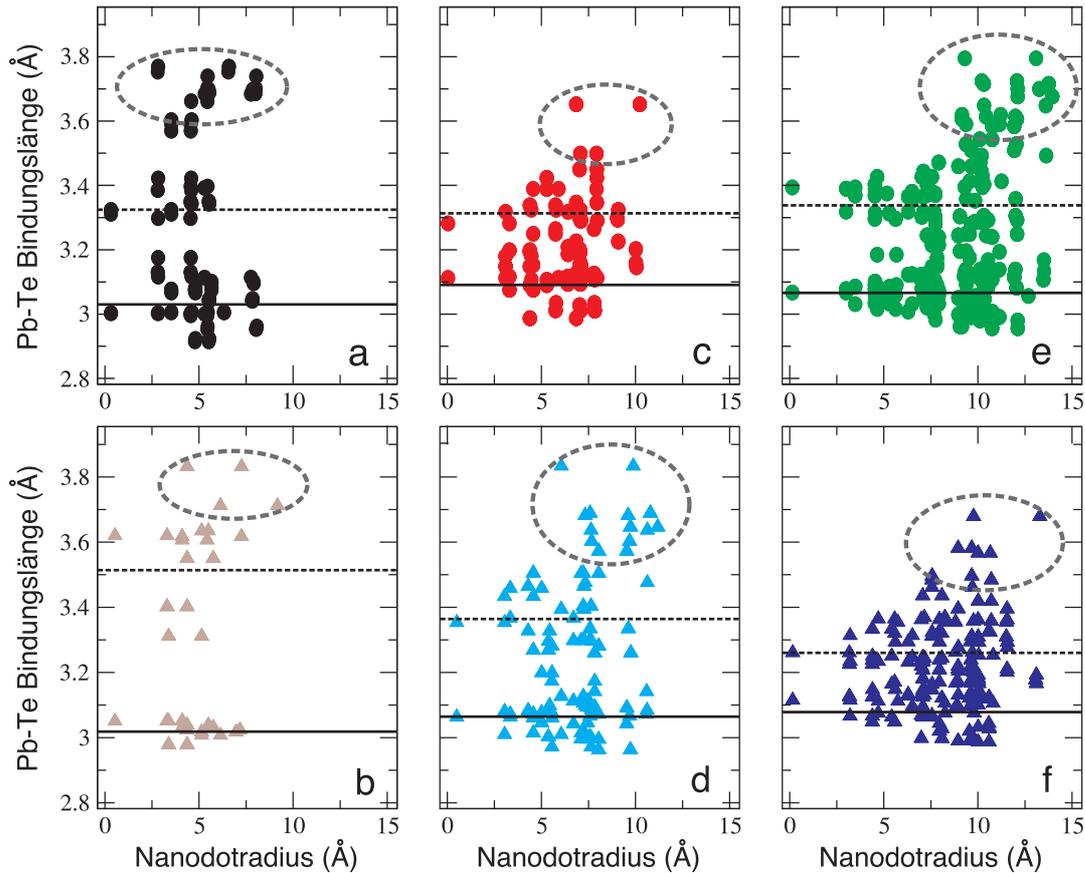


Abbildung 5.12: Pb-Te Bindungslänge für 33a- (a), 33c- (b), 44a- (c), 44c- (d), 55a- (e), and 55c-QDs (f). Die gestrichelten horizontalen Linien repräsentieren die mittleren inter-Bi-Lagen-Bindungslängen $d_{\text{Pb-Te}}^{\text{inter}}$, während die durchgezogenen horizontalen Linien die mittleren intra-Bi-Lagen-Bindungslängen $d_{\text{Pb-Te}}^{\text{intra}}$ repräsentieren. Die vergrößerten Bindungslängen an den $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$, and $(00\bar{1})$ QD-Matrix-Grenzflächen sind durch gestrichelte Ellipsen markiert.

den in Abb. 5.12 anhand durchgezogener und gestrichelter schwarzer Linien angedeutet. Sie weichen um ca. 9% in 33c-, um 6% in 33a-, 44a-, 44c-, 55a- und um 3% in 55c-QDs von der *Bulk* Pb-Te Bindungslänge ab. Folglich lässt sich auch keine Abhängigkeit vom QD-Durchmesser, wie es sie bei den freistehenden QDs gab, beobachten. Andererseits ist die Herausbildung der Bi-Lagen, wie in Kapitel 5.3.2 gezeigt wird, das Resultat eines grenzflächeninduzierten elektrischen Feldes \mathcal{E}^{ind} entlang der [111] Richtung. Deshalb erwarten wir, dass $d_{\text{Pb-Te}}^{\text{inter}}$ und $d_{\text{Pb-Te}}^{\text{intra}}$ im Grenzfall $D_{\text{NC}} \rightarrow \infty$ gegen die *Bulk*-Bindungslänge $d_{\text{Pb-Te}}^{\text{bulk}}$ konvergieren. Eine solche Tendenz lässt sich tatsächlich für die QDs mit einem Pb-Atom im Zentrum ausmachen. Für QDs mit zentralem Te-Atom dagegen sind die betrachteten QD-Durchmesser zu klein, um diese Tendenz beobachten zu können.

Der zweite in Abb. 5.12 sichtbare Effekt resultiert aus den Verschiebungen der Atome an den QD-Matrix-Grenzflächen und wird als *Rumpling*-Effekt bezeichnet. Wie in Kap. 4.1.1.2 für flache Cd-terminierte PbTe/CdTe(100)-Grenzflächen gezeigt wurde, beobachtet man eine inwärts gerichtete Verschiebung der Pb-Atome in der Größenordnung von 0.4 \AA . Dies führt zu einer Vergrößerung der Pb-Te Bindungslängen und befindet sich in exzellenter Übereinstimmung mit den um $0.4\text{-}0.5 \text{ \AA}$ vergrößerten Pb-Te Bindungslängen an den $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$, und $(00\bar{1})$ QD-Matrix-

Grenzflächenfacetten. In Abb. 5.12 haben wir diese mit gestrichelte Ellipsen markiert. Im Gegensatz dazu treten an den (100), (010), und (001) QD-Matrix-Grenzflächenfacetten sehr viel geringere Gitterverzerrungen auf, was ebenfalls sehr gut mit den Resultaten für flache Te-terminierte PbTe/CdTe(100)-Grenzflächen aus Kap. 4.1.1.2 übereinstimmt. Die laterale Verschiebung parallel zu den PbTe/CdTe(110)-Grenzflächen, die in Kap. 4.1.1.1 diskutiert wurde, tritt hier aus Symmetriegründen nicht auf. Die Kombination der einzelnen QD-Matrix-Facetten zu einer gesamten QD-Matrix-Grenzfläche lässt eine solche Verschiebung der Materialien gegeneinander nicht zu.

Zusammenfassend kann man also ein dreigeteiltes Verhalten der Pb-Te Bindungslängen in *rs*-NCs beobachten, das mehr oder weniger unabhängig vom Abstand zum NC-Zentrum ist. Zwei Effekte, die *Intra*- und die *Inter*-Bi-Lagen-Abstände $d_{\text{Pb-Te}}^{\text{intra}}$ und $d_{\text{Pb-Te}}^{\text{inter}}$, resultieren aus elektrostatischen Kräften, die unterschiedlich auf die anionischen und kationischen {111} Ebenen einwirken. Der Grund für das Auftreten solcher Kräfte wird im Kapitel 5.3.2 noch ausführlich diskutiert werden. Der dritte Effekt (Grenzflächen-*Rumpling*), bei dem die größten Pb-Te Bindungslängen an den Cd-terminierten {100} Grenzflächen auftreten, ist das Resultat von atomaren Verschiebungen, die schon an planaren Grenzflächen beobachtet wurden. Experimentell werden die Hauptaspekte der theoretischen Vorhersagen sowohl an planaren als auch an QD-Matrix-Grenzflächen bestätigt [99].

5.3.1.2 Stabilität der Nanokristallite

Wie bereits erwähnt wurde, stellt die mittels Wulff-Konstruktion berechnete ECS der eingebetteten QDs nur eine makroskopische Näherung dar, die darüber hinaus noch relativ sensitiv auf Variationen der Grenzflächenenergien reagiert. Um genauere Aussagen über die Stabilität verschiedener QD-Formen treffen zu können, berechnen wir deshalb gemäß Gleichung (2.32) die Bildungsenergie γ^{Form} pro QD-Oberfläche A_{QD} dieser Objekte:

$$\gamma^{\text{Form}} = E^{\text{Form}} / A_{\text{QD}} = \frac{1}{A_{\text{QD}}} \left[E^{\text{tot}}[\text{PbTe}/\text{CdTe}] - N_{\text{PbTe}}^{\text{QD}} \mu_{\text{PbTe}}^{\text{bulk}} - N_{\text{CdTe}}^{\text{Matrix}} \mu_{\text{CdTe}}^{\text{bulk}} - N_{\text{Pb}}^* \mu_{\text{Pb}} - N_{\text{Cd}}^* \mu_{\text{Cd}} \right]. \quad (5.7)$$

Dabei bezeichnen $N_{\text{PbTe}}^{\text{QD}}$ und $N_{\text{CdTe}}^{\text{Matrix}}$ die Anzahl der jeweiligen PbTe- und CdTe-Paare im Quantenpunkt- bzw. Matrixbereich. Da jedoch keiner der beiden Bereiche für sich gesehen ein stöchiometrisches Verhältnisse aufweist, ergibt sich jeweils ein Überschuss an Blei $N_{\text{Pb}}^* = N_{\text{Pb}} - N_{\text{PbTe}}^{\text{QD}}$ und Cadmium $N_{\text{Cd}}^* = N_{\text{Cd}} - N_{\text{CdTe}}^{\text{Matrix}}$ Atomen. Dabei haben wir für die Gesamtzahl der Pb- bzw. Cd-Atome pro Superzelle die Bezeichnung N_{Pb} bzw. N_{Cd} eingeführt. Berücksichtigt man des Weiteren, dass die Superzelle als Ganzes sehr wohl ein stöchiometrisches Verhältnis von Anionen und Kationen besitzt, gilt zusätzlich die Beziehung $N_{\text{Pb}}^* = -N_{\text{Cd}}^*$. Die experimentelle Präparation der zu modellierenden NCs startet von relativ dicken CdTe- und PbTe-Lagen mit [001] Orientierung [11]. Diese Lagen bilden das Reservoir aus dem das QD-Matrix-System während eines kurzen Ausheilvorganges (*rapid thermal annealing* - RTA) entsteht. Wir nehmen deshalb an, dass sich die resultierenden PbTe-NCs im thermischen Gleichgewicht mit der sie umgebenden Matrix

Tabelle 5.3: QD-Formationsenergie γ^{Form} (5.8) für unterschiedliche NC-Formen. Um numerische Fehler, die aus unterschiedlichen Superzellgrößen resultieren können, zu minimieren, haben wir alle Werte auf die Formationsenergie eines "oct(1)" QDs mit zentralem Te-Atom der jeweiligen Superzellgröße normiert.

Zentralatom	cube	oct(1)	oct(2)	sphere
Te	1.91	1.00	1.26	1.30
Pb	2.07	1.36	0.86	-

befinden. Mit der Gleichung (2.34) ergibt sich somit für die QD-Formationsenergie pro Grenzflächenelement (5.7)

$$\gamma^{\text{Form}} = \frac{1}{A_{\text{QD}}} \left[E^{\text{tot}}[\text{PbTe}/\text{CdTe}] - N_{\text{Pb}} \mu_{\text{PbTe}}^{\text{bulk}} - N_{\text{Cd}} \mu_{\text{CdTe}}^{\text{bulk}} \right]. \quad (5.8)$$

In Tab. 5.3 haben wir die Werte der QD-Formationsenergie verschiedener NC-Formen zusammengefasst. Die Bezeichnungen "cube", "oct(1)", "oct(2)" und "sphere" entsprechen dabei der Notation aus Kapitel 3.4 (vgl. Tab. 3.5). Die Stabilität der einzelnen QD-Matrix-Systeme hängt offensichtlich stark von der Grenzflächenform und dem zentralen QD-Atom ab. Strukturen mit Grenzflächen, bei denen gleichzeitig {100}, {110}, und {111} Facetten auftreten, bilden die stabilsten QD-Matrix-Systeme. Sowohl die würfelförmigen QDs mit {100} Facetten als auch die QDs mit Kugelform werden energetisch weniger favorisiert. Welches Größenverhältnis der Grenzflächenfacetten energetisch bevorzugt wird, hängt von der chemischen Natur des zentralen Atoms ab. Im Fall eines Anions im QD-Zentrum besitzt die stabilste Struktur ein Größenverhältnis der {100}, {110} und {111} Facetten von $1 : \sqrt{2} : \frac{1}{3}$, während bei einem Kation im QD-Zentrum Strukturen mit einem $1 : 2\sqrt{2} : \frac{4}{3}$ Verhältnis bevorzugt werden. Die starke Abhängigkeit der NC-Stabilität von der Art des Zentralatoms ist das Resultat unterschiedlicher atomarer Verschiebungen an den QD-Matrix-Grenzflächen. Wie in Abb. 5.12 zu sehen ist, treten in 44c- und 55a-QDs deutlich stärkere Abweichungen von der idealen Pb-Te Bindungslänge als in den 44a- und 55c-QDs auf. Diese Gitterverzerrungen führen natürlich zu einem Anstieg der Formationsenergie und somit zu einer reduzierten Stabilität der 44c- und 55a-QDs.

