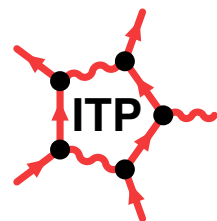

Empirische Tight-Binding-Modellierung geordneter und ungeordneter Halbleiterstrukturen

von
Daniel Mourad



Empirische Tight-Binding-Modellierung geordneter und ungeordneter Halbleiterstrukturen

Vom Fachbereich Physik und Elektrotechnik
der Universität Bremen

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat)
genehmigte Dissertation

von
Dipl.-Phys. Daniel Mourad
aus Duisburg

1. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. G. Czycholl
2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. F. Jahnke

Eingereicht am: 14.10.2010
Tag des Promotionskolloquiums: 30.11.2010

„Like human defects, those of crystals come in a seemingly endless variety,
many dreary and depressing, and a few fascinating.“
–*Ashcroft/Mermin, Solid State Physics*

Abstract

In this thesis, we investigate the electronic and optical properties of pure as well as of substitutionally alloyed II-VI and III-V bulk semiconductors and corresponding semiconductor quantum dots by means of an empirical tight-binding (TB) model. In the case of the alloyed systems of the type A_xB_{1-x} , where A and B are the pure compound semiconductor materials, we study the influence of the disorder by means of several extensions of the TB model with different levels of sophistication. Our methods range from rather simple mean-field approaches (virtual crystal approximation, VCA) over a dynamical mean-field approach (coherent potential approximation, CPA) up to calculations where substitutional disorder is incorporated on a finite ensemble of microscopically distinct configurations.

In the first part of this thesis, we cover the necessary fundamentals in order to properly introduce the TB model of our choice, the effective bond-orbital model (EBOM). In this model, one s - and three p -orbitals per spin direction are localized on the sites of the underlying Bravais lattice. The matrix elements between these orbitals are treated as free parameters in order to reproduce the properties of one conduction and three valence bands per spin direction and can then be used in supercell calculations in order to model mixed bulk materials or pure as well as mixed quantum dots.

Part II of this thesis deals with unalloyed systems. Here, we use the EBOM in combination with configuration interaction calculations for the investigation of the electronic and optical properties of truncated pyramidal GaN quantum dots embedded in AlN with an underlying zincblende structure. Furthermore, we develop a parametrization of the EBOM for materials with a wurtzite structure, which allows for a fit of one conduction and three valence bands per spin direction throughout the whole Brillouin zone of the hexagonal system.

In Part III, we focus on the influence of alloying on the electronic and optical properties. Therefore, we introduce the combination of the EBOM with the VCA, the CPA and the simulation of exact substitutional disorder on finite ensembles and systematically compare the results. We then use the TB model to calculate the nonlinear dependence of the band gap of bulk $Cd_xZn_{1-x}Se$ on the concentration x and draw the comparison to experimental results. As an application to mixed quantum dots, we calculate the optical spectra of alloyed $Cd_xZn_{1-x}Se$ nanocrystals and again compare our results to experimental data from the literature. Special attention is paid to the proper choice of material parameters and the elimination of spurious results. For the $Cd_xZn_{1-x}Se$ bulk system, as well as for the nanocrystals of the same material, the combination of the EBOM with disorder on a finite ensemble yields results in very good agreement with the experiments. We close this work with results for the concentration-dependent band gap of cubic bulk $Ga_xAl_{1-x}N$ as an outlook to future applications.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
I. Grundlagen	5
1. Grundlagen der Festkörpertheorie	7
1.1. Die Zinkblende-Struktur	8
1.2. Elektronische Struktur der Festkörperelektronen	10
1.2.1. Ein-Elektronen-Näherung und Bloch-Theorem	10
1.2.2. Punktgruppensymmetrie der Bandstruktur	12
1.3. Einfluss des Elektronenspins	13
1.3.1. Spin-Bahn-Wechselwirkung	13
1.3.2. Zeitumkehr und das Theorem von Kramers	14
1.3.3. Einfluss der Zeitumkehr auf die Bandstruktur	17
1.4. Bandstruktur direkter Halbleiter mit Zinkblende-Struktur	19
1.4.1. Qualitative Diskussion	19
1.4.2. Effektivmassennäherung	20
1.5. Die Zustandsdichte von Bloch-Elektronen	21
1.6. Resolvente und Ein-Teilchen-Greenfunktion	22
2. Niederdimensionale Strukturen	25
2.1. Klassifizierung niederdimensionaler Halbleiterstrukturen	25
2.2. Quasifreie Zustandsdichten in drei bis null Dimensionen	28
2.3. Quantenpunkte: Geometrie und Herstellung	29
2.3.1. Selbstorganisiertes epitaktisches Wachstum	30
2.3.2. Chemische Synthese	31
3. Parametrisierte Modellierung elektronischer Eigenschaften	35
3.1. Pseudopotential-Modelle	35
3.2. Effektivmassen-Modelle	37
3.3. $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modelle und Envelope Function Approximation	38
3.3.1. $\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{p}$ -Darstellung	39
3.3.2. Matrixdarstellung des $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modells	40
3.3.3. Anwendung auf die Zinkblende-Struktur	41

3.3.4. Envelope-Function-Näherung	42
3.4. Tight-Binding-Modelle	43
3.4.1. Wannier-Darstellung	44
3.4.2. LCAO-Ansatz und Tight-Binding-Matrix	47
3.4.3. Tight-Binding-Näherung und Parametrisierung	49
3.4.4. Spin-Bahn-Wechselwirkung im Tight-Binding-Modell	52
3.4.5. Effective-Bond-Orbital-Modell (EBOM)	53
4. 8-Band-Effective-Bond-Orbital-Modell für die Zinkblende-Struktur	55
4.1. Tight-Binding-Matrix des fcc-Gitters	56
4.2. Zwei-Zentren-Näherung für sp^3 -Wechselwirkungen	59
4.3. Parametrisierung	61
4.4. Beispiel: Bandstruktur von kubischem GaN	65
4.5. Auftreten und Beseitigung unphysikalischer Lösungen	66
4.6. Modellierung auf endlichen Superzellen	68
II. Resultate für geordnete Systeme	73
5. Elektronische u. optische Eigenschaften von GaN/AlN-Quantenpunkten	75
5.1. Materialsystem	76
5.2. Modellgeometrie für kubische GaN/AlN-Quantenpunkte	77
5.3. Ein-Teilchen-Energien und -Zustände	79
5.3.1. Diskussion der Ein-Teilchen-Energien	79
5.3.2. Diskussion der Ein-Teilchen-Zustände	82
5.3.3. Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung	83
5.4. Berechnung optischer Eigenschaften: Konfigurationswechselwirkung	85
5.4.1. Berechnung der Coulomb-Matrixelemente	86
5.4.2. Berechnung der Dipol-Matrixelemente	87
5.4.3. Exzitonisches Absorptionsspektrum	88
5.5. Weitere Diskussion und Ausblick	91
6. Entwicklung eines EBOM für die Wurtzit-Struktur	95
6.1. Parametrisierung der Bandstruktur	96
6.2. Bandstrukturen von AlN, GaN und InN	99
6.3. Weitere Diskussion und Ausblick	103
III. Modellierung und Resultate für ungeordnete Systeme	105
7. Tight-Binding-Modellierung von Systemen mit Substitutionsunordnung	107
7.1. Motivation: Nichtlineare Konzentrationsabhängigkeit der Bandlücke	108

7.2.	Klassifizierung von Unordnung	109
7.3.	Ansätze zur Behandlung von Substitutionsunordnung	111
7.4.	Virtual Crystal Approximation (VCA)	112
7.5.	Coherent Potential Approximation (CPA)	114
7.5.1.	Herleitung im Ein-Band-Modell	114
7.5.2.	Ausgewählte Eigenschaften und Grenzfälle der CPA	120
7.5.3.	8-Band-EBOM in der CPA	122
7.6.	Superzellen-Methode mit exakter Unordnung	123
7.7.	Beispiel: Elektronische Struktur von $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Se}$	127
7.7.1.	Numerische Umsetzung	128
7.7.2.	Vergleich der VCA-, CPA- und Superzellen-Resultate	131
8. Bestimmung der Bandlücke von A_xB_{1-x}-Volumenkristallen am Beispiel $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ 137		
8.1.	Materialsystem	138
8.2.	Theoretische Resultate	139
8.2.1.	Wahl der Superzellen-Größe und der Anzahl der Konfigurationen	140
8.2.2.	Vergleich zwischen VCA-, CPA- und Superzellen-Resultaten . .	143
8.2.3.	Abwägung: Erweiterte CPA contra Superzellen-Rechnungen . .	146
8.2.4.	Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung und des Valenzbandversatzes	147
8.2.5.	Bowling von $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ bei 0 K	149
8.3.	Vergleich mit experimentellen Resultaten	150
8.3.1.	Epitaktisch gewachsene $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -Filme	150
8.3.2.	Katalytisch gewachsene $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -Nanosäulen	154
8.4.	Zusammenfassung: Bowling von $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$	156
9. Elektronische u. optische Eigenschaften von $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$-Nanokristallen 159		
9.1.	Materialsystem	160
9.2.	Experimentelle Realisierung	162
9.3.	Tight-Binding-Modellierung mit exakter Unordnung	163
9.3.1.	Modellgeometrie	163
9.3.2.	Wahl der Modell- und Materialparameter	164
9.4.	Ein-Teilchen-Energien und -Zustände	166
9.4.1.	Resultate für ungemischte Nanokristalle	166
9.4.2.	Resultate für gemischte Nanokristalle	171
9.5.	Optische Eigenschaften	174
9.5.1.	Berechnung der größenabhängigen Abschirmung	175
9.5.2.	Dipol- und Coulomb-Matrixelemente	178
9.5.3.	Optisches Spektrum und Vergleich mit dem Experiment	179
9.5.4.	Größenabhängigkeit des Bowings und Volumen-Grenzfall	183
9.6.	Zusammenfassung und Ausblick	185

10. Ausblick: Bestimmung der Bandlücke von $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$	187
IV. Schlussteil	191
Zusammenfassung der Arbeit und Ausblick	193
A. 8-Band-$k \cdot p$-Modell für die Zinkblende-Struktur	197
A.1. 4-Band- sp^3 -Modell ohne Spin	197
A.2. Spin-Bahn-Wechselwirkung in der $(sp^3) \times (\uparrow, \downarrow)$ -Basis	199
B. EBOM-Materialparameter	201
Abbildungsverzeichnis	204
Tabellenverzeichnis	205
Literaturverzeichnis	205
Eigene Veröffentlichungen	233
Konferenzbeiträge	235
Danksagung	237

Einleitung

Niederdimensionale Halbleiter-Nanostrukturen bieten heutzutage unzählige Anwendungsmöglichkeiten aufgrund der in einem breiten Rahmen modifizierbaren elektronischen und optischen Eigenschaften. Die Einschränkung der Beweglichkeit der quasi-freien Ladungsträger kann durch geschickte räumliche Anordnung von zwei Halbleitermaterialien A und B mit unterschiedlicher Bandlücke in einer („Quantenfilme“), zwei („Quantendrähte“) oder drei („Quantenpunkte“) Raumdimensionen erfolgen, wenn eine Strukturierung in der Größenordnung der kohärenten Phasenlänge der Ladungsträger vorgenommen wird.