5.3.2 Induzierte elektrische Felder

Entsprechend des verwendeten Konstruktionsprinzips (vgl. Kap. 3.4.2) weisen die QD-Matrix-Grenzflächenfacetten verschiedene Polaritäten auf. Man erwartet deshalb ein zusätzliches elektrisches Feld, welches von den Grenzflächenladungen der polaren {111} und {100} Grenzflächenfacetten erzeugt wird (siehe Abb. 3.8b). Um diesen Effekt zu visualisieren, haben wir das elektrostatische Potential, das auf die KS-Elektronen wirkt, aus Beiträgen des Hartree-Potentials und dem lokalen Anteil der Elektron-Ion-Wechselwirkung berechnet (vgl. Kap. 2.1). Allerdings sind wir hauptsächlich an den makro- oder mesoskopischen Anteilen, d.h. an Variationen auf Längenskalen der Ordnung der QD-Größe, interessiert, da diese Variationen des elektrostatischen Potentials

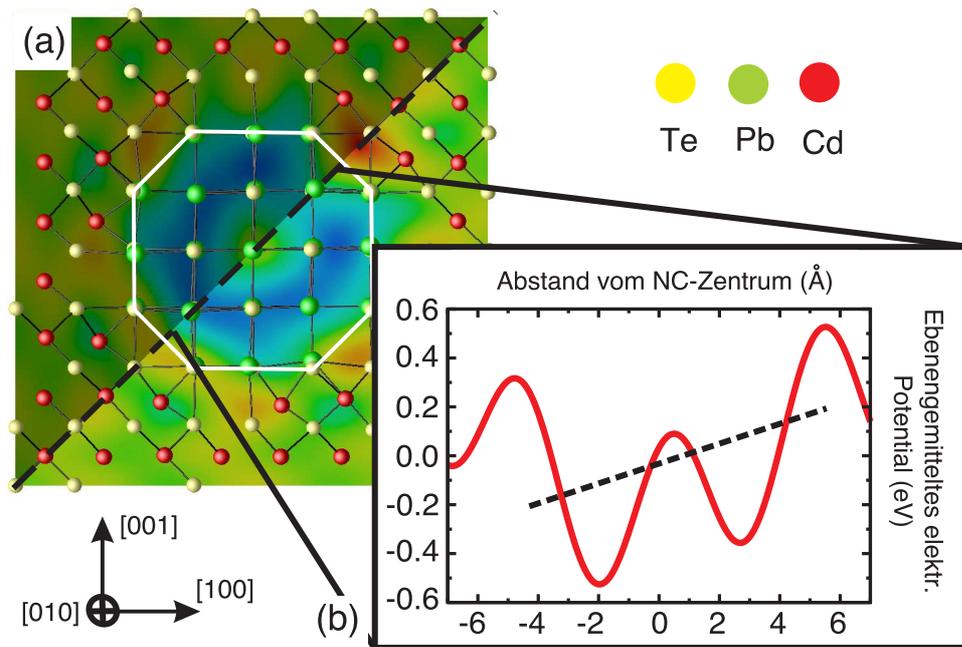


Abbildung 5.13: (a) Fourier-gefiltertes elektrostatisches Potential eines 44a-QDs innerhalb der $(\bar{1}10)$ und $(0\bar{1}1)$ Ebenen. Blaue Farben entsprechen negativen und rote Farben positiven Werten. Die atomaren Positionen innerhalb des PbTe-QDs (angedeutet durch eine weiße Linie) und in der CdTe-Matrix werden durch rote (Cd), gelbe (Te) und grüne (Pb) Kugeln dargestellt. (b) Die rote Linie illustriert, das Ebenenmittels des Fourier-gefilterten elektrostatischen Potentials entlang der $[111]$ Richtung. Der durchschnittliche Anstieg des elektrostatischen Potentials innerhalb der QD-Region wird durch eine schwarze gestrichelte Linie angedeutet.

das Resultat der QD-Matrix-Grenzflächenladung sind. Variationen, die sich aus der Verteilung der Elektronen um individuelle Atome herum (z.B. die d -Elektronen der Kationen) oder aus der Umverteilung der Elektronen aufgrund der chemischen Bindung benachbarter Atome ergeben, spielen bei der Generierung der grenzflächeninduzierten elektrischen Felder dagegen keine Rolle und sollen deshalb nicht betrachtet werden. Aus diesem Grund führen wir eine räumliche Mittelung mit Hilfe eines Fourier-Filters durch. Dabei werden Variationen auf Längenskalen kleiner als die Pb-Te Bindungslänge (6.41 \AA) abgeschnitten.

In Abb. 5.13(a) wird das Resultat dieser Prozedur für einen 44a-QD dargestellt. Der Unterschied der Potentialtiefe in QD- und Matrix-Region ist deutlich sichtbar. Er besitzt die selbe Größenordnung ($\sim 3 \text{ eV}$) wie der Potentialsprung der an flachen PbTe/CdTe-Grenzflächen (vgl. Kap. 4.1.2.1) beobachtet wurde und verdeutlicht die Einschränkung der Bewegungsfreiheit der KS-Elektronen in der PbTe-QD-Region⁹. Die Darstellung des Potentials in zwei symmetrieäquivalenten $(\bar{1}10)$ und $(0\bar{1}1)$ Ebenen veranschaulicht nochmals die C_{3v} -Symmetrie des QD-Matrix-Systems. Auch das asymmetrische Verhalten entlang der $[111]$ Achse ist deutlich sichtbar. Es ist das Resultat der asymmetrischen Verteilung der Cd- bzw. Te-terminierten Grenzflächen (vgl. Kap. 3.4.2), d.h. der positiven bzw. negativen Grenzflächenladungen. Das elektrostatische Potential des QD-Matrix-Systems weist ein Verhalten auf, dass dem von Schichtsystemen bzw. Supergittern, wo die ato-

⁹Das hier abgebildete Potential hat nichts mit den Elektron- und Loch-*Confinement*-Potentialen der Potentialtopfmolelle zu tun.

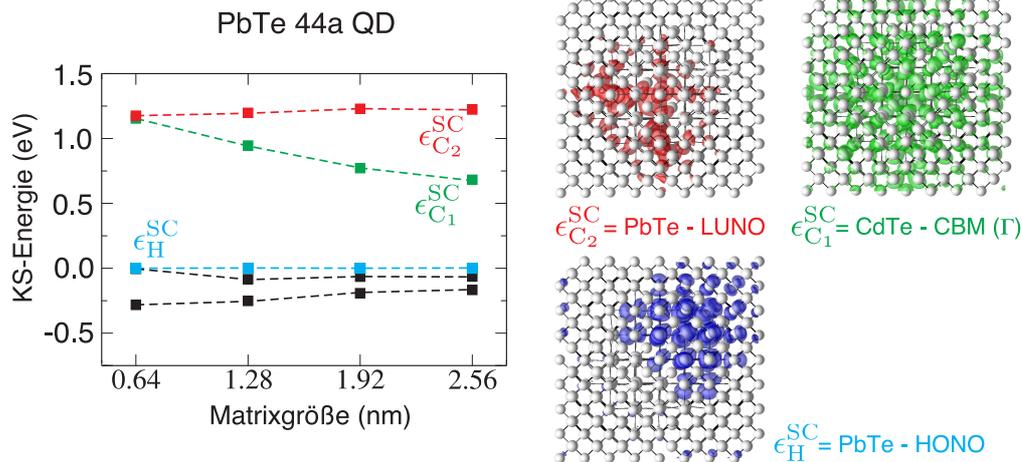


Abbildung 5.14: Einfluss der Matrixgröße auf die elektronischen Zustände (in LDA berechnet) eines 1.28nm-44a-QDs in der Nähe der Bandlücke (linke Seite). Zusätzlich wird auf der rechten Seite deren räumliche Lokalisation mit der Hilfe von Isoflächen angedeutet.

maren Oszillationen des elektrostatischen Potentials von einem makro- oder mesoskopischen Sägezahnpotential überlagert werden, sehr ähnlich ist. Im Gegensatz zu den Sägezahnpotentialen der Supergitter beobachtet man hier jedoch Variationen in allen drei Raumrichtungen [130]. Wie in Abb. 5.13(b) demonstriert wird, kann innerhalb der QD-Region ein nicht verschwindender Anstieg des makroskopischen elektrostatischen Potentials entlang der [111] Richtung beobachtet werden. Dort haben wir das ebenengemittelte Fourier-gefilterte elektrostatische Potential entlang der [111] Symmetrieachse dargestellt. Deutlich lässt sich ein mittlerer Anstieg (schwarze gestrichelte Linie) beobachten, der den langperiodischen QD-Matrix Oszillationen überlagert ist. Dieser lineare Anstieg des makroskopischen elektrostatischen Potentials kann als Resultat eines grenzflächeninduzierten elektrischen Feldes \mathcal{E}^{ind} in [111] Richtung interpretiert werden¹⁰, was dessen Existenz in den betrachteten Systemen beweist.

5.3.3 Elektronische Eigenschaften

Um den Einfluss der Matrix auf die elektronischen Eigenschaften der eingebetteten PbTe-QDs zu untersuchen, haben wir bei einem 1.28 nm großen QD die Größe der ihn umgebenden Matrix variiert. Die Lage ausgewählter elektronischer Zustände der entsprechenden Superzelle in der Nähe der Bandlücke haben wir in Abb. 5.14(a) dargestellt. Dabei haben wir den höchsten besetzten Zustand ϵ_H^{SC} als Energienullpunkt gewählt. Während der zweitniedrigste unbesetzte Zustand $\epsilon_{C_2}^{SC}$ relativ konstant bleibt, reduziert sich die energetische Position des niedrigsten unbesetzten Zustandes $\epsilon_{C_1}^{SC}$ mit wachsender Matrixgröße¹¹. Die Ursache dafür ist in der räumlichen Lokalisation dieser Zustände zu suchen. Wie in Abb. 5.14(b) zu sehen ist, sind die ϵ_H^{SC} - und $\epsilon_{C_2}^{SC}$ -Zustände am PbTe-QD lokalisiert. Sie entsprechen somit den PbTe-QD-HONO- und LUNO-Zuständen. Das

¹⁰Dass das beobachtet makroskopische elektrostatische Potential tatsächlich das Resultat von Grenzflächenladungen ist kann mit Hilfe eines einfachen analytischen Modells gezeigt werden [130].

¹¹d.h. mit wachsendem Abstand der QD-Oberflächen

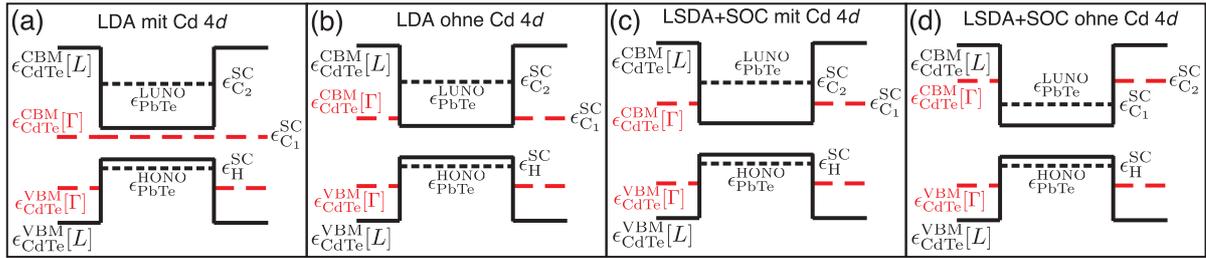


Abbildung 5.15: Potentialtopfmodell und Energieniveauschema der eingebetteten PbTe-QDs berechnet in unterschiedlichen Näherungen.

$\epsilon_{C_1}^{SC}$ -Level dagegen ist im gesamten Matrixbereich vertreten, wodurch dessen energetische Variation bzgl. der Matrixgröße erklärt wird. Das Auftreten eines solchen Matrix-Zustandes im QD-Gap-Bereich kann mit einem einfachen Potentialtopfmodell qualitativ erklärt werden. In Analogie zu den freistehenden QD-Systemen (Abb. 5.7) haben wir in Abb. 5.15 die effektiven Elektronen- und Loch-Confinement-Potentiale eingebetteter QDs dargestellt. Die Tiefe der Potentialtöpfe wird hier allerdings durch die energetische Lage der CBM- und VBM-Niveaus der Matrix bestimmt. Ist man hauptsächlich an der Modellierung optischer Experimente, d.h. an energetischen Übergängen ohne Impulsübertrag, interessiert, hat man bei der Bestimmung der Tiefe der Confinement-Potentiale lokale Band-Offsets zu diskutieren (vgl. Kap. 4.1.2.1). Bei den hier betrachteten PbTe-CdTe-Systemen müssen also die CBM und VBM am L-Punkt verwendet werden. Der $\epsilon_{C_1}^{SC}$ -Zustand entspricht dagegen dem eigentlichen energetisch sehr viel tiefer liegenden globalen CdTe-CBM des Γ -Punktes. Aufgrund der viel zu kleinen Bulk-CdTe-Bandlücke in LDA liegt dieses sogar unterhalb der Bulk-PbTe-Leitungsbandkante (Abb. 5.15a). Die starke Unterschätzung der CdTe-Bandlücke ist das Resultat einer *pd*-Abstoßung der zu flach liegenden Cd4*d*-Bänder und des VBMs (vgl. Kapitel 3.1). Dieser Effekt kann zumindest teilweise dadurch korrigiert werden, dass man die Cd4*d*-Elektronen den Rumpfelektronen zuschlägt und nicht mehr als Valenzelektronen behandelt. Da ein solches Vorgehen aber zu einer nicht mehr ganz korrekten Beschreibung der Ordnung der Valenzbänder führt, wenden wir dieses nur zu Testzwecken an. So kann zumindest der Einfluss der Potentialtopftiefe auf die Lage der QD-Zustände abgeschätzt werden. In LDA ohne Cd4*d*-Valenzelektronen liegt das CdTe-CBM(Γ) aufgrund der aufgeweiteten CdTe-Bandlücke oberhalb der Bulk-PbTe-Leitungsbandkante. Wegen des starken Confinement-Effekts, der die QD-Zustände zu höheren Energien verschiebt, liegt es aber immer noch unterhalb des QD-PbTe-HONO Levels, wie in Abb. 5.16 ersichtlich wird. Dort haben wir die mittlere Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $|\bar{\varphi}_n(\mathbf{r})|^2$ der ϵ_H^{SC} -, $\epsilon_{C_1}^{SC}$ - und $\epsilon_{C_2}^{SC}$ -Zustände in Abhängigkeit des Abstandes vom NC-Zentrum entlang der [111] Richtung dargestellt. In LDA und LSDA+SOC mit Cd4*d*- und in LDA ohne Cd4*d*-Valenzelektronen ist das $\epsilon_{C_1}^{SC}$ -Niveau stets in der gesamten Superzelle verteilt und entspricht somit dem CdTe-CBM(Γ). Erst bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung und der Behandlung der Cd4*d*-Elektronen als Rumpfelektronen liegt das QD-PbTe-LUNO unterhalb des CdTe-CBM(Γ). Dies äußert sich in der Lokalisation des $\epsilon_{C_1}^{SC}$ -Niveaus am PbTe-QD (vgl. auch Abb. 5.15d). Die letztere Situation entspricht dabei am ehesten den experimentellen Befunden.

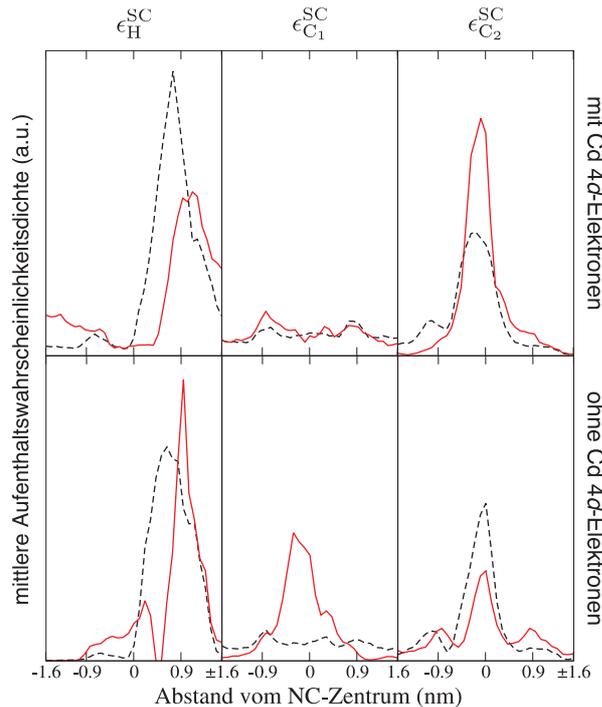


Abbildung 5.16: Mittlere Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $|\bar{\varphi}_n(\mathbf{r})|^2$ der $\epsilon_{\text{H}}^{\text{SC}}$ -, $\epsilon_{\text{C}_1}^{\text{SC}}$ - und $\epsilon_{\text{C}_2}^{\text{SC}}$ -Zustände eines 44a-QDs in Abhängigkeit des Abstandes vom NC-Zentrum entlang der [111] Richtung. Die Mittelung findet dabei innerhalb einer Kugel mit einem Radius von 2.5 Å statt. Deren Zentrum (von dem aus der Abstand zum NC-Zentrum gemessen wird) wird entlang der [111] Symmetrieachse durch die Superzelle verschoben. Mit roten Linien werden die Ergebnisse der LSDA+SOC-Rechnungen und mit gestrichelten schwarzen Linien die Resultate der LDA-Rechnungen dargestellt.