Insbesondere Halbleiter-Quantenpunkte (QP), sind aufgrund ihrer diskreten Zustandsdichte interessant. Durch Variation der Größe, der Form und zusätzlich der chemischen Zusammensetzung lässt sich die elektronische Struktur in einem weiten Rahmen variieren. Durch die fortwährende Weiterentwicklung der Verfahren sowohl der Epitaxie als auch der chemischen Synthese ist es heute möglich, QP mit einer breiten Vielfalt an Formen und aus unterschiedlichsten Materialsystemen herzustellen, die sowohl in der Grundlagenforschung als auch in der Optoelektronik und der Herstellung von Halbleiter-Bauelementen über ein sehr breites Anwendungspotential verfügen, vergl. z. B. [Tur96], [Wan07], [Rog08] oder [Mic09].

Solche QP können experimentell beispielsweise durch die Verwendung epitaktischer Verfahren hergestellt werden. Durch das schichtweise Auftragen verschiedener Halbleitermaterialien entstehen so genannte selbstorganisierte Quantenpunkte. Zudem werden kolloidale mit Hilfe chemischer Synthese hergestellte QP, so genannte Nanokristalle (NK), in der Medizinischen Physik und der Biomedizin erfolgreich eingesetzt, um sowohl *in vitro*-Analysen als auch *in situ*-Anwendungen zu unterstützen [BMG⁺98, MPB⁺05]. Aber auch „traditionellere“ technische Anwendungen, wie z. B. Solarzellen mit hohem Wirkungsgrad lassen sich unter Zuhilfenahme von Halbleiter-Nanokristallen realisieren [Jha09].

Für eine breite Klasse der häufig als A- und B-Material benutzten II-VI und III-V-Verbindungshalbleiter können darüber hinaus durch Substitution des Anions oder Kations Legierungen der Art A_xB_{1-x} über einem breiten Konzentrationsbereich realisiert werden, z. B. $Cd_xZn_{1-x}Se$, $Cd_xZn_{1-x}S$, CdS_xSe_{1-x} , $Ga_xAl_{1-x}As$, $Ga_xAl_{1-x}N$ u. v. a. Da die Bandlücke dieser Materialien kontinuierlich von x abhängt, ist ein „Zurechtschneiden“ der Anregungslücke über die Stöchiometrie in einem gewissen Rahmen möglich. Besonders vielversprechend ist natürlich die Verwendung dieser gemischten A_xB_{1-x} -Materialien in niederdimensionalen Strukturen wie QP. Beispielsweise können chemisch vergleichsweise leicht mit Hilfe einer Kationen-Austausch-Reaktion herstell-

bare $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -NK bei einem Durchmesser von ca. 3 nm durch Mischung über dem gesamten Konzentrationsbereich $1 \geq x \geq 0$ das vollständige sichtbare Spektrum mit ihrer Lumineszenz abdecken [ZFZ⁺07].

Die theoretische Beschreibung solcher Halbleiter-Nanostrukturen ist natürlich aus zweierlei Hinsicht interessant: Zunächst erlaubt eine unter vereinfachenden Modellannahmen erzielte gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment oftmals Rückschlüsse auf die grundlegenden physikalischen Prozesse in dem beobachteten System. Darüber hinaus ist es natürlich wünschenswert, bestimmte Eigenschaften des Systems mit Hilfe theoretischer Vorhersagen durch Ausnutzung des verfügbaren Parameterraums anzupassen. Da diese Systeme teilweise bis zu 10^6 Atome beinhalten können, ist trotz des rasanten Fortschrittes bei der Leistungsfähigkeit moderner Computer die Verwendung von *ab initio*-Verfahren noch nicht uneingeschränkt praktikabel, insbesondere bei der Durchführung systematischer Studien, welche eine hohe Wiederholungszahl der Berechnungen erfordern. Darüber hinaus ist bekannt, dass selbst hochmoderne Vielteilchen-Modelle wie in [RQN⁺05] oftmals selbst für Eigenschaften wie die Bandlücke ungemischter Volumenmaterialien noch Ergebnisse liefern, die nicht im Einklang mit experimentellen Resultaten stehen.

Somit ist insbesondere die Verwendung parametrisierter Modelle interessant, welche zunächst die Bandstruktur des Volumenmaterials möglichst gut durch eine Anpassung mit Hilfe freier Parameter abbilden. Im Falle des in dieser Arbeit verwendeten Effective-Bond-Orbital-Modells (EBOM) sind diese Parameter durch die Matrixelemente des Kristall-Hamilton-Operators in Ein-Elektronen-Näherung bezüglich einer Basis aus auf der Einheitszelle lokalisierten, Wannier-artigen Zuständen gegeben. Diese Matrixelemente können dann in einem Hamilton-Operator für die niederdimensionale Struktur, sowie in Superzellen-Rechnungen für Volumenmaterialien verwendet werden. Aus der Diagonalisierung erhält man eine gewünschte Anzahl von Ein-Teilchen-Zuständen und -Energien, welche den Ausgangspunkt für eine Berechnung von Viel-Teilchen-Eigenschaften wie z. B. dem optischen Absorptions-/ Emissionsspektrum darstellen. Das EBOM stellt eine spezielle Unterart der empirischen Tight-Binding-Modelle (ETBM) dar und eignet sich aufgrund seiner speziellen Ortsraum-Diskretisierung besonders für die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von Verbindungshalbleitern mit Substitutionsunordnung.