In Abb. 5.17 haben wir zusätzlich den Einfluss der Cd4d-Elektronen auf das PbTe-QD-Gap untersucht. Unabhängig von der QD-Größe und der Behandlung der Spin-Bahn-Kopplung ergibt sich in allen betrachteten QD-Systemen eine Aufweitung der Bandlücke bei der Vernachlässigung der Cd4d-Elektronen. Dies liegt insbesondere an der größeren *Bulk*-CdTe-Bandlücke (vgl. Kap. 3.1), die wiederum zu tieferen *Confinement*-Potentialen der Elektronen und Löcher und damit zu größeren *Confinement*-Energien führt. Vergleicht man also unsere KS-Bandlücken mit experimentellen Daten sollte man neben der prinzipiellen Unterschätzung der Bandlücken (aufgrund des KS-Formalismus) auch zu kleine *Confinement*-Energien (aufgrund zu flacher Potentialtöpfe) erwarten. In der Praxis erweist sich allerdings die Abschätzung der *Confinement*-Energie eingebetteter QDs aus den KS-Eigenwerten als schwierig, da überraschenderweise keine einheitliche Abnahme der Bandlücke mit wachsendem QD-Durchmesser beobachtet wird. In den 55a-QDs ($D = 1.92$ nm) verschwindet das *Gap* fast vollständig. In den 44a-QDs ($D = 1.28$ nm) dagegen beobachten wir in LDA eine vergrößerte Bandlücke im Vergleich zu den kleineren 33a-QDs ($D = 0.64$ nm). Um dieses nicht-monotone Verhalten genauer zu untersuchen, haben wir in Abb. 5.18 die energetische Lage der KS-Eigenwerte verschieden großer PbTe-QDs mit unterschiedlichem Zentralatom anhand eines Energieniveauschemas dargestellt. Einige Zustände, die hauptsächlich an der Grenzfläche zwischen QD und Matrix lokalisiert sind, haben wir durch blaue ge-

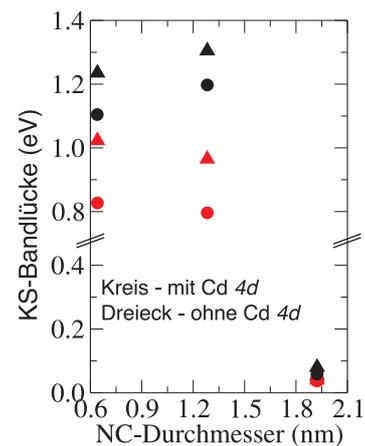


Abbildung 5.17: Einfluss der Cd4d-Elektronen auf die KS-Bandlücke eingebetteter PbTe-QDs in LDA (schwarz) und LSDA+SOC (rot).

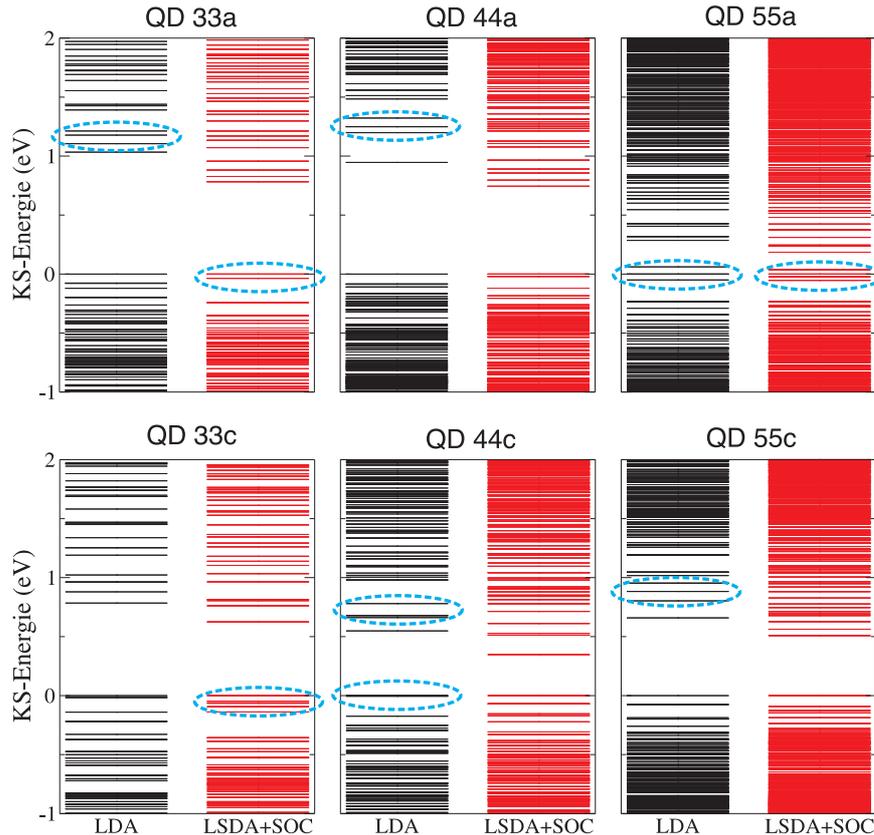


Abbildung 5.18: KS-Eigenwerte verschieden großer eingebetteten PbTe-QDs mit unterschiedlichem Zentralatom in LDA (schwarz) und LSDA+SOC (rot). Vermutliche Grenzflächenzustände sind durch blau gestrichelte Ellipsen markiert.

gestrichelte Ellipsen markiert. Somit wird klar, dass die nahezu verschwindende Bandlücke im 55a-QD-System ein Resultat von elektronischen Grenzflächenzuständen ist. Welchen Grenzflächenfacetten, Kanten oder Ecken diese Zustände zugeordnet werden müssen, lässt sich jedoch nicht feststellen. Auch in anderen QD-Matrix-Systemen treten ähnliche grenzflächenartige Zustände auf. Es lässt sich jedoch kein einheitliches Verhalten dieser Zustände bzgl. ihrer energetischen Lage ausmachen. Dies erklärt auch das nicht-monotone Verhalten in Abb. 5.17.

Auf der anderen Seite bewirken die grenzflächeninduzierten elektrischen Felder \mathcal{E}^{ind} (Kap. 5.3.2), wie im nächsten Kapitel gezeigt wird, eine räumliche Verschiebung der *gap*-nahen QD-Zustände an die QD-Oberfläche. Somit lässt sich nicht mit Sicherheit sagen welche Zustände wirkliche Grenzflächenzustände sind und welche Zustände verschobenen QD-Zuständen entsprechen. Es ist deshalb schwierig Aussagen über die genaue (atomare) Herkunft dieser Grenzflächenzustände zu machen.

5.3.4 Lokalisation der Elektron- und Lochzustände: *Quantum-Confined-Stark-Effekt* (QCSE)

Betrachtet man die Zustände in Abb. 5.16 etwas genauer, stellt man fest, dass im Gegensatz zu den freistehenden QDs die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten der

QD-PbTe-HONO tendenziell in positive und die der QD-PbTe-LUNO tendenziell in negative [111] Richtung gegenüber dem NC-Zentrum verschoben sind. Dies ist eine Konsequenz des induzierten elektrischen Feldes \mathcal{E}^{ind} und damit der asymmetrischen Verteilung der positiven und negativen Grenzflächenladungen (vgl. Kap. 5.3.2).

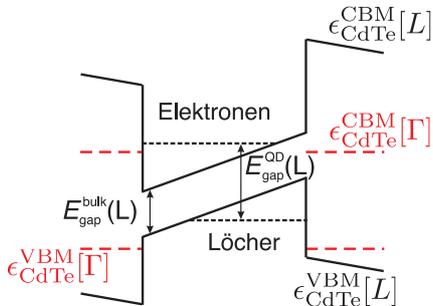


Abbildung 5.19: Einfluss elektrischer Felder auf die Lokalisation von QD-HONO- und QD-LUNO-Zuständen in einem einfachen Potentialtopfmodell.

Wie in Abb. 5.19 anhand eines Potentialtopfmodells veranschaulicht wird, verformen sich durch die Wirkung eines elektrischen Feldes die ursprünglichen Potentialtöpfe zu Dreieckspotentialen überlagert vom Potentialsprung an den QD-Matrix-Grenzflächen. Dies führt zu einer Energieabsenkung der tiefsten elektronischen Zustände, so dass es zu einer Rotverschiebung der QD-HONO-LUNO-Übergangsenergien kommt. Die Ausdehnung der zugehörigen Wellenfunktionen wird auf Teilbereiche der QDs eingeschränkt. Die HONO- und LUNO-Zustände lokalisieren somit an jeweils gegenüberliegenden Seiten der NCs. In der Literatur wird ein solches Verhalten als *Quantum-Confined-Stark Effekt* (QCSE) bezeichnet [131].

Besonders deutlich wird der Einfluss auf die Wellenfunktionen in Abb. 5.20, in welcher wir die Isoflächen der HONO(blau)- und LUNO(rot)-Zustände eines 44a-QDs¹² dargestellt haben. Im Teil (a), der eine Projektion auf eine Ebene senkrecht zur [111] Symmetrieachse zeigt, lässt sich deutlich die C_{3v} -Symmetrie des QD-Systems erkennen. Teil (b), in dem eine Projektion auf eine Ebene parallel zur [111] Achse gezeigt wird, veranschaulicht dagegen sehr schön die Lokalisation der HONO- und LUNO-Zustände an jeweils gegenüberliegenden QD-Seiten.

Wie schon in Kap. 5.2.3 diskutiert wurde, ist der Überlapp zweier Wellenfunktionen ein Mass für die Stärke der entsprechenden optischen Übergänge. Demzufolge erwarten wir in den eingebetteten PbTe-QDs als Konsequenz des induzierten QCSEs (d.h. der HONO-LUNO-Separation) für die untersten optische Übergänge nur sehr geringe Oszillatorstärken. Höhere Übergänge sollten aufgrund von Abschirmungseffekten dagegen kaum vom QCSE beeinflusst werden. Eine ausführliche Diskussion der Auswirkungen des QCSEs auf die optischen Eigenschaften wird anhand eines einfachen Effektiv-Massen-Modells im nächsten Kapitel gegeben.

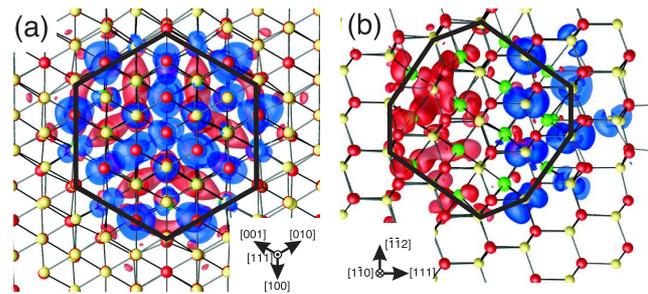


Abbildung 5.20: Räumliche Lokalisation der PbTe-HONO- und LUNO-Zustände eines 44a-QDs (in LSDA+SOC ohne Cd4d Valenzelektronen): (a) in einer Ebenen senkrecht zur [111] Symmetrieachse; (b) in einer Ebenen parallel zur [111] Symmetrieachse.

¹²berechnet in LSDA+SOC ohne Cd4d-Valenzelektronen

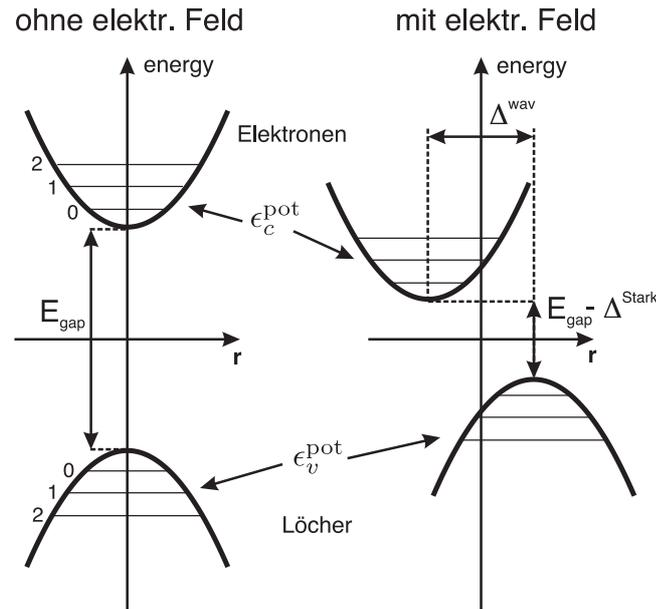


Abbildung 5.21: Schematische Darstellung der im verwendeten Effektiv-Massen-Modell mit parabolischen Potentialtöpfen auftretenden Energieniveaus.

5.3.5 Auswirkungen des induzierten QCSE

Aus zwei Gründen ist es sinnvoll den in selbstkonsistenten *ab-initio* Rechnungen gefundenen QCSE mit einem möglichst einfachen physikalischen Modell zu beschreiben. Erstens trägt ein solches Modell zum tieferen physikalischen Verständnis bei und zweitens kann auf diese Weise eine Extrapolation unserer Resultate auf experimentell beobachtete QD-Größen (ca. 15 - 30 nm) vorgenommen werden, wodurch eine Überprüfung unserer theoretischen Ergebnisse mit Hilfe von experimentellen Daten möglich wird.

5.3.5.1 Parabolisches Potentialtopfmodell

Zur Beschreibung der eingebetteten PbTe-QDs benutzen wir ein in Abb. 5.21 schematisch dargestelltes Effektiv-Massen-Modell mit dreidimensionalen parabolischen Elektron- und Loch-*Confinement*-Potentialen (entspricht einem 3D-harmonischen Oszillator). Im Gegensatz zu sphärischen oder kubischen 3D-Potentialtöpfen hat dieses Modell den entscheidenden Vorteil, dass es sich auch unter Einbeziehung eines homogenen elektrischen Feldes analytisch lösen lässt. So können sowohl die Eigenwerte als auch die resultierenden Überlappintegrale von Elektron- und Lochwellenfunktionen analytisch berechnet werden. Letztere können zur Berechnung der Oszillatorstärken von optischen Übergängen $I_{e \rightarrow h}$ (und damit von ganzen PL-Spektren) verwendet werden. Darüber hinaus ergibt sich für parabolische Potentiale eine Proportionalität der *Confinement-Energie* Δ^{Conf} zum inversen QD-Durchmesser D^{-1} . Ein solches Verhalten entspricht der in kolloidalen PbTe-QDs beobachteten $D^{-\beta}$ -Abhängigkeit mit $\beta \sim 0.5$, deutlich besser als die D^{-2} -Proportionalität der kubischen bzw. sphärischen Potentialtöpfe (vgl. Kap. 5.2.2). Mit der Parabelkrümmung α und der elektrischen Feldstärke F erhalten wir für jede Teilchensorte einen Modell-

Hamiltonian

$$H = \frac{p^2}{2m^*} + \alpha \mathbf{r}^2 + Fx. \quad (5.9)$$

Dabei bezeichnet m^* entweder die effektive Elektronenmasse m_e^* oder die (negative) effektive Lochmasse m_h^* . Für Löcher ist dabei eine negative Energieskala anzuwenden. Der Einfluss des elektrischen Feldes F beschränkt sich in diesem Modell auf eine einfache Verschiebung des Parabelursprungs, weshalb sich die Eigenwerte der Elektronen und Löcher bezogen auf den jeweiligen Parabelursprung zu

$$\epsilon_{c/v}^{\text{pot}} = \pm \sqrt{\frac{2\alpha\hbar^2}{m_{e/h}^*} \left(\frac{3}{2} + c/v, \right)} \quad (5.10)$$

ergeben. Die Indizes $c, v \in \mathbb{N}^0$ nummerieren in dieser Notation die Elektronen- bzw. Lochzustände¹³ durch.

Auf diese Weise ist eine einfache Beschreibung von zwei grundlegenden, gegenläufigen Effekten möglich. Zum einen kann die Vergrößerung der Bandlücke gegenüber dem *Bulk*-Wert E_{gap} durch die Lokalisation der Elektronen und Löcher im QD, d.h. die *Confinement*-Energie, durch Addition des jeweils untersten Elektronen- bzw. Loch-Zustandes

$$\Delta^{\text{Conf}} = \epsilon_{c=0}^{\text{pot}} - \epsilon_{v=0}^{\text{pot}} = \frac{3\hbar\sqrt{2\alpha}}{2} \frac{\sqrt{m_e^*} + \sqrt{m_h^*}}{\sqrt{m_e^* m_h^*}} \quad (5.11)$$

erhalten werden. Zum anderen ist die Verkleinerung der Bandlücke aufgrund des elektrischen Feldes, der sogenannte *Stark-Shift*, durch die relative Verschiebung der Parabelursprünge von Elektronen und Löchern

$$\Delta^{\text{Stark}} = \frac{F^2}{2\alpha} \quad (5.12)$$

beschreibbar. Des Weiteren führt das elektrische Feld zu einer räumlichen Verlagerung der Parabeln. Dies entspricht einer relativen Verschiebung der Elektronen- und Loch-Wellenfunktionen um

$$\Delta^{\text{wav}} = \frac{F}{\alpha} \quad (5.13)$$

gegeneinander. Da die Oszillatorstärken $I_{e \rightarrow h}$ der entsprechenden optischen Übergänge im Wesentlichen proportional zum Überlapp der Wellenfunktionen sind (vgl. Kapitel 2.4.2)

$$I_{e \rightarrow h} = \frac{|\langle e|p|h \rangle|^2}{(\hbar\omega_{e \rightarrow h})^2} \sim |\langle e|h \rangle|^2, \quad (5.14)$$

führt eine solche Separation von Elektronen und Löchern zu einer Reduktion der Oszillatorstärken. Am stärksten sind davon die energetisch niedrigsten Übergänge betroffen, weil dort das Verhältnis von Δ^{wav} zur Ausdehnung der Wellenfunktionen besonders ungünstig ist. Übergänge zwischen energetisch höher liegenden und damit weniger lokalisierten Zuständen erfahren hin-

¹³Die Bezeichnung der Zustände mit c, v soll deren Äquivalenz zu den leeren Leitungs- und den besetzten Valenzbändern in periodischen Systemen veranschaulichen.

gegen nur eine minimale Reduktion der Oszillatorstärken.

Zusammenfassend können also mit diesem einfachen Modell alle wesentlichen Eigenschaften des QCSEs eingebetteter QDs modelliert werden:

- die Blauverschiebung des PL-Spektrums aufgrund des *Confinements* Δ^{Conf} ,
- die Rotverschiebung des PL-Spektrums aufgrund des *Stark-Shifts* Δ^{Stark} und
- die verschwindenden Oszillatorstärken der untersten optischen Übergänge durch die Separation von Elektron- und Loch-Wellenfunktionen Δ^{wav} .

Der einzige freie Parameter α erlaubt die Herstellung einer Relation zwischen Parabelkrümmung und QD-Größe. Dazu verwenden wir Gleichung (5.13) unter der Annahme, dass die Separation der Elektron- und Loch-Wellenfunktionen Δ^{wav} in etwa dem QD-Durchmesser entspricht. Die Stärke des elektrischen Feldes F_{ref} in einem Referenz-QD des Durchmessers $D_{\text{NC}}^{\text{ref}}$ schätzen wir dabei aus unseren *ab-initio* Rechnungen ab, so dass

$$\alpha_{\text{ref}} = \frac{F_{\text{ref}}}{\Delta_{\text{ref}}^{\text{wav}}} \approx \frac{F_{\text{ref}}}{0.875 \cdot D_{\text{NC}}^{\text{ref}}} \quad (5.15)$$

wird. Da das induzierte elektrische Feld \mathcal{E}^{ind} im QD-Inneren von polaren Grenzflächenfacetten, also von einer Polarisationsgrenzflächenladungsdichte $\rho_{\text{pol}}^{\sigma}$, erzeugt wird, ist dessen Feldstärke F umgekehrt proportional zum QD-Durchmesser (vgl. Kap. 3.3.1). Somit erhalten wir folgende Relation zwischen α , F und dem QD-Durchmesser D_{NC} :

$$\alpha = \frac{F_{\text{ref}} D_{\text{NC}}^{\text{ref}}}{0.875 \cdot D_{\text{NC}}^2} \quad \text{und} \quad F = \frac{F_{\text{ref}} D_{\text{NC}}^{\text{ref}}}{D_{\text{NC}}}. \quad (5.16)$$

Setzt man diese Relationen in die Gleichungen (5.12) und (5.18) ein erhält man einen *Stark-Shift*, der nur noch von der Stärke des internen elektrischen Feldes abhängt

$$\Delta^{\text{Stark}} \approx 0.44 F_{\text{ref}} D_{\text{NC}}^{\text{ref}} = 0.44 F D_{\text{NC}} \quad (5.17)$$

und eine *Confinement Energie*, die umgekehrt proportional zur QD-Größe ist

$$\Delta^{\text{Conf}} \approx \frac{3\hbar}{2D_{\text{NC}}} \sqrt{\frac{F_{\text{ref}} D_{\text{NC}}^{\text{ref}}}{0.44} \frac{\sqrt{m_e^*} + \sqrt{m_h^*}}{\sqrt{m_e^* m_h^*}}}. \quad (5.18)$$

Die verwendeten effektiven PbTe-Elektronen- und Lochmassen, $m_e^* = 0.095m_0$ und $m_h^* = 0.112m_0$ liegen im experimentell beobachteten Wertebereich [11, 71]. Als *ab-initio* Referenzsystem verwenden wir einen 12 Å großen QD, dessen interne elektrische Feldstärke F_{ref} wir auf 0.02 bis 0.04 eV/Å (das entspricht 2 bis 4 MV/cm) abgeschätzt haben. Damit erhält man:

$$\Delta^{\text{Stark}} [\text{meV}] \approx 105 \text{ bis } 211 \quad \text{sowie} \quad \Delta^{\text{Conf}} [\text{eV}] \approx \frac{19 \text{ bis } 27}{D[\text{\AA}]} \quad (5.19)$$

Das bedeutet, dass sich *Confinement*-Energie und *Stark-Shift* gegenseitig nahezu aufheben. Trotzdem wird in experimentellen PL-Messungen eine Blauverschiebung von PbTe-QD-Spektren mit steigender Temperatur beobachtet [132]. Diese lässt sich im Wesentlichen durch die Temperaturabhängigkeit der *Bulk*-PbTe-Bandlücke $E_{\text{gap}}(T)$ erklären. Insbesondere bei hohen Temperaturen beobachtet man jedoch eine kleine zusätzliche Blauverschiebung Δ^{ex} . Diese kann als Konsequenz des QCSEs interpretiert werden. Durch die verschwindenden Oszillatorstärken der untersten optischen Übergänge tragen hauptsächlich höhere optische Übergänge zum PL-Signal bei, was die geringe Blauverschiebung bewirkt. Zur genaueren Verifizierung dieses Effekts werden wir im Folgenden die entsprechenden PL-Spektren und -Intensitäten berechnen.

5.3.5.2 Modellierung der Photolumineszenz

Die Intensität eines PL-Signals ist mit der makroskopischen dielektrischen Funktion (2.44) näherungsweise wie folgt verknüpft [133]

$$I^{\text{PL}} \sim \left[\frac{f_e(1-f_h)}{f_h-f_e} \right] \text{Im}[\epsilon_{\text{M}}]. \quad (5.20)$$

Dabei bezeichnet f_e und f_h jeweils die Elektron- und Loch-Fermifunktion¹⁴. Mit Hilfe von Gleichung (2.44) lässt sich das PL-Spektrum somit näherungsweise durch

$$I^{\text{PL}}(\omega, T) \approx C \sum_{c,v} \left[\frac{f_e(\epsilon_c)[1-f_h(\epsilon_v)]}{[\epsilon_c - \epsilon_v]^2} \frac{|\langle c|v \rangle|^2 \Gamma(T) e^{-T/T_0}}{(\epsilon_c - \epsilon_v - \hbar\omega)^2 + \Gamma(T)^2} \right] \quad (5.21)$$

beschreiben. Dabei haben wir die Feldabhängigkeit der Übergangsmatrixelemente $\langle c|p|v \rangle$ durch die der Überlappintegrale $\langle c|v \rangle$ der Elektron- und Loch-Wellenfunktionen ersetzt.

Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von I^{PL} haben wir eine Verbreiterungsfunktion $\Gamma(T)$ und eine Dämpfungsfunktion e^{-T/T_0} eingeführt. Erstere beinhaltet im Wesentlichen zwei Effekte: die Linienverbreiterung aufgrund der Streuung der akustischen sowie der LO-Phononen (entspricht der Lebensdauer der e-h Paare) und die Linienverbreiterung aufgrund der Größenverteilung der QDs. Details zur Berechnung von $\Gamma(T)$ können dem Anhang A.3 entnommen werden. Die Dämpfungsfunktion e^{-T/T_0} dagegen beschreibt phänomenologisch das Abklingen der PL-Intensität bei hohen Temperaturen durch nichtstrahlende Rekombinations-Prozesse unter Verwendung einer charakteristischen Temperatur T_0 (siehe Anhang A.4). Ein solches Abklingverhalten der PL-Intensität ist explizit für a-Si:H [134] und Chalcogenid-Gläser [135] gefunden worden. Typische kritische Temperaturen für a-Si:H liegen im Bereich von 10 bis 20 K [134], was in etwa den von uns verwendeten 13.3 K entspricht. Die in Gleichung (5.21) auftretenden Überlappintegrale $\langle c|v \rangle$ können mit Hilfe der Eigenfunktionen [136]

$$\Phi_n(\mathbf{r}) = \Phi_{n_1}(x)\Phi_{n_2}(y)\Phi_{n_3}(z), \quad n \in \{c, v\} \quad (5.22)$$

¹⁴Hier: mit effektiven chemischen Potentialen der Elektronen und Löcher, die bei $T = 0$ K sogenannten Quasi-Ferminiveaus entsprechen und die elektrische Neutralität bei optischer Anregung garantieren.

des Hamiltonians (5.9) wie folgt berechnet werden:

$$\langle c|v\rangle = \int d^3\mathbf{r} \Phi_c(\mathbf{r})\Phi_v(\mathbf{r} + \Delta^{\text{wav}}\mathbf{e}_x). \quad (5.23)$$

Da sich die Eigenfunktionen Φ_n von (5.9) durch Hermitesche Polynome H_n der Ordnung n beschreiben lassen

$$\Phi_{n_i}(x_i) = H_{n_i} \left[\left(\frac{2\alpha m_{e/v}^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{4}} x_i \right] \exp \left[- \left(\frac{\alpha m_{e/v}^*}{2\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} x_i^2 \right], \quad (5.24)$$

ist eine analytische Darstellung der Überlappintegrale möglich. Bei der Berechnung von $I^{\text{PL}}(\omega, T)$ berücksichtigen wir des Weiteren die Temperatur- und Verspannungsabhängigkeit der PbTe-Bandlücke

$$E_{\text{gap}}(T) = E_{\text{gap}}^0 + \frac{aT^2}{(T+b)} + \Delta^{\text{Strain}}, \quad (5.25)$$

mit $E_{\text{gap}}^0 = 0.19$ eV [70], $a = 5 \cdot 10^{-4}$ eV/K und $b = 40$ K [137]. Da wir aber eingebettete QDs betrachten, müssen wir zusätzlich den Einfluss einer durch das Matrix Material (CdTe) verursachten Verspannung Δ^{Strain} berücksichtigen. Beide Materialien besitzen deutlich unterschiedliche Temperatureausdehnungskoeffizienten ($\alpha_{\text{PbTe}} = 20 \cdot 10^{-6}$ K $^{-1}$, $\alpha_{\text{CdTe}} = 20 \cdot 4.7^{-6}$ K $^{-1}$ [138]), so dass Δ^{Strain} ebenfalls temperaturabhängig wird. Nehmen wir an, dass das Matrix-Material völlig unverspannt bleibt und dass die PbTe-QDs isotrop verspannt sind, kann die Verschiebung der Valenz- bzw. Leitungsbandkanten $\Delta E^{C,V}$ durch die isotropen Deformationspotentiale $D_{\text{iso}}^V = -16,38$ eV bzw. $D_{\text{iso}}^C = -4.78$ eV *via* $\Delta E^{C,V} = \epsilon D_{\text{iso}}^{C,V}$ beschrieben werden [139, 140]. Mit dem relativen Gitterkonstantenunterschied zwischen PbTe und CdTe [141]

$$\epsilon(T) \approx -2.2 \cdot 10^{-5} T [\text{K}] + 9.4 \cdot 10^{-3} \quad (5.26)$$

erhalten wir schließlich

$$\Delta^{\text{Strain}}(T) = \epsilon(T)(D_{\text{iso}}^C - D_{\text{iso}}^V). \quad (5.27)$$

Für $T = 20$ K bzw. 200 K ergibt sich ein Verspannungsbeitrag von 104 bzw. 58 meV. Das bedeutet, dass die Berücksichtigung von Δ^{Strain} bei tiefen Temperaturen eine im Vergleich zum unverspannten PbTe deutlich vergrößerte Bandlücke liefert. Da der Verspannungsbeitrag bei hohen Temperaturen (> 427 K) verschwindet bzw. negative Werte annimmt, reduziert sich die Temperaturabhängigkeit der PbTe-Bandlücke um etwa die Hälfte. Dies bedeutet, dass Δ^{Strain} nicht vernachlässigt werden kann.