Durch die Verwendung einer lokalisierten Basis kann darüber hinaus der Einfluss der in den legierten Systemen eintretenden Unordnung auf der Skala von Gitterplätzen untersucht werden, was mit Hilfe von (erweiterten) Effektivmassen-Modellen wie dem $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modell aufgrund der dort erforderlichen Kontinuums-Näherung nicht ohne Weiteres möglich ist. Des Weiteren erlauben Tight-Binding-Modelle wie das EBOM zusätzlich die zwanglose Integration von Molekularfeldnäherungen wie der Virtual Crystal Approximation (VCA) und dynamischen Molekularfeldnäherungen wie der Coherent Potential Approximation (CPA).

Inhalt und Struktur der vorliegenden Arbeit

Die vorliegende Arbeit ist inhaltlich in drei Teile nebst einem separaten Schlussteil gegliedert.

Teil I befasst sich dabei mit der Einführung der notwendigen Grundlagen und Modelle, die zum Verständnis der erzielten Resultate notwendig sind. Neben einer Einführung in recht allgemeine Begrifflichkeiten der Festkörper- und Halbleitertheorie stellen wir hier auch gängige parametrisierte Modelle näher vor und geben in einem gesonderten Kapitel eine ausführliche Beschreibung des EBOM für Halbleiter mit Zinkblende-Struktur. Die Parametrisierung von Loehr [Loe94] erlaubt dabei die Anpassung von einem Leitungsband und drei Valenzbändern pro Spinrichtung unter Verwendung einer $(sp^3) \times (\uparrow, \downarrow)$ -Basis pro Gitterplatz und Kopplungen bis zu übernächsten Nachbarn.

Teil II konzentriert sich auf eine Präsentation der Resultate für geordnete Systeme. Hier stellen wir eine Untersuchung der elektronischen und optischen Eigenschaften von in der Zinkblende-Struktur vorliegenden selbstorganisierten GaN-QP in einer AlN-Matrix mit Hilfe des EBOM vor. Ausgewählte Ergebnisse werden mit den Resultaten aus ETBM-Rechnungen mit einer atomaren Basis verglichen. In einem eigenen Kapitel stellen wir dann eine selbst entwickelte Parametrisierung des EBOM für Materialien mit Wurtzit-Struktur vor. Diese erlaubt im Gegensatz zu gängigen Tight-Binding-Modellen mit an den Atompositionen lokalisierten Basisorbitalen eine Anpassung an den Verlauf von einem Leitungsband und drei Valenzbändern pro Spinrichtung in der gesamten Brillouin-Zone bei Beschränkung auf Kopplungen bis hin zu übernächsten Nachbarn. Als Anwendungsbeispiel berechnen wir die Bandstruktur von InN, GaN und AlN unter Verwendung hochaktueller *ab initio*-Materialparameter.

In **Teil III** befassen wir uns schließlich mit der Anwendung unserer TB-Modelle auf ungeordnete Systeme, wie sie durch die Legierung zweier oder auch mehrerer Materialien in einem beliebigen Mischverhältnis entstehen. Wir beschränken uns dabei auf substitutionell ungeordnete binäre Legierungen. Nach einer Einführung in die VCA, die CPA und die Modellierung auf endlichen Superzellen mit „exakter“ Unordnung vergleichen wir die Resultate dieser Modelle für Volumenmaterialien am Beispiel der Zustandsdichte von $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Se}$. Der möglichst exakten Bestimmung der konzentrationsabhängigen Bandlücke von $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ ist ein eigenes Kapitel gewidmet, in welchem wir zusätzlich experimentelle Resultate zum Vergleich heranziehen. Darauf folgt ein Kapitel, in welchem wir ausführlich die elektronischen und optischen Eigenschaften von gemischten $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -NK, wieder im Vergleich mit experimentellen Ergebnissen untersuchen. Sowohl bei dem Volumenmaterial als auch bei den Nanokristallen legen wir besonderes Augenmerk auf den Einfluss der oftmals ungewissen Materialparameter aus der Literatur und versuchen darüber hinaus möglichst sorgfältig, den Einfluss modellbedingter Artefakte zu minimieren.

Nach einer kurzen Diskussion der Anwendung auf ein weiteres Volumen-Materialsystem (kubisches $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$), in der wir verdeutlichen wie der Einfluss verschiedener Sätze von Materialparametern mit Hilfe des EBOM und der Superzellen-Methode systematisch untersucht werden kann, schließt diese Arbeit in **Teil IV** mit einer kurzen Zusammenfassung und einem Ausblick auf zukünftige Anwendungsgebiete.

Teil I.

Grundlagen

1. Grundlagen der Festkörpertheorie

In diesem Kapitel werden einige Grundbegriffe der Theorie kristalliner Festkörper in geraffter Form wiederholt, um bei der Vorstellung der in dieser Arbeit verwendeten Methoden und der Diskussion der erzielten Resultate darauf verweisen zu können. Dies soll auch das maßgebliche Kriterium für die vorgenommene Auswahl an Themen und die Ausführlichkeit ihrer Darstellung sein.