Die Frequenz-, Temperatur- und Feldabhängigkeit des PL-Spektrums ergibt sich aus Gleichung (5.21) näherungsweise zu

$$I^{\text{PL}}(\omega, T) \approx \frac{C}{(\hbar\omega)^2} \sum_{c,v} \left[\frac{f_e(\epsilon_v^{\text{pot}} + \hbar\omega)[1 - f_h(\epsilon_v^{\text{pot}})] |\langle c|v\rangle|^2 \Gamma(T) e^{-T/T_0}}{(\epsilon_c^{\text{pot}} - \epsilon_v^{\text{pot}} + E_{\text{gap}}(T) - \Delta^{\text{Stark}} - \hbar\omega)^2 + \Gamma(T)^2} \right]. \quad (5.28)$$

In Abb. 5.22 werden die Resultate aus Gleichung (5.28) mit experimentellen Daten unserer Kollegen aus Linz [132] verglichen. Beachtet man die Einfachheit des hier verwendeten Modells,

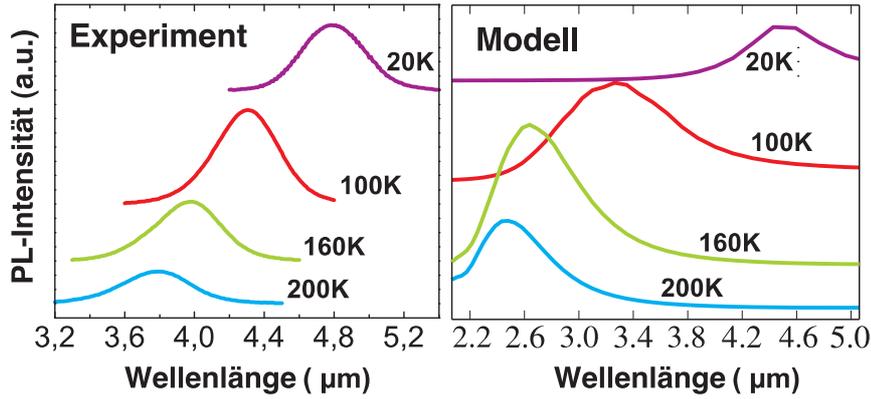


Abbildung 5.22: PL-Spektren eines 22nm-PbTe-QDs eingebettet in CdTe bei verschiedenen Temperaturen (links - experimentelle Daten [132], rechts - theoretische Werte) berechnet mit Gleichung (5.28) und $F = 0.02 \text{ eV/\AA}$, $T_0 = 13.3 \text{ K}$.

stimmen die theoretischen Vorhersagen erstaunlich gut mit den experimentellen Kurven überein.

Insbesondere kann sowohl in den experimentellen als auch in den theoretischen Spektren eine Blauverschiebung mit steigender Temperatur beobachtet werden. Diese resultiert zum einen aus der Temperaturabhängigkeit der PbTe-Bandlücke, zum anderen werden aber bei großen Temperaturen auch höhere Zustände besetzt. Berücksichtigt man jetzt noch, dass aufgrund des QCSEs die PL-Intensitäten für die niedrigsten Übergänge verschwinden, ergibt sich die schon erwähnte zusätzliche Blauverschiebung $\Delta^{\text{ex}}(T)$. Die energetischen Positionen der PL-Peaks ergeben sich somit zu

$$E_{\text{PL}}(T) = E_{\text{gap}}(T) + \Delta^{\text{Conf}} - \Delta^{\text{Stark}} + \Delta^{\text{ex}}(T). \quad (5.29)$$

In Tab. 5.4 sind die einzelnen Energiebeiträge für einen 22 nm großen eingebetteten PbTe-QD für verschiedene Temperaturen aufgelistet. Sowohl in unserem Effektiv-Massen-Modell als auch in den experimentellen Daten beobachten wir einen Anstieg von Δ^{ex} mit steigender Temperatur¹⁵. Dies entspricht genau dem erwarteten Verhalten und stellt somit ein starkes Indiz für das

¹⁵Die theoretisch bestimmten Werte von Δ^{Conf} und Δ^{Stark} entsprechen nicht exakt den experimentellen Werten, deshalb treten bei Abschätzung der experimentellen Δ^{ex} -Werte aus Gleichung (5.29) auch negative Werte auf.

Tabelle 5.4: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der einzelnen Energiebeiträge (Δ^{Stark} , Δ^{Conf} , Δ^{ex} , E_{gap}) zur PL-Peakposition E_{PL} eines 22 nm großen eingebetteten PbTe-QDs. Die Werte in Klammern entsprechen experimentellen Daten. Dabei wurden die Δ^{ex} -Wert mit Hilfe der jeweiligen PL-Peakpositionen und Gleichung (5.29) berechnet.

T [K]	Δ^{Stark} [meV]	Δ^{Conf} [meV]	Δ^{ex} [meV]	E_{gap} [meV]	E_{PL} [meV]
20	105	87	0 (-19)	295	277 (258)
100	105	87	93 (-1)	307	382 (288)
160	105	87	170 (8)	320	472 (310)
200	105	87	193 (15)	329	504 (326)

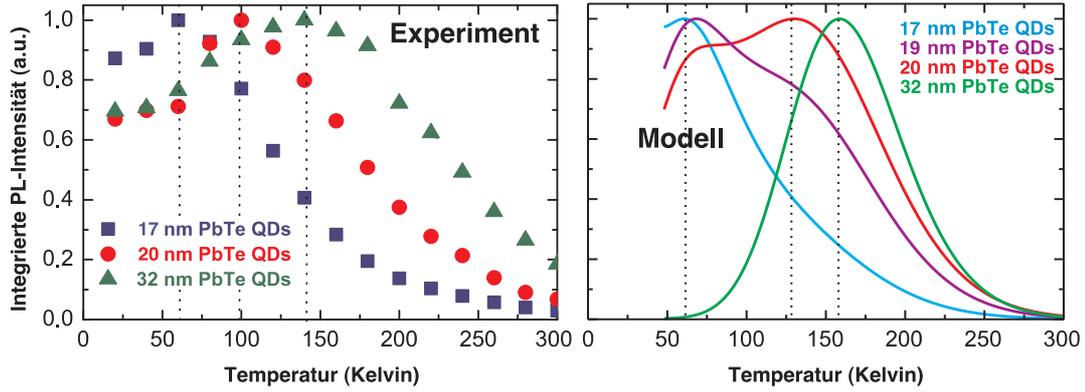


Abbildung 5.23: Integrierte PL-Intensität eingebetteter PbTe-QDs verschiedener Größen (links - experimentelle Daten [132], rechts - theoretische Werte) berechnet mit Gleichung (5.31) und $F = 0.02 \text{ eV/\AA}$, $T_0 = 13.3 \text{ K}$.

tatsächliche Auftreten des QCSEs in den experimentell untersuchten PbTe/CdTe-Systemen dar. Aufgrund der thermischen Besetzung von energetisch höher liegenden Zuständen bei größeren Temperaturen steigt der Anteil der höheren optischen Übergänge am PL-Signal. Dies verursacht die zusätzliche Blauverschiebung Δ^{ex} und deren Zunahme mit steigenden Temperaturen. Zur genaueren Analyse der Temperaturabhängigkeit berechnen wir das integrierte PL-Signal $I_{\text{int}}^{\text{PL}}$ durch Integration über den gesamten Frequenzbereich

$$I_{\text{int}}^{\text{PL}}(T) = \int_0^{\infty} d\omega I^{\text{PL}}(\omega, T) \quad (5.30)$$

$$= \tilde{C} \sum_{c,v} f_e(\epsilon_c^{\text{pot}} + E_{\text{gap}}(T) - \Delta^{\text{Stark}}) [1 - f_h(\epsilon_v^{\text{pot}})] |\langle c|v \rangle|^2 e^{-T/T_0}. \quad (5.31)$$

Die Resultate dieser Integration werden in Abb. 5.23 mit experimentellen Daten verglichen. Auch hier befindet sich das verwendete Potentialtopfmodell in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. So werden die Temperaturen maximaler PL-Intensitäten in etwa richtig vorhergesagt. Des Weiteren wird zumindest für die 17nm- und 20nm-QDs ein sehr ähnlicher Kurvenverlauf beschrieben. Die Schulter der theoretischen (experimentellen) PL-Kurve des 22nm-QDs liegt beispielsweise bei etwa 90 (60) K, während die maximale Intensität bei einer Temperatur von 126 (100) K auftritt. Der Anstieg der integrierten PL-Intensitäten $I_{\text{int}}^{\text{PL}}$ mit wachsendem T resultiert aus dem selben Effekt, der auch für die Temperaturabhängigkeit von Δ^{ex} verantwortlich ist. Mit steigenden Temperaturen werden höhere Zustände partiell besetzt. Da diese aufgrund des QCSE einen größeren Wellenfunktionsüberlapp und damit auch größere Oszillatorstärken als tiefer liegende Zustände besitzen, erreicht das PL-Signal sein Maximum erst bei Temperaturen, die groß genug sind, um die entsprechenden Zustände ausreichend stark zu besetzen. In bestimmten Fällen kommt es dadurch zur Herausbildung von Schultern oder Doppelpeakstrukturen. Erst bei noch höheren Temperaturen überwiegt die Dämpfung durch nichtstrahlende Rekombinationsprozesse (e^{-T/T_0}) und wir beobachten einen Abfall von $I_{\text{int}}^{\text{PL}}$, so dass sich der beobachtete Kurvenverlauf ergibt.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde mittels parameterfreier (*ab-initio*) Pseudopotential-Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie Hetero- und Nanostrukturen ionischer Materialien untersucht. Als prototypisches Modellsystem wurde dabei die Kombination von Steinsalz-PbTe und Zinkblende-CdTe verwendet, da dieses auch von praktischem Interesse ist. Die theoretische Behandlung der Grundzustands- und Anregungseigenschaften stellte jedoch aus mehreren Gründen eine Herausforderung dar: die starke Polarität der chemischen Bindungen, die Beeinflussung letzterer durch flache *d*-Elektronen und die Notwendigkeit zur Berücksichtigung relativistischer Effekte. Hinzu kommen noch die prinzipiellen Probleme bei der numerischen Behandlung von Systemen mit bis zu tausend Rumpfonen und etwa zehntausend Valenzelektronen, welche insbesondere bei der Berechnung elektronischer Anregungseigenschaften nach neuartigen Ansätzen oder Näherungen verlangen. Aber auch die Modellierung der hier untersuchten Grenzflächen zwischen Materialien unterschiedlicher Kristallstruktur und die Konstruktion von eingebetteten oder freistehenden Quantenpunkten mit Grenz- bzw. Oberflächen unterschiedlicher Orientierungen war mit einigen Schwierigkeiten verbunden. So haben wir die verwendete Superzellenmethode modifiziert. Sie wurde mit der Möglichkeit zur Kompensation etwaiger in Schichtstrukturen auftretender interner elektrischer Felder kombiniert. Bei der Beschreibung struktureller Eigenschaften haben wir die Resultate der Dichtefunktionaltheorie an manchen Stellen mit dem Konzept des großkanonischen thermodynamischen Potentials in Richtung einer *ab-initio* Thermodynamik ausgebaut. Elektronische Eigenschaften wurden im Rahmen der aus den Kohn-Sham-Eigenwerten resultierenden Bandstrukturen diskutiert. Für die Objekte mit dreidimensionalem *Confinement* wurde die Δ SCF-Methode so modifiziert, dass die Berücksichtigung von Vielteilchenwechselwirkungen bei elektronischer Anregung möglich wurde.

Zunächst haben wir uns auf die Beschreibung von PbTe/CdTe-Grenzflächen konzentriert. Zu diesem Zweck haben wir vier verschiedenen Modelle (S-SA, D-SA, N-SA und V-SA) entwickelt. Diese unterscheiden sich bezüglich der Behandlung grenzflächeninduzierter elektrischer Felder, dem Verhältnis von Anionen und Kationen sowie dem Auftreten eventueller Vakuumlagen. Die durchgeführte Strukturoptimierung ergab an Grenzflächen derselben Orientierung und Terminierung für alle vier Modelle im Wesentlichen identische Resultate. Die von uns vorhergesagten Geometrien haben sorgfältige HRXTEM-Untersuchungen ausgelöst und wurden nicht nur qualitativ sondern auch quantitativ von diesen bestätigt. So ergibt sich an den nicht-polaren {110} Grenzflächen ein lateraler Versatz der beiden aneinander grenzenden PbTe- und CdTe-Kristalle. Dieser ist im Wesentlichen das Resultat eines Wechselspiels von kovalenten Grenzflächenbindungen und eher isotropen elektrostatischen Kräften. An den polaren {001} und {111} Grenzflächen beobachtet man dagegen eine starke Abhängigkeit des Grenzflächenabstandes von der chemischen Art der Terminierung des CdTe-Kristalls.

Die Berechnung der Valenz- und Leitungsbanddiskontinuitäten an PbTe/CdTe-Grenzflächen ergab einen Typ-I-Charakter der betrachteten Heterostrukturen. Dieses Ergebnis ist unabhängig vom verwendeten Superzellenmodell und von der Berücksichtigung oder Vernachlässigung der Spin-Bahn-Wechselwirkungen. Außerdem wurde nur eine schwache Abhängigkeit der Banddiskontinuitäten von der Grenzflächenorientierung festgestellt. Diese Größen scheinen also universell für die Materialkombination PbTe/CdTe zu sein.

Die elektronischen Eigenschaften und im Besonderen die Grenzflächenbandstrukturen weisen eine starke Abhängigkeit von der Behandlung der internen elektrischen Felder auf. Wir haben deshalb ausführlich die Vor- und Nachteile der verwendeten Modelle diskutiert. An isolierten Grenzflächen z.B. erwartet man aus elektrostatischen Gründen partiell ionisierte Atome und einen verschwindenden Anstieg des grenzflächeninduzierten elektrostatischen Potentials. Solche Systeme können im Rahmen der nicht-stöchiometrischen oder der Vakuum-Superzellen-Approximation behandelt werden. Periodische Supergitter-Strukturen können dagegen auch mit Hilfe der stöchiometrischen Superzellen-Approximation beschrieben werden. In Systemen in denen aus Symmetriegründen keine elektrischen Felder auftreten können, wie z.B. kolloidalen PbSe-Quantenpunkten, findet dagegen die dipol-korrigierte Superzellen-Approximation ihre Anwendung.

Die wichtigsten in den Bandstrukturen der polaren PbTe/CdTe(100)-Grenzflächen beobachteten Effekte lassen sich mittels eines einfachen ionischen Modells erklären. Die Verschiebung des Fermi-niveaus in die Valenz- bzw. Leitungsbander ist z.B. ein Resultat der nur teilweise geladenen Grenzflächenatome. Starke lokalisierte Grenzflächenzustände im fundamentalen Bandlückenbereich generieren einen metallischen Charakter an isolierten PbTe/CdTe(100)-Grenzflächen. Unsere Untersuchungen zeigen, dass in Abhängigkeit von Geometrie und Stöchiometrie langreichweitige grenzflächeninduzierte elektrostatische Felder einen deutlichen Einfluss auf die lokale elektronische Struktur von Grenzflächen und Heterostrukturen besitzen.

Bei der Berechnung der mittleren Grenzflächenenergien haben wir für isolierte Grenzflächen, d.h. für Grenzflächen zwischen zwei ausgedehnten *Bulk*-Materialien, ein Kompensationspotential eingeführt. Die auf diese Weise erhaltenen Resultate ergeben eine energetische Bevorzugung der PbTe/CdTe(111)-Grenzfläche, während die (100) und (110) Grenzflächen weniger stabil sind. Die Variation der Grenzflächenenergie bezüglich der Orientierung bleibt jedoch gemessen an den Ungenauigkeiten der Rechnungen von 0.04 J/m^2 eher klein. Im Rahmen einer Wulff-Konstruktion wurden diese Grenzflächenenergien zur Berechnung der Gleichgewichtsform eingebetteter PbTe-Quantenpunkte verwendet. Die vorhergesagte rhombo-kubo-oktaedrische Form mit 26 Grenzflächenfacetten stimmt qualitativ mit experimentellen Befunden überein. Die relative Größe der Facetten hängt jedoch sehr sensibel von den genauen Werten der Grenzflächenenergien ab. Stabilitätsuntersuchungen an Schichtsystemene (Supergittern) ergaben, dass PbTe/CdTe(001)-

Schichten mit jeweils unterschiedlich terminierten A- und B-Grenzflächen stabiler sind als gleichartig terminierte Schichten. Im strukturell sehr ähnlichen ErAs/In_{0.5}Ga_{0.5}As-System werden dagegen Schichten mit gleichartiger Terminierung bevorzugt. Beide Resultate werden auch experimentell bestätigt. Als potentielle Ursache dieser Beobachtung haben wir die unterschiedlichen Bindungsionizitäten der beiden Materialsysteme ausgemacht.