Obwohl an einigen Stellen Begrifflichkeiten aus der Anwendung der Gruppentheorie auf die Festkörperphysik benutzt werden, soll im Rahmen dieser Arbeit auf eine gesonderte Einführung in dieses Gebiet verzichtet werden. Wenn erforderlich, werden entsprechende Begrifflichkeiten und Konzepte im Kontext erläutert. Da ohnehin nur auf einem elementaren Niveau davon Gebrauch gemacht werden wird und bei der Anwendung unserer Modelle auf ungeordnete Systeme in Teil III dieser Arbeit ohnehin keine räumlichen Symmetrien mehr vorliegen, ist dies sicherlich nicht nur aus Platzgründen gerechtfertigt. Eine exzellente Einführung in das Thema mit vielen praxisrelevanten Beispielen findet sich bei Bedarf im Buch von M. S. Dresselhaus *et al.* [DJ08]. Des Weiteren enthalten [YC05] und [EH97] kompakte Einführungen in die Thematik.

Gemäß dem Fokus dieser Arbeit werden sich konkrete Beispiele und Abbildungen meist auf in Zinkblende-Struktur vorliegende Volumenhalbleiter mit direkter Bandlücke beziehen. Im Sinne einer kompakten Darstellung werden die Grundlagen der Quantenmechanik und statistischen Physik als bekannt vorausgesetzt, ebenso diverse grundlegende Begriffe der Kristallographie und der Klassifikation von Festkörpern, wie sie üblicherweise in einleitenden Kursen zur Experimentellen und Theoretischen Festkörperphysik vorkommen. Bei Bedarf finden sich erschöpfende Einführungen in gängigen Lehrbüchern zur Festkörperphysik wie z. B. [AM07], [IL02] und [Czy07].

In Abschnitt 1.1 werden die wesentlichen Eigenschaften der Zinkblende-Struktur im Realraum und im reziproken Raum vorgestellt. Abschnitt 1.2 beschäftigt sich mit der elektronischen Struktur der Festkörperelektronen im perfekten Kristall, während Abschnitt 1.3 den Einfluss des Elektronenspins auf die Bandstruktur näher beleuchtet. In Abschnitt 1.4 gehen wir konkret auf die Bandstruktur direkter Verbindungshalbleiter mit Zinkblende-Struktur ein. Abschnitt 1.5 liefert eine knappe Einführung in die Zustandsdichte von Bloch-Elektronen, und wir schließen dieses Kapitel mit Abschnitt 1.6, in der wir den Zusammenhang mit der Resolvente und der Ein-Teilchen-Greenfunktion der Bloch-Elektronen herstellen.

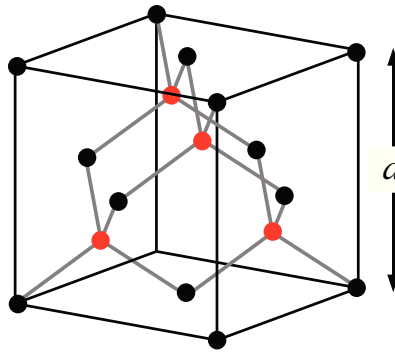


Abbildung 1.1.:

Konventionelle Einheitszelle der Zinkblende-Struktur. Die Kationen und Anionen sind farblich unterschieden.

1.1. Die Zinkblende-Struktur

In der vorliegenden Arbeit werden wir uns vornehmlich mit den elektronischen und optischen Eigenschaften von in der *Zinkblende-Struktur* vorliegenden II-VI und III-V-Verbindungshalbleitern beschäftigen.¹ In dieser Struktur kristallisieren z. B. ZnS, ZnSe, CdTe, die Hochtemperaturmodifikation von CdSe, GaAs, InAs und viele mehr. Das zugrunde liegende Gitter ist das kubisch flächenzentrierte (engl. „*face centered cubic*“) Bravais-Gitter, im Folgenden kurz als *fcc-Gitter* bezeichnet. Ein symmetrischer Satz von primitiven Vektoren für dieses Gitter ist bezüglich einer an einem beliebigen Gitterpunkt lokalisierten kartesischen Basis

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} (1, 1, 0), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} (1, 0, 1), \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2} (0, 1, 1), \quad (1.1)$$

wobei a die Kantenlänge der zugehörigen konventionellen Einheitszelle mit kubischer Symmetrie ist. Die konventionelle Einheitszelle ist viermal so groß wie die primitive Einheitszelle mit Volumen $V_{\text{PEZ}} = a^3/4$. An jedem Gitterpunkt befindet sich eine zweiatomige Basis aus einem Anion und einem Kation an den Positionen

$$\mathbf{0}, \quad \frac{a}{4} (1, 1, 1). \quad (1.2)$$

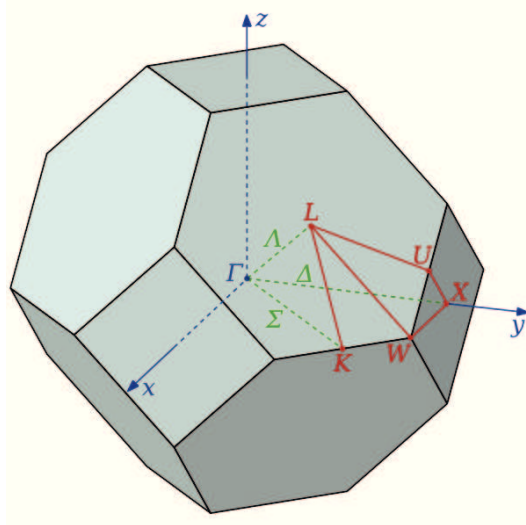
Da die Basisatome bei der Zinkblende-Struktur (im Gegensatz zur *Diamant-Struktur*) chemisch verschieden sind, besitzt das Kristallgitter kein Inversionszentrum. Die konventionelle Einheitszelle ist in Abb. 1.1 dargestellt. Das zugehörige reziproke Gitter mit Basisvektoren $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$, welches die Vorschrift

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (1.3)$$

¹Ausnahme ist ein Kapitel im zweiten Teil dieser Arbeit, welches sich mit der Entwicklung einer eigenen Tight-Binding Parametrisierung auf Halbleiter in Wurtzitstruktur beschäftigen wird.