Im Fall kolloidaler PbSe-, PbTe- und SnTe-Quantenpunkte konnte eine nahezu ungestörte Steinsalzstruktur festgestellt werden. Unabhängig von der chemischen Natur des Zentralatoms weisen alle untersuchten Systeme sehr ähnliche elektronische Eigenschaften auf. So konnte in allen drei Materialien, im Gegensatz zur üblicherweise in der Literatur verwendeten D^{-2} Proportionalität, eine $D^{-0.5}$ Abhängigkeit der Bandlücke vom Quantenpunktdurchmesser D festgestellt werden.

Auch die in CdTe eingebetteten PbTe-Quantenpunkte weisen hauptsächlich an den Grenzflächen Abweichungen von der idealen Steinsalz-Struktur auf. Diese stimmen im Wesentlichen mit den Grenzflächenverschiebungen an planaren PbTe/CdTe Grenzflächen überein. Von den untersuchten Quantenpunktformen (Kugel, Würfel und Rhombo-Kubo-Oktaeder) mit variierenden Verhältnissen der Grenzflächenfacetten haben sich die rhombo-kubo-oktaedrischen Quantenpunkte als energetisch am stabilsten herausgestellt. Unabhängig von der chemischen Natur des Zentralatoms und trotz des paarweisen Auftretens der Kation- bzw. Anion-terminierten Grenzflächen, ergibt sich eine Dominanz der Kation-terminierten Grenzflächen auf der $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ Halbkugel, während auf der $[111]$ Halbkugel hauptsächlich Anion-terminierte Grenzflächen vorkommen. Dies führt zu einem Symmetriebruch entlang der $[111]$ Achse und der Herausbildung eines elektrischen Feldes verursacht durch die entsprechenden Grenzflächenladungen. Dadurch wird im Quantenpunktinneren die Herausbildung von Bi-Lagen entlang der $[111]$ Richtung bewirkt. Das zugehörige makroskopische elektrostatische Potential weist entlang der $[111]$ Achse ein ähnliches Verhalten wie das in Supergittern beobachtete Sägezahnpotential auf.

Als Konsequenz der Variation des elektrostatischen Potentials innerhalb des Quantenpunktes lässt sich ein *Quantum-Confined-Stark-Effekt* beobachten. Dieser beeinflusst die elektronischen Zustände sowohl hinsichtlich ihrer energetischen Lage als auch bezüglich ihrer räumlichen Lokalisation. So beobachten wir bei den niedrigsten Elektronen- und Lochzuständen eine Separation der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten entlang der $[111]$ Achse. In einem parabolischen Potentialtopfmodell mit Berücksichtigung des elektrischen Feldes haben wir die Photolumineszenzeigenschaften eingebetteter PbTe-Quantenpunkte berechnet und mit experimentellen Daten verglichen. Wir waren in der Lage die experimentell beobachtete, anormale Temperaturabhängigkeit der integrierten Photolumineszenzspektren mit dem Auftreten des *Quantum-Confined-Stark-Effektes* zu erklären.

A Anhang

A.1 Parameter der untersuchten *Bulk*-Materialien

Tabelle A.1: Definition der primitiven Gittervektoren a_i der Bravais-Gitter und Atompositionen τ_i der in dieser Arbeit betrachteten Kristallstrukturen mit Hilfe der üblichen Strukturparameter a, b, c und u .

Kristallparameter und Raumgruppe	primitive Gittervektoren	atomare Positionen in primitiven Gittervektoren
hcp (A_2) $P6_3/mmc$	$a_1 = (\frac{1}{2}a, -\frac{1}{2}\sqrt{3}a, 0)$ $a_2 = (\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}\sqrt{3}a, 0)$ $a_3 = (0, 0, c)$	$\tau_{A_1} = (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4})$ $\tau_{A_2} = (\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4})$
sc (A) $Pm\bar{3}m$	$a_1 = (0, 0, a)$ $a_2 = (0, a, 0)$ $a_3 = (a, 0, 0)$	$\tau_A = (0, 0, 0)$
trigonal (A_2) $R\bar{3}m$	$a_1 = (b, a, a)$ $a_2 = (a, b, a)$ $a_3 = (a, a, b)$	$\tau_{A_1} = (u, u, u)$ $\tau_{A_2} = (-u, -u, -u)$
tetragonal (A) $I4/mmm$	$a_1 = (a, 0, 0)$ $a_2 = (0, a, 0)$ $a_3 = (\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a, \frac{1}{2}c)$	$\tau_A = (0, 0, 0)$
orthorhombic (A_4) $Cmca$	$a_1 = (\frac{1}{2}a, -\frac{1}{2}b, 0)$ $a_2 = (\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}b, 0)$ $a_3 = (0, 0, c)$	$\tau_{A_1} = (-u, u, v)$ $\tau_{A_2} = (u, -u, -v)$ $\tau_{A_3} = (-(\frac{1}{2} + u), (\frac{1}{2} + u), (\frac{1}{2} - v))$ $\tau_{A_4} = (-(\frac{1}{2} - u), (\frac{1}{2} - u), (\frac{1}{2} + v))$
rocksalt (AB) $Fm\bar{3}m$	$a_1 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)a$ $a_2 = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})a$ $a_3 = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})a$	$\tau_A = (0, 0, 0)$ $\tau_B = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
zinc blende (AB) $F\bar{4}3m$	$a_1 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)a$ $a_2 = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})a$ $a_3 = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})a$	$\tau_A = (0, 0, 0)$ $\tau_B = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$
CuAu-I-like (ABC_2) $P\bar{4}m2$	$a_1 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)a$ $a_2 = (-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)a$ $a_3 = (0, 0, \eta)a$	$\tau_A = (0, 0, 0)$ $\tau_B = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ $\tau_{C_1} = (\frac{1}{2}, 0, u)$ $\tau_{C_2} = (0, \frac{1}{2}, (1 - u))$

Tabelle A.2: Berechnete *Bulk*-Eigenschaften der in dieser Arbeit betrachteten Materialien. Dabei bezeichnet B den *Bulkmodulus* in (GPa), B' dessen Ableitung und μ das chemische Potential pro Formelumsatz in (eV).

Material	Kristallparameter					B	B'	μ	Ref.
Er ₂ hcp ^a	$a =$ 3.57 Å 3.559 Å	$c =$ 5.60 Å 5.587 Å				66.4	1.4	-9.12	hier [142]
Cd ₂ hcp	$a =$ 3.00 Å 2.98 Å	$c =$ 5.10 Å 5.62 Å				69.5	6.9	-3.10	hier [143]
Te sc	$a =$ 3.15 Å 3.17 Å					60.6 61.9	3.8	-3.87	hier [144]
As ₂ trigonal ^b	$a =$ 1.13 Å 1.14 Å	$b =$ 3.76 Å 3.80 Å	$u =$ 0.23			59.9	4.0	-10.78	hier [145]
In tetragonal ^a	$a =$ 3.16 Å 3.252 Å	$c =$ 4.81 Å 4.946 Å				42.9	6.5	-3.17	hier [146]
Ga ₄ orthorhombic ^{a,b}	$a =$ 4.435 Å 4.520 Å	$b =$ 7.52 Å 7.663 Å	$c =$ 4.44 Å 4.526 Å	$u =$ 0.34	$v =$ 0.08	67.4	4.3	-14.55	hier [147]
ErAs rocksalt	$a =$ 5.63 Å 5.70 Å 5.70 Å 5.732 Å					95.6 93.7	4.8 4.1	-13.65	hier [148] [149] [150]
PbTe rocksalt	$a =$ 6.39 Å 6.44 Å					48.9 40	4.2 4.5	-8.72	hier [66]
PbSe rocksalt	$a =$ 6.14 Å 6.12 Å					48.9 41-61	3.7	-9.38	hier [66]
SnTe rocksalt	$a =$ 6.25 Å 6.32 Å					48.2	4.2	-8.78	hier [63]

CdTe	$a =$						
zinc blende	6.42 Å			46.6	5.2	-6.33	hier
	6.48 Å			42			[67]
InGaAs ₂	$a =$	$\eta =$	$u =$				
CuAu-I-like ^c	5.82 Å	1	0.23	65.9	4.7	-18.53	hier
	5.869 Å*						[15]

* Parameter von auf InP Substrat aufgewachsenem In_{0.53}Ga_{0.47}As.

^a Fixiertes c/a Verhältnis während der Relaxation.

^b Fixiertes a/b Verhältnis während der Relaxation.

^c Fixiertes η während der Relaxation.

A.2 QD-Superzellen

Tabelle A.3: Anzahl der enthaltenen Atome pro NC-Superzelle. Die Bezeichnung der NC-Systeme kann Tab. 3.5 entnommen werden.

NC	freistehende QDs				eingebettete QDs		
	Anionzahl	Kationzahl	H*-Zahl	H***-Zahl	Te-Zahl	Pb-Zahl	Cd-Zahl
33a	13	14	24	30	108	14	94
33c	14	13	30	24	108	13	95
43a	43	38	78	48	108	38	70
43c	38	43	48	78	108	43	65
44a	43	38	78	48	256	38	218
44c	38	43	48	78	256	43	213
45a	43	38	78	48	500	38	462
45c	38	43	48	78	500	43	457
46a	-	-	-	-	864	38	826
55a	79	92	72	150	500	92	408
55c	92	79	150	72	500	79	421
55sph	-	-	-	-	500	68	432

A.3 Temperaturabhängigkeit der Verbreiterungsfunktion $\Gamma(T)$

Wir verwenden ein Model zur Beschreibung der spektralen Linienverbreiterung $\Gamma(T)$, das den Effekt der Phononenstreuung [151] sowie den Einfluss der Größenverteilung der QDs (Γ_{en}) berücksichtigt

$$\Gamma(T) = \Gamma_{\text{en}} + \Gamma_0(T) + \gamma_{\text{ac}}T + \Gamma_{\text{LO}} \frac{1}{\exp(\hbar\omega_{\text{LO}}/k_B T) - 1}, \quad (\text{A.1})$$

dabei nehmen wir für Γ_{en} einen Wert von 20 meV an, welcher in etwa der experimentell beobachteten Linienbreite bei 20 K entspricht. Die homogene Linienverbreiterung eines einzelnen QDs

$\Gamma_0(T)$ erweist sich ebenfalls als temperaturabhängig [152] und kann zumindest für tiefe Temperaturen und einer ungefähr sphärischen QD-Form folgendermaßen modelliert werden

$$\Gamma_0(T) = \frac{k_B T^2}{2\sqrt{2\pi}\hbar\chi D} \left(\frac{\partial E_{\text{gap}}}{\partial T} \right)^2 = \frac{k_B T^2}{2\sqrt{2\pi}\hbar\chi D} \left(\frac{2aT}{T+b} - \frac{aT^2}{(T+b)^2} \right)^2. \quad (\text{A.2})$$

Die darin enthaltene Wärmeleitfähigkeit χ von PbTe ist für Temperaturen kleiner 300 K näherungsweise durch

$$\chi [\text{W/mK}] = 2.3 \left(\frac{300}{T [\text{K}]} \right)^{0.814} \quad (\text{A.3})$$

gegeben [152, 153]. Die für die Berechnung von $\Gamma(T)$ weiterhin benötigte Kopplungskonstante der akustischen Phonoen γ_{ac} , die LO Phonoenenergie $\hbar\omega_{\text{LO}}$ sowie der Parameter Γ_{LO} können Tab. A.4 entnommen werden.

Tabelle A.4: Zur Berechnung von $\Gamma(T)$ verwendete Materialparameter von PbTe.

$\gamma_{\text{ac}} [\mu\text{eV/K}]$	$\Gamma_{\text{LO}} [\text{meV}]$	$\hbar\omega_{\text{LO}} [\text{meV}]$	$a [\text{meV/K}]$	$b [\text{K}]$	$\Gamma_{\text{en}} [\text{meV}]$
25	25^a	25	0.5	40	20

^a Referenz [154]

A.4 Nichtstrahlende Rekombinationen

Die Temperaturabhängigkeit der PL-Intensität kann wie folgt modelliert werden [134]:

$$I(T) = \frac{I_0 p_r(T)}{p_{\text{nr}}(T) + p_r(T)}, \quad (\text{A.4})$$

dabei entspricht I_0 der PL-Intensität bei $T = 0$ K. Sind die nichtstrahlenden Rekombinationswahrscheinlichkeiten p_{nr} deutlich größer als die der strahlenden Übergänge (p_r), ergibt sich näherungsweise

$$I(T) \approx I_0 \frac{p_r(T)}{p_{\text{nr}}(T)}, \quad (\text{A.5})$$

wobei die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses (p_r/p_{nr}) für viele Materialien und insbesondere für Chalcogenid-Gläser durch

$$\frac{p_r(T)}{p_{\text{nr}}(T)} = e^{-T/T_0} \quad (\text{A.6})$$

beschrieben werden kann [134, 135]. Die Bedingung ($p_r/p_{\text{nr}} \ll 1$) wird zumindest für Temperaturen $T \gg T_0$, d.h. in unserem Fall ($T_0 = 13.3$ K) für Temperaturen größer 50 K, also dem relevanten Temperaturbereich, erfüllt.

Literaturverzeichnis

- [1] R. C. Ashoori, *Nature* **379**, 413 (1996).
- [2] G. Schedelbeck, W. Wegscheider, M. Bichler und G. Abstreiter, *Science* **278**, 1792 (1997).
- [3] Z. Alferov, *Nobel Lecture, Physics 1996-2000*, World Scientific Co. (2002).
- [4] M. Grundmann, J. Christen, N. N. Ledentsov, J. Böhrer, D. Bimberg, S. S. Ruvimov, P. Werner, U. Richter, U. Gösele, J. Heydenreich, V. M. Ustinov, A. Y. Egorov, A. E. Zhukov, P. S. Kop'ev und Z. I. Alferov, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4043 (1995).
- [5] J. Seufert, M. Obert, M. Scheibner, N. A. Gippius, G. Bacher, A. Forchel, T. Passow, K. Leonardi und D. Hommel, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1033 (2001).
- [6] D. Leonard, M. Krishnamurthy, C. M. Reaves, S. P. Denbaars und P. M. Petroff, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 3203 (1993).
- [7] J. M. Moison, F. Houzay, F. Barthe, L. Leprince, E. Andre und O. Vatel, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 196 (1994).
- [8] J. Stangl, V. Holy und G. Bauer, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 725 (2004).
- [9] G. Springholz, V. Holy, M. Pinczolics und G. Bauer, *Science* **282**, 734 (1998).
- [10] M. Simma, T. Fromherz, A. Raab, G. Springholz und G. Bauer, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 201105 (2006).
- [11] W. Heiss, H. Groiss, E. Kaufmann, M. Böberl, G. Springholz, F. Schäffler, K. Koike, H. Harada und M. Yano, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 192109 (2006).
- [12] T. Schwarzl, E. Kaufmann, G. Springholz, K. Koike, T. Hotei, M. Yano und W. Heiss, *Phys. Rev. B* (2008), eingereicht.
- [13] E. Tarnow, *J. Appl. Phys.* **77**, 6317 (1995).
- [14] M. Tanaka, M. Tsuda und T. Nishinaga, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 84 (1996).
- [15] D. O. Klenov, D. C. Driscoll, A. C. Gossard und S. Stemmer, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 111912 (2005).
- [16] H.-C. Weissker, J. Furthmüller und F. Bechstedt, *phys. stat. sol. (b)* **224**, 769 (2001).
- [17] P. Kroll und H. J. Schulte, *phys. stat. sol. (b)* **243**, R47 (2006).
- [18] M. Born und J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927).
- [19] P. Hohenberg und W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [20] W. Kohn und L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [21] U. von Barth und L. Hedin, *J. of Phys. C: Solid State Phys.* **5**, 1629 (1972).
- [22] O. Gunnarsson und B. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **13**, 4274 (1976).
- [23] D. M. Ceperley und B. J. Adler, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [24] J. P. Perdew und A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).