Abbildung 1.2.:

Erste Brillouin-Zone des fcc-Gitters. Zusätzlich eingezeichnet sind die kritischen Punkte und die Wege hoher Symmetrie. Das durch die Verbindungslinien zwischen diesen Punkten definierte Polyeder entspricht dem irreduziblen Teil der fcc-Brillouin-Zone.



erfüllt, ist das kubisch raumzentrierte (engl. „*body centered cubic*“) Gitter, kurz *bcc-Gitter*. Die erste Brillouin-Zone (BZ) des fcc-Gitters ist somit identisch mit der Wigner-Seitz-Zelle des bcc-Gitters (und umgekehrt).² Das entsprechende Polyeder umschließt den Raumbereich um einen reziproken Gitterpunkt, welcher näher an diesem ist, als an jedem anderen Gitterpunkt und ist in Abb. 1.2 dargestellt. Zusätzlich kann man der Abbildung die so genannten *kritischen Punkte* im Raum der Wellenvektoren \mathbf{k} entnehmen. In der vorliegenden Arbeit wird vor allem Bezug auf die Punkte Γ , X und L genommen. Bezüglich einer kartesischen Basis mit Ursprung in einem reziproken Gitterpunkt liegen diese bei

$$\Gamma = (0, 0, 0), \quad X = \frac{2\pi}{a}(1, 0, 0), \quad L = \frac{\pi}{a}(1, 1, 1). \quad (1.4)$$

Die Buchstaben Λ , Δ und Σ bezeichnen dagegen jeweils die Richtungen $\langle 1, 1, 1 \rangle$, $\langle 1, 0, 0 \rangle$ und $\langle 1, 1, 0 \rangle$ im reziproken Raum. Innerhalb der BZ fallen sie dadurch mit Wegen zwischen den kritischen Punkten zusammen:

$$\Lambda : \Gamma \rightarrow L, \quad \Delta : \Gamma \rightarrow X, \quad \Sigma : \Gamma \rightarrow K. \quad (1.5)$$

Die Verbindungslinien zwischen den kritischen Punkten Γ , X , L , U , W und K begrenzen einen Bereich der BZ, welcher als **irreduzible Brillouin-Zone** oder als *irreduzibler Keil* bezeichnet wird. Die Punktgruppe O_h der kubisch symmetrischen Kristallsysteme enthält 48 Symmetrieelemente [DJ08], durch deren Anwendung der irreduzible Keil auf die gesamte BZ abgebildet werden kann. Dieser Raumbereich des reziproken Raums

²Wenn im Folgenden der Begriff *Brillouin-Zone* benutzt wird, ist immer die erste Brillouin-Zone gemeint, da das Konzept höherer Brillouin-Zonen in der vorliegenden Arbeit keine Anwendung findet.

enthält also bereits alle wesentlichen Informationen über physikalische Größen die von \mathbf{k} abhängen. Die fünf Begrenzungsflächen des irreduziblen Keils der fcc-BZ sind:

$$k_x + k_y + k_z = \frac{3}{2} \frac{2\pi}{a}, \quad k_x = \frac{2\pi}{a}, \quad k_x = k_y, \quad k_y = k_z, \quad k_z = 0. \quad (1.6)$$

Durch die Verschiedenheit der Basisatome in der Zinkblende-Struktur reduziert sich die Symmetrie im Vergleich zur Diamant-Struktur, und es bleiben nur die 24 Symmetrioperationen der Gruppe T_d übrig [DJ08, Dre55]; wir werden im Abschnitt 1.3.2 sehen, inwiefern sich das Fehlen eines Inversionszentrums in der Praxis auf die elektronische Struktur von Volumenmaterialien auswirkt.

1.2. Elektronische Struktur der Festkörperelektronen

1.2.1. Ein-Elektronen-Näherung und Bloch-Theorem

Entkoppelt man im Sinne der Born-Oppenheimer-Näherung die Dynamik der Elektronen von der Dynamik der Ionenrümpfe (siehe z. B. [Czy07]) und vernachlässigt die thermische Auslenkung der Ionen von ihren Gleichgewichtspositionen, so ist immer noch ein hochgradig komplexes Viel-Teilchen-Problem zu lösen. Die Gesamtwellenfunktion $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ der N Elektronen muss gemäß dem Spin-Statistik-Theorem total antisymmetrisch sein, d. h. bei Vertauschung der Koordinaten \mathbf{r}_i und \mathbf{r}_j des i -ten und j -ten Elektrons muss sich ihr Vorzeichen ändern:

$$\psi(\dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots) = -\psi(\dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots). \quad (1.7)$$

Da zusätzlich auch noch die Coulomb-Abstoßung der Elektronen untereinander berücksichtigt werden muss, ist die Lösung des Viel-Teilchen-Problems wechselwirkender Festkörperelektronen selbst unter den oben gemachten vereinfachenden Annahmen hochgradig komplex und aktueller Forschungsgegenstand der Viel-Teilchen-Quantenmechanik.

In der so genannten *Ein-Elektronen-Näherung* wird nun die Annahme gemacht, dass sich ein repräsentatives Elektron im gemittelten Potential $V(\mathbf{r})$ aller anderen Elektronen und Atomrümpfe bewegt. Dieses effektive Potential trägt dann auch die Periodizität des unterliegenden Bravais-Gitters mit den Gittervektoren \mathbf{R} :

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}). \quad (1.8)$$

Die gesamte elektronische Konfiguration wird nach dem Paulischen Ausschließungsprinzip ermittelt, welches besagt, dass jeder Ein-Teilchen-Zustand nur mit einem Elektron besetzt werden darf.³ Die nichtrelativistische Schrödinger-Gleichung für die Ener-

³Natürlich ist das Paulische Ausschließungsprinzip streng genommen nur ein Hilfsmittel, um die Ein-Elektronen-Näherung in Einklang mit der grundlegenden Forderung (1.7) zu bringen.

gie E und die Ein-Teilchen-Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r})$ zum Hamilton-Operator H des Elektrons lautet dann

$$H\psi(\mathbf{r}) = \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}), \quad (1.9)$$

mit dem Impulsoperator $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$, dem reduzierten Planckschen Wirkungsquantum \hbar und der Elektronenmasse m_0 . Für die Lösungen dieser Gleichung gilt dann das Theorem von F. Bloch:

Bloch-Theorem. Sei $T_{\mathbf{R}}$ der Operator einer Translation um den Gittervektor \mathbf{R} . Die Eigenfunktionen ψ zum Hamilton-Operator $H = -\hbar^2\nabla^2/(2m_0) + V(\mathbf{r})$ mit dem gitterperiodischen Potential $V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r})$ genügen dann der Beziehung

$$T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) \quad (1.10)$$

und können immer geschrieben werden als

$$\boxed{\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})}, \quad (1.11)$$

wobei die Amplitudenfunktion $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ die volle Translationssymmetrie des Bravais-Gitters aufweist.

Die Gleichungen (1.10) und (1.11) sind äquivalent und werden oft auch austauschbar als Bloch-Theorem bezeichnet. Der Parameter \mathbf{k} ist ein Wellenvektor aus der ersten BZ, und n ist der *Bandindex*, welcher die Eigenfunktionen und Eigenzustände von Gl. (1.9) zu festem \mathbf{k} durchnummeriert. Die Dirac-Notation für die Bloch-Zustände sei $|n\mathbf{k}\rangle$, mit $\langle\mathbf{r}|n\mathbf{k}\rangle = \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$.

Mit der Forderung periodischer Randbedingungen (auch *Born-von Kármán-Randbedingungen* genannt) kann gleichzeitig sowohl die Endlichkeit des Systems als auch die Translationssymmetrie gewahrt werden. Dabei soll gelten:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_i\mathbf{a}_i) = \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3, \quad (1.12)$$

wobei die \mathbf{a}_i die primitive Einheitszelle aufspannen und N_i die Zahl der Einheitszellen in Richtung \mathbf{a}_i ist, d. h. $N = N_1N_2N_3$ ist die Zahl der primitiven Einheitszellen im gesamten Kristall. Es lässt sich dann leicht zeigen [Czy07], dass sich die Wellenvektoren \mathbf{k} auf die erste BZ beschränken lassen und mit Hilfe der primitiven reziproken Gittervektoren \mathbf{b}_i als

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \mathbf{b}_i, \quad m_i \in \mathbb{Z}, \quad (1.13)$$

darstellen lassen.⁴ Sie sind also quantisiert, wobei es genau N verschiedene erlaubte

⁴Umgekehrt gilt dieser einfache Zusammenhang (1.13) nur für den oben betrachteten Fall, dass die primitiven Translationen \mathbf{a}_i des Gitters parallel zu den primitiven Translationen $N_i\mathbf{a}_i$ sind, die den gesamten Kristall gemäß der Born-von Kármán-Randbedingungen in sich überführen. Wir werden bei der Modellierung ungeordneter Systeme wieder darauf zurückkommen.

Werte gibt. Jeder \mathbf{k} -Wert nimmt dabei das Volumen

$$(\Delta k)^3 = \frac{(2\pi)^3}{V_K} \quad (1.14)$$

ein, wobei V_K das Gesamtvolumen des Kristalls ist. Durch die enorm große Anzahl der Gitterzellen ($N \approx 10^{23}$) bilden die durch Gl. (1.13) erlaubten \mathbf{k} -Werte jedoch ein Quasi-Kontinuum, und man kann den Kontinuumsübergang

$$\sum_{\mathbf{k} \in 1.BZ} f(\mathbf{k}) \rightarrow \frac{V_K}{(2\pi)^3} \int_{1.BZ} d^3k f(\mathbf{k}) \quad (1.15)$$

durchführen. Solange wir uns im mikroskopischen Regime befinden, sind alle relevanten physikalischen Größen intensiv und werden somit nach korrekter Rechnung nicht vom Systemvolumen V_K abhängen. Wir werden allerdings in Teil III dieser Arbeit sehen, dass die Modellierung elektronischer Eigenschaften von Volumenmaterialien mit Hilfe endlicher Gebiete den Übergang (1.15) unmöglich macht, da die Bedingung $V_{pEZ} \ll V_K$ in der Praxis (noch) nicht erfüllt werden kann. Im Sinne einer kompakteren Schreibweise wollen wir noch folgende Vereinbarung treffen:

Vereinbarung bzgl. des Definitionsbereichs der Wellenvektoren \mathbf{k} . Für alle in dieser Arbeit geschriebenen Summen $\sum_{\mathbf{k}}$ bzw. Integrale $\int d^3k$ ohne weitere Kennzeichnung gelte von nun an, dass $\mathbf{k} \in 1.BZ$.