- [25] K. R. Kganyago und P. E. Ngoepe, *Molecular Simulation* **22**, 39 (1999).
- [26] L. J. Sham und W. Kohn, *Phys. Rev.* **145**, 561 (1966).
- [27] G. E. Engel und W. E. Pickett, *Phys. Rev. B* **54**, 8420 (1996).
- [28] J. P. Perdew und M. Levy, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1884 (1983).
- [29] L. J. Sham und M. Schlüter, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1888 (1983).
- [30] R. W. Godby, M. Schlüter und L. J. Sham, *Phys. Rev. B* **37**, 10159 (1988).
- [31] H.-C. Weissker, J. Furthmüller und F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **69**, 115310 (2003).
- [32] L. E. Ramos, H.-C. Weissker, J. Furthmüller und F. Bechstedt, *phys. stat. sol. (b)* **15**, 3053 (2005).
- [33] C. Weissmantel und C. Hamann, *Grundlagen der Festkörperphysik*, vol. 4., Johann Ambrosius Barth, Heidelberg (1995).
- [34] G. Onida, L. Reining und A. Rubio, *Rev. Mod. Phys.* **74**, 601 (2002).
- [35] L. Hedin und S. Lundqvist, *Solid State Physics: Advances in Research and Applications*, vol. 23., Academic Press, New York (1969).
- [36] P. Hahn, *Berechnung von Vielteilchenefekten in den Anregungsspektren von Kristallen, Oberflächen und Molekülen*, Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena (2004).
- [37] C. Roedel, *Spinabhängige GW-Approximation*, Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena (2005).
- [38] M. S. Hybertsen und S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **34**, 5390 (1986).
- [39] B. Holm und U. von Barth, *Phys. Rev. B* **57**, 2108 (1998).
- [40] S. Albrecht, *Optical Absorption Spectra of Semiconductors und Insulators: Ab initio Calculations of Many-Body Effects*, Ph.D. thesis, École Polytechnique, Paris (1999).
- [41] F. Mauri und R. Car, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3166 (1995).
- [42] F. Bechstedt, H.-C. Weissker, L. E. Ramos und J. Furthmüller, *phys. stat. sol. (c)* **1**, 163 (2004).
- [43] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias und J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
- [44] L. D. Landau und E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik V*, Akademie-Verlag (1969).
- [45] N. Chetty und R. Martin, *Phys. Rev. B* **45**, 6074 + 6089 (1992).
- [46] K. Rapcewicz, B. Chen, B. Yakobson und J. Bernholc, *Phys. Rev. B* **57**, 7281 (1998).
- [47] N. Moll, M. Scheffler und E. Pehlke, *Phys. Rev.* **58**, 4566 (1998).
- [48] G. Wulff, *Z. Kristallogr. Mineral.* **34**, 449 (1901).
- [49] C. G. V. de Walle und R. M. Martin, *Phys. Rev. B* **35**, 8154 (1987).
- [50] W. G. Aulbur, L. Jonsson und J. W. Wilkins, *Solid State Physics: Advances in Research and Applications*, vol. 54, chap. Quasiparticle calculations in solids, Academic, San Diego (2000).
- [51] S. Ossicini, C. M. Bertoni, M. Biagini, A. Lugil, G. Roman und O. Bisi, *Thin Solid Films* **297**, 154 (1997).
- [52] M. S. Hybertsen und M. Needels, *Phys. Rev. B* **48**, 4608 (1993).
- [53] S. L. Adler, *Phys. Rev.* **126**, 413 (1962).
- [54] N. Wiser, *Phys. Rev.* **129**, 62 (1963).
- [55] R. Leitsmann, W. Schmidt, P. H. Hahn und F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **71**, 195209 (2005).

- [56] G. Kresse und J. Furthmüller, *Comp. Mat. Sci.* **6**, 15 (1996).
- [57] G. Kresse und J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [58] G. Kresse und D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1998).
- [59] S.-H. Wei und A. Zunger, *Phys. Rev. B* **37**, 8958 (1988).
- [60] A. G. Petukhov, W. R. L. Lambrecht und B. Segall, *Phys. Rev. B* **50**, 7800 (1994).
- [61] H. J. Monkhorst und J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [62] C. R. A. Catlow und A. M. Stoneham, *J. Phys. C* **16**, 4321 (1983).
- [63] D. Schiferl, *Phys. Rev. B* **10**, 3316 (1974).
- [64] M. Schlüter, G. Martinez und M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **11**, 3808 (1975).
- [65] J. P. Walter und M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **4**, 1877 (1971).
- [66] S.-H. Wei und A. Zunger, *Phys. Rev. B* **55**, 13605 (1997).
- [67] M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **32**, 7988 (1985).
- [68] R. Leitsmann, L. E. Ramos und F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **74**, 085309 (2006).
- [69] L. E. Ramos, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. L. P. Castineira, A. L. Rosa, und J. R. Leite, *Phys. Rev. B* **63**, 165210 (2001).
- [70] P. Dziawa, B. Taliashvili, W. Domuchowski, L. Kowalczyk, E. Lusakowska, A. Mycielski, V. Osinniy und T. Story, *phys. stat. sol. (c)* **2**, 1167 (2005).
- [71] G. Martinez, M. Schlüter und M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **11**, 651 (1975).
- [72] T. Grandke, L. Levy und M. Cardona, *Phys. Rev. B* **18**, 2847 (1978).
- [73] E. A. Albanesi, C. M. I. Okoye, C. O. Rodriguez, E. L. P. y Blanca und A. G. Petukhov, *Phys. Rev. B* **61**, 16589 (2000).
- [74] M. Cardona, N. E. Christensen und G. Fasol, *Phys. Rev. B* **38**, 1806 (1988).
- [75] Y. Al-Douri, R. Khenata, Z. Chelahi-Chikr, M. Driz und H. Aourag, *J. Appl. Phys.* **94**, 4502 (2003).
- [76] N. J. Shevchik, J. Tejada, M. Cardona und D. W. Langer, *phys. stat. sol. (b)* **59**, 87 (1973).
- [77] V. I. Anisimov, J. Zaanen und O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
- [78] M. T. Czyzyk und G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **49**, 14211 (1994).
- [79] I. S. Sandalov, O. Hjortstam, B. Johansson und O. Eriksson, *Phys. Rev. B* **51**, 13987 (1995).
- [80] J. O. Dimmock und G. B. Wright, *Phys. Rev.* **135**, A821 (1964).
- [81] E. A. Albanesi, E. L. P. y Blanca und A. G. Petukhov, *Comp. Mat. Sci.* **32**, 85 (2005).
- [82] K. Hummer, A. Grüneis und G. Kresse, *Phys. Rev. B* **75**, 195211 (2007).
- [83] M. Shishkin und G. Kresse, *Phys. Rev. B* **75**, 235102 (2007).
- [84] L. E. Ramos, J. Furthmüller und F. Bechstedt, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 143113 (2005).
- [85] K. Shiraishi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 3455 (1990).
- [86] R. Leitsmann und F. Bechstedt, *High Performance Computing in Science and Engineering '07*, Springer (2008), Kapitel: Ab initio Simulations of PbTe-CdTe Nanostructures.
- [87] L.-W. Wang und J. Li, *Phys. Rev. B* **69**, 153302 (2004).
- [88] S. Gundel, A. Fleszar, W. Faschinger und W. Hanke, *Phys. Rev. B* **59**, 15264 (1999).
- [89] X. Huang, E. Lindgren und J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **71**, 165328 (2005).

- [90] G. Kresse, O. Dulub und U. Diebold, *Phys. Rev. B* **68**, 245409 (2003).
- [91] P. W. Tasker, *J. Phys. C* **12**, 4977 (1979).
- [92] J. Neugebauer und M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **46**, 16067 (1992).
- [93] L. Bengtsson, *Phys. Rev. B* **59**, 12301 (1999).
- [94] F. Bechstedt, *Principles of Surface Physics*, Springer-Verlag, Berlin (2003).
- [95] A. A. Lazarides, C. B. Duke, A. Paton und A. Kahn, *Phys. Rev. B* **52**, 14895 (1995).
- [96] A. Satta und S. de Gironcoli, *Phys. Rev. B* **63**, 033302 (2000).
- [97] H. Groiss, W. Heiss, F. Schäffler, R. Leitsmann, F. Bechstedt, K. Koike, H. Harada und M. Yano, *J. Cryst. Growth* **301-302**, 671 (2007).
- [98] R. Leitsmann, L. E. Ramos, F. Bechstedt, H. Groiss, F. Schäffler, W. Heiss, K. Koike, H. Harada und M. Yano, *New J. Phys.* **8**, 317 (2006).
- [99] H. Groiss, *Transmission Electron Microscopy of Self-organised PbTe/CdTe Nanocrystals*, Diplomarbeit, Johannes-Kepler-Universität Linz (2006).
- [100] A. Baldereschi, S. Baroni und R. Resta, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 734 (1988).
- [101] R. Eppenga, *Phys. Rev. B* **40**, 10402 (1989).
- [102] J. Mccaldin, T. McGill und C. McEad, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 56 (1976).
- [103] M. Tan, P. Laibinis, S. Nguyen, J. Kesselman, C. Stanton und N. Lewis, *Progress in Inorganic Chemistry* **41**, 21 (1994).
- [104] S. Movchan, F. Sizov und V. Tetyorkin, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* **2**, 84 (1999).
- [105] R. L. underson, *Solid State Elec.* **5**, 341 (1962).
- [106] J. W. Haus, H. S. Zhou, I. Honma und H. Komiyama, *Phys. Rev. B* **47**, 1359 (1993).
- [107] A. H. Nethercot, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 1088 (1974).
- [108] T. M. Duc, C. Hsu und J. P. Faurie, *Phys. Rev Lett.* **58**, 1127 (1987).
- [109] G. Nimtz, I. Broser und M. Rosenzweig, *Landolt-Börnstein: Numerical Data und Functional Relationships in Science und Technology*, vol. 17/b, Springer (1982).
- [110] K. S. Cho, D. V. Talapin, W. Gaschler und C. B. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7140 (2005).
- [111] D. O. Klenov, J. M. Zide, J. D. Zimmermann, A. C. Gossard und S. Stemmer, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 241901 (2005).
- [112] L. Vegard, *Z. Phys.* **5**, 17 (1921).
- [113] S.-H. Wei und A. Zunger, *Phys. Rev. B* **39**, 3279 (1989).
- [114] A. A. Mbaye, D. M. Wood und A. Zunger, *Phys. Rev. B* **37**, 3008 (1988).
- [115] D. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3315 (1992).
- [116] E. R. Brown, A. Bacher, D. Driscoll, M. Hanson, C. Kadow und A. C. Gossard, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 077403 (2003).
- [117] W. Heiss, H. Groiss, E. Kaufmann, M. Böberl, G. Springholz, F. Schäffler, K. Koike, H. Harada und M. Yano, *Appl. Phys. Lett* **88**, 192109 (2006).
- [118] M. V. Kovalenko, W. Heiss, E. V. Shevchenko, J.-S. Lee, H. Schwinghammer, A. P. Alivisatos und D. V. Talapin, *J. Am. Chem. Soc* **129**, 11354 (2007).
- [119] T. C. Harman, P. J. Taylor, D. L. Spears und M. P. Walsh, *Journal of Electronic Materials* **29**, L1 (2000).

- [120] M. V. Kovalenko, E. Kaufmann, D. Pachinger, J. Roither, M. Huber, J. Stangl, G. Hesser, F. Schäffler und W. Heiss, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 3516 (2006).
- [121] H. C. Weissker, J. Furthmüller und F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **67**, 245304 (2003).
- [122] L. D. Landau und E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik V*, vol. 8, Akademie-Verlag (1987).
- [123] L. Cademartiri, E. Montanari, G. Calestani, A. Migliori, A. Guagliardi und G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 10337 (2006).
- [124] J. Heitmann, F. Müller, L. Yi, M. Zacharias, D. Kovalev und F. Eichhorn, *Phys. Rev. B* **69**, 195309 (2004).
- [125] H.-C. Weissker, J. Furthmüller und F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **65**, 155328 (2002).
- [126] L. E. Ramos, J. Furthmüller und F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **70**, 033311 (2004).
- [127] M. V. Kovalenko, D. V. Talapin, M. A. Loi, F. Cordella, G. Hesser, M. I. Bodnarchuk und W. Heiss, *Angewandte Chemie Int.* **47**, 3029 (2008).
- [128] J. J. Urban, D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, C. R. Kagan¹ und C. B. Murray, *Nature Mat.* **6**, 115 (2007).
- [129] L. E. Ramos, J. Furthmüller und F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **72**, 045351 (2005).
- [130] R. Leitsmann und F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* (2008), eingereicht.
- [131] Y.-H. Kuo, Y. K. Lee, Y. Ge, S. Ren, J. E. Roth, T. I. Kamins, D. A. B. Miller, und J. S. Harris, *Nature* **437**, 1334 (2005).
- [132] W. Heiss, *private Korrespondenz*, Johannes-Kepler-Universität Linz (2006).
- [133] K. Hannewald, S. Glutsch und F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **62**, 4519 (2000).
- [134] R. W. Collins, M. A. Paesler und W. Paul, *Solid State Comm.* **34**, 833 (1980).
- [135] D. Engemann und R. Fischer, *Amorphous und Liquid Semiconductors*, Taylor und Francis (1974), Kapitel: R. A. Street, T. M. Searle und I. G. Austin.
- [136] U. Scherz, *Quantenmechanik*, Teubner (1999).
- [137] N. M. Ravindra, S. Auluck und V. K. Srivastava, *phys. stat. sol. (a)* **52**, K151 (1979).
- [138] K. Koike, T. Hounden, I. Makabe, F. P. Yan und M. Yano, *J. Cryst. Growth* **257**, 212 (2003).
- [139] M. V. Valeiko, I. I. Zasavitskii, A. V. Matveenکو, B. N. Matsonashvili und Z. A. Rukhadze, *Superlattices Microstruct.* **9**, 195 (1991).
- [140] L. G. Ferreira, *Phys. Rev.* **137**, A1601 (1965).
- [141] K. Koike, H. Harada, T. Itakura, M. Yano, W. Heiss, H. Groiss, E. Kaufmann, G. Hesser und F. Schäffler, *J. Cryst. Growth* **301**, 722 (2007).
- [142] F. H. Spedding, A. H. Daane und K. W. Herrmann, *Acta Crystallogr.* **9**, 559 (1956).
- [143] D. A. Edwards, W. E. Wallace und R. S. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 5256 (1952).
- [144] G. Kresse, J. Furthmüller und J. Hafner, *Phys. Rev. B* **50**, 13181 (1994).
- [145] D. Schiferl und C. S. Barrett, *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 30 (1969).
- [146] N. Ridley, *J. Less-Common Metals* **8**, 354 (1965).
- [147] B. D. Sharma und J. Donohue, *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* **117**, 293 (1962).
- [148] A. G. Petukhov, W. R. L. Lambrecht und B. Segall, *Phys. Rev. B* **53**, 4324 (1996).
- [149] E. Tarnow, *J. Appl. Phys.* **77**, 6317 (1995).

- [150] F. Hullinger, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 4, North-Holland, Amsterdam (1979).
- [151] V. Türk, S. Rodt, O. Stier, R. Heitz, U. W. Pohl, R. Engelhardt und D. Bimberg, *Journal of Luminescence* **87**, 337 (2000).
- [152] M. Arzberger und M. C. Amann, *Phys. Rev. B* **62**, 11029 (2000).
- [153] E. I. Rogacheva und I. M. Krivulkin, *Physics of the Solid State* **43**, 1033 (2001).
- [154] S. Rudin, T. L. Reinecke und B. Segall, *Phys. Rev. B* **42**, 11218 (1990).

Abbildungsverzeichnis

2.1	Superzellenmethode	11
2.2	Valenzband-Offset	15
3.1	Bulk-Bandstrukturen	20
3.2	Einfluss des Austausch-Korrelations-Funktional auf die PbTe-Bandstruktur	21
3.3	Ionisches Oberflächenmodell	24
3.4	Grenzflächenmodellierung	26
3.5	Elektrostatisches Potential	27
3.6	QD-Superzellgröße	30
3.7	QD-Konstruktion	31
3.8	Eingebettete QDs	32
4.1	PbTe/CdTe(110)-Valenzelektronen-Ladungsdichte	35
4.2	PbTe/CdTe(110)-Grenzfläche 1	36
4.3	PbTe/CdTe(110)-Grenzfläche 2	37
4.4	PbTe/CdTe(100)- und PbTe/CdTe(111)-Grenzflächen	39
4.5	PbTe/CdTe(100)-Grenzfläche	40
4.6	PbTe/CdTe(100)- und [PbTe/CdTe(111)-Valenzelektronen-Ladungsdichte	41
4.7	PbTe/CdTe-Banddiskontinuitäten 1	42
4.8	PbTe/CdTe-Banddiskontinuitäten 2	42
4.9	PbTe/CdTe(110)-Grenzflächenbandstruktur	44
4.10	S-SA-Bandstruktur	46
4.11	D-SA-Bandstruktur	48
4.12	Grenzflächenzustände	49
4.13	N-SA-Bandstruktur	50
4.14	V-SA-Bandstruktur	51
4.15	CuAu-I-artige Struktur	52
4.16	ErAs/In _{0,5} Ga _{0,5} As-Schichtmodelle	53
4.17	Phasendiagramm PbTe/CdTe(100)	57
4.18	Phasendiagramm ErAs/In _{0,5} Ga _{0,5} As(100)	58
5.1	Wulff-Konstruktion	60
5.2	Freistehende PbTe-QDs	61
5.3	Pb-Te Bindungslänge freistehender PbTe-QDs	62
5.4	Mittlere Bindungslänge in IV-VI-QDs	63
5.5	LDA-Energieniveaus der PbTe-QDs	64

5.6	Zustandsdichte freistehender QDs	65
5.7	Effektiv-Massen-Modell	66
5.8	KS-Bandlücke der freistehenden QDs	67
5.9	Paar-Anregungsenergien E_{e-h}^{Pair} freistehender QDs	68
5.10	Experimentelle <i>Confinement</i> -Energien	69
5.11	Lokalisation der HONO- und LUNO-Zustände freistehender QDs	70
5.12	Pb-Te Bindungslängen eingebetteter QDs	72
5.13	Elektrisches Potential: 44a-QD	75
5.14	Einfluss der Matrixgröße	76
5.15	Potentialtopfmodell eingebetteter QDs	77
5.16	Mittlere Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte eingebetteter QDs	78
5.17	Einfluss der Cd4d-Elektronen	78
5.18	Energieniveauschema der eingebetteten PbTe-QDs	79
5.19	Einfluss elektrischer Felder	80
5.20	HONO-LUNO-Lokalisation: 44a-QD	80
5.21	Parabolisches Effektiv-Massen-Modell	81
5.22	PL-Spektren	86
5.23	Integrierte PL-Intensität	87

Tabellenverzeichnis

3.1	PbTe-, CdTe- <i>Bulk</i> -Gitterkonstanten	19
3.2	PbTe-, CdTe- <i>Bulk</i> -Bandlücken	20
3.3	Pseudowasserstoff-Passivierung	23
3.4	Grenzflächen-Superzellparameter	28
3.5	NC-Superzellen: Strukturparameter	33
4.1	Strukturparameter PbTe/CdTe(110)-Grenzfläche	36
4.2	Strukturparameter der PbTe/CdTe(100)- und PbTe/CdTe(111)-Grenzflächen	38
4.3	PbT/CdTe-Banddiskontinuitäten	43
4.4	PbTe/CdTe-Grenzflächenenergien	55
5.1	Symmetriecharaktere	64
5.2	<i>Confinement</i> -Energie freistehender QDs: Anpassungsparameter	68
5.3	NC-Stabilität	74
5.4	PL-Peakposition	86
A.1	Strukturparameter	91
A.2	<i>Bulk</i> -Eigenschaften	92
A.3	NC-Superzellen: atomare Eigenschaften	93
A.4	PbTe-Materialparameter	94

Abkürzungen

Zusammenfassung der wichtigsten in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen. Wenn Abkürzungen sich nur schwer ins Deutsche übersetzen lassen, wird von einer solchen abgesehen und nur der Englische Begriff angegeben.

CBM	conduction band minimum	Leitungsbandminimum
CBO	conduction band offset	Leitungsbanddiskontinuität
D-SA	dipole-corrected supercell approximation	dipol-korrigierte Superzellen-Approximation
ECS	equilibrium crystal shape	Gleichgewichtskristallform
GFBZ		Grenzflächenbrillouinzone
GFEZ		Grenzflächenelementarzelle
HONO	highest occupied nanocrystallite orbital	höchstes besetztes Nanokristallitorbital
HRXTEM	high-resolution cross-sectional transmission electron microscopy	hochauflösende Querschnitts-Transmissions-Elektronen-Mikroskopie
KS		Kohn-Sham
LDA	local-density approximation	Lokale-Dichte-Näherung
LSDA	local spin-density approximation	Lokale-Spin-Dichte-Näherung
LUNO	lowest unoccupied nanocrystallite orbital	niedrigstes unbesetztes Nanokristallitorbital
NC	nanocrystallite	Nanokristallit
N-SA	non-stoichiometric supercell approximation	nicht-stöchiometrische Superzellen-Approximation
PL	photoluminescence	Photolumineszenz
QCSE	quantum-confined Stark effect	
QD	quantumdot	Quantenpunkt
<i>rs</i>	rocksalt	Steinsalz
SOC	spin-orbit coupling	Spin-Bahn-Kopplung
SZ	supercell	Superzelle
S-SA	stoichiometric supercell approximation	stöchiometrische Superzellen-Approximation
TEM	transmission electron microscopy	Transmissions-Elektronen-Mikroskopie
VBM	valence band maximum	Valenzbandmaximum
VBO	valence band offset	Valenzbanddiskontinuität
V-SA	vacuum supercell approximation	Vakuum-Superzellen-Approximation
<i>zb</i>	zinc blende	Zinkblende

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen, die mich bei der Durchführung dieser Arbeit unterstützt haben, herzlich bedanken.

Ganz besonderer Dank gebührt dabei meinem Betreuer Prof. Dr. Friedhelm Bechstedt, der mir immer beratend und unterstützend zur Seite stand. Durch zahlreiche gemeinsame Diskussionen hat er mir den nötigen Einblick in physikalische Fragestellungen vermittelt und so maßgeblich das Zustandekommen dieser Arbeit gefördert.

Auch bei meinen Kollegen F. Ortmann, A. Schleife, F. Fuchs und C. Rödel möchte ich mich für die Hilfe und Unterstützung bei der Lösung von teilweise physikalischen und eher praktischen Problemen sowie für das stets gute Arbeitsklima bedanken.

Für interessante Hinweise und Diskussionen sowie die entgegengebrachte Gastfreundschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereichs IR-ON bin ich Prof. Wolfgang Heiss, Prof. Friedrich Schäffler und Heiko Groiss von der Universität Linz zu großem Dank verpflichtet.

Dank gilt auch meiner Familie und insbesondere meiner lieben Frau, die mich in allen Phasen dieser Arbeit stets unterstützt und motiviert hat und so wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht in:

- R. Leitsmann, L.E. Ramos, und F. Bechstedt
"Structural properties of PbTe/CdTe interfaces"
Phys. Rev. B 74 (2006) 085309
- W. Heiss, E. Kaufmann, M. Böberl, T. Schwarzl, G. Springholz, G. Hesser, F. Schäffler, K. Koike, H. Harada, M. Yano, R. Leitsmann, L.E. Ramos, und F. Bechstedt
"Highly luminescent nanocrystal quantum dots fabricated by lattice-type mismatched epitaxy"
Physica E 35 (2006) 241
- R. Leitsmann, L.E. Ramos, F. Bechstedt, H. Groiss, F. Schäffler, W. Heiss, Kazuto Koike, Hisahsi Harada, und Mitsuaki Yano
"Rebonding at coherent interfaces between rocksalt-PbTe/zinc-blende-CdTe"
New J. Phys. 8 (2006) 317
- R. Leitsmann, F. Fuchs, J. Furthmüller, und F. Bechstedt
"Large-Scale ab initio Simulations for embedded Nanodots"
in "High Performance Computing on Vector Systems 2006"
ISBN: 978-3-540-47692-4, Springer (2007)
- W. Heiss, H. Groiss, E. Kaufmann, G. Hesser, M. Böberl, G. Springholz, F. Schäffler, R. Leitsmann, F. Bechstedt, K. Koike, H. Harada, und M. Yano
"Quantum dots with coherent interfaces between rocksalt-PbTe and zinblend-CdTe"
J. Appl. Phys. 101 (2007) 081723
- H. Groiss, W. Heiss, F. Schäffler, R. Leitsmann, F. Bechstedt, K. Koike, H. Harada, und M. Yano
"The Coherent {100} and {110} Interfaces Between Rocksalt-PbTe and Zinblend-CdTe"
J. Crystal Growth 301-302 (2007) 671
- R. Leitsmann und F. Bechstedt
"Electronic-structure calculations for polar lattice-structure-mismatched interfaces PbTe/CdTe(100)"
Phys. Rev. B 76 (2007) 125315
- R. Leitsmann, F. Bechstedt, H. Groiss, F. Schäffler, W. Heiss, K. Koike, H. Harada, und M. Yano
"Structural and electronic properties of PbTe(rocksalt)/CdTe(zinc-blende) interfaces"
Appl. Surf. Sci. 254 (2007) 397
- R. Leitsmann, F. Fuchs, J. Furthmüller, und F. Bechstedt
"Ab initio Simulations of PbTe-CdTe Nanostructures"
in "High Performance Computing in Science and Engineering '07"
ISBN: 978-3-540-74738-3, Springer (2008)
- R. Leitsmann und F. Bechstedt
"Interplay of shape, interface structure and electrostatic fields of ionic nanodots embedded in a polar semiconductor matrix"
eingereicht bei Phys. Rev. B

Teile der vorliegenden Arbeit wurden in Form von mündlichen Vorträgen oder Posterbeiträgen präsentiert:

- Review and Results Workshop 2008 HLRS Stuttgart, Deutschland (eingeladener Vortrag)
"Quantum confined Stark effect in embedded PbTe nanocrystals"
- QD 2008 in Gyeongju, Südkorea
"Internal quantum confined Stark effect in embedded IV-VI Semiconductor Nanodots"
- APS March-Meeting 2008 in New Orleans, USA
"Structural and Electronic Properties of IV-VI Semiconductor Nanodots"
- DPG Frühjahrstagung 2008 in Berlin, Deutschland
"Electronic Properties of PbTe/CdTe (100) interfaces"
- Review and Results Workshop 2007 HLRS Stuttgart, Deutschland (eingeladener Vortrag)
"Ab initio Simulations of PbTe-CdTe Nanostructures"
- Euro-MBE 2007 Sierra Nevada, Spanien (eingeladener Vortrag, präsentiert von Prof. W. Heiss)
"Lattice type mismatched quantum dots with strong emission in the mid-infrared"
- NGS-13 2007 in Guildford, England
"Electronic properties of polar PbTe/CdTe (100) interfaces"
- ICN+T 2007 in Stockholm, Schweden
"Electronic properties of PbTe/CdTe (100) interfaces"
- MRS Fall Meeting 2006 in Boston, USA (präsentiert von Prof. W. Heiss)
"Coherently Embedded Quantum Dots by Heteroepitaxy of Immiscible Semiconductors"
- ICSFS-13 2006 in San Carlos de Bariloche, Argentinien
"Structural and Electronic properties of PbTe(rocksalt)/CdTe(zinc blende) interfaces"
- MBE 2006 in Tokyo, Japan (präsentiert von H. Groiss)
"The coherent 100 and 110 interfaces between rocksalt-PbTe and zinblende-CdTe"
- ICPS 2006 in Wien, Österreich (eingeladener Vortrag, präsentiert von Prof. W. Heiss)
"Quantum dots with coherent interfaces between rocksalt-PbTe and zinblende-CdTe"
- ICPS 2006 in Wien, Österreich
"Interface structure and shape of rs-PbTe quantum dots embedded in zb-CdTe: An ab initio study"
- DPG Frühjahrstagung 2006 in Dresden, Deutschland
"Ab initio calculation of Structural and Electronic Properties of Interfaces between Ionic Compounds: PbTe(rs)/CdTe(zb)"

Lebenslauf:

Zur Person

Name: Roman LEITSMANN
Adresse: Bauersfeldstr. 17, 07745 Jena, Deutschland

Telefon: 0177-8663192
Email: roman@ifto.physik.uni-jena.de

Geburtstag: 02. Juni 1979
Geburtsort: Leipzig
Familienstand: verheiratet, ein Kind

Ausbildung

seit April 2005 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Festkörpertheorie und -optik der Friedrich-Schiller-Universität Jena

März 2006 - Feb. 2009 Projektleiter an den Höchstleistungsrechenzentren Stuttgart und München

März 2005 Physik Diplom, Friedrich-Schiller-Universität Jena
Thema: *Einfluss der Elektron-Loch-Wechselwirkung auf nichtlineare optische Eigenschaften*

Sep. 2002 - April 2003 Auslandssemester an der Dublin City University in Dublin, Irland

Okt. 1999 Beginn des Physikstudiums, Universität Leipzig

1998 - 1999 Grundwehrdienst bei der Bundeswehr

1998 Abitur am Käthe-Kollwitz-Gymnasium Zwickau

Auszeichnungen

2002 Teubner-Buchpreis der Universität Leipzig
(für hervorragendes Vordiplom)

Sprachkenntnisse

Englisch fließend in Wort und Schrift
Russisch Grundkenntnisse

Private Interessen

Freizeitsport, z.B. Volleyball, Fußball
Theater- bzw. Konzertbesuche

Roman Leitsmann