Zuletzt sei noch darauf hingewiesen, dass die Bloch-Funktionen $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ ein vollständiges Orthonormalsystem (VONS) auf dem Kristall bilden; es kann also jede quadratintegrale Funktion $f(\mathbf{r})$, welche ebenfalls die Randbedingung (1.12) erfüllt, als Linearkombination $f(\mathbf{r}) = \sum_{n,\mathbf{k}} c_{n\mathbf{k}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ dargestellt werden. Analog bilden die Amplitudenfunktionen $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ eine Basis auf dem Raum der über der Elementarzelle quadratintegralen Funktionen. Dies ist ein wichtiger Ausgangspunkt im später noch zu diskutierenden $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modell.

1.2.2. Punktgruppensymmetrie der Bandstruktur

Die den Eigenfunktionen der Schrödinger-Gleichung (1.9) zugehörige Menge der Eigenenergien $\{E_{n\mathbf{k}}\}$ kann als Funktion der quasi-kontinuierlichen $\mathbf{k} \in 1.BZ$ dargestellt werden; sie bildet bekanntlich die *Bandstruktur* $\{E_n(\mathbf{k})\}$ des betreffenden Kristalls und entspricht der Dispersionsrelation der Kristallelektronen in der Ein-Elektronen-Näherung.

Eine fundamentale Symmetrieeigenschaft der Bandstruktur ist ihre Eigenschaft, dass sie die volle Symmetrie der Punktgruppe der zugehörigen Kristallstruktur trägt.⁵ Mögliche Symmetrieeoperationen welche ein Kristallpotential unter Festhalten eines Punktes in sich überführen sind:

⁵Wie wir in 1.3.2 sehen werden, ist die Bandstruktur sogar oftmals von höherer Symmetrie als die zugehörige Kristallstruktur.

- Drehungen um eine 1-, 2-, 3-, 4-, oder 6-zählige Drehachse
- Drehspiegelungen
- Drehinversionen
- Spiegelungen
- Inversionen

Bezeichnet man eine entsprechende Symmetrieoperation des Kristallpotentials mit D , dann gilt demzufolge die nützliche Relation [Czy07, DJ08]:

$$E_n(D\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k}). \quad (1.16)$$

Die Translationinvarianz des Kristallpotentials bezüglich der Vektoren des direkten Bravais-Gitters resultiert in der Periodizität der Bandstruktur im \mathbf{k} -Raum; es gilt somit für alle Vektoren \mathbf{G} des reziproken Gitters:

$$E_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = E_n(\mathbf{k}). \quad (1.17)$$

1.3. Einfluss des Elektronenspins

1.3.1. Spin-Bahn-Wechselwirkung

Obwohl es bei der Modellierung der elektronischen Eigenschaften bisweilen üblich ist, den orbitalen Anteil und den Spin-Anteil der elektronischen Wellenfunktion getrennt zu betrachten, werden wir im zweiten und dritten Teil dieser Arbeit feststellen, dass diese Näherung für bestimmte Anwendungen keine befriedigenden Resultate mehr liefert. Somit muss die Kopplung zwischen diesen Freiheitsgraden berücksichtigt werden.

Die *Spin-Bahn-Wechselwirkung* des Bahndrehimpulses \mathbf{L} eines Elektrons mit dem intrinsischen Elektronenspin \mathbf{S} ist ein relativistischer Effekt und kann berücksichtigt werden, indem der Hamilton-Operator H aus Gl. (1.9) um einen entsprechenden Term H^{SO} erweitert wird. Der Ein-Elektronen-Hamilton-Operator für ein beliebiges Potential $U(\mathbf{r})$ inkl. Spin-Bahn-Kopplung lautet (siehe z. B. [LL91, DJ08])

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} + U(\mathbf{r}) + \frac{1}{2m_0^2c^2}(\nabla U(\mathbf{r}) \times \mathbf{p}) \cdot \mathbf{S}, \quad (1.18)$$

mit der Lichtgeschwindigkeit c . In einem zentralsymmetrischen Potential gilt

$$\nabla U(\mathbf{r}) = \nabla U(r) = \frac{1}{r} \frac{dU(r)}{dr} \mathbf{r}. \quad (1.19)$$

Mit $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ kann man H^{SO} dann in der Form

$$H^{\text{SO}} = \frac{1}{2m_0^2c^2} \left[\frac{1}{r} \frac{dU(r)}{dr} \right] \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \equiv \xi(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (1.20)$$

darstellen. Diese Darstellung ist nicht nur in der Atomphysik von Nutzen, und wir werden bei der noch vorzustellenden Modellierung der Bandstruktur mit Hilfe verschiedener Modelle wieder Termen der Form (1.20) begegnen.

Unter der Annahme, dass das Kristallpotential $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ als Summe von zentralsymmetrischen Coulomb-artigen Potentialen $v(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ an den Gitterplätzen \mathbf{R} zusammengesetzt ist,

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} v(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|), \quad (1.21)$$

ergibt sich

$$\nabla V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \frac{dv(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|)}{dr} \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{R})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|}, \quad (1.22)$$

und somit der entsprechende **Spin-Bahn-Hamilton-Operator für das Kristallpotential**:

$$H^{\text{SO}} = \frac{1}{2m_0^2c^2} \sum_{\mathbf{R}} \frac{dv(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|)}{dr} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} [(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \times \mathbf{p}] \cdot \mathbf{S}. \quad (1.23)$$

Dieser zeigt wieder die grundlegende Symmetrie des unterliegenden Gitters, $H^{\text{SO}}(\mathbf{r}) = H^{\text{SO}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$.

1.3.2. Zeitumkehr und das Theorem von Kramers

Bei Abwesenheit eines äußeren magnetischen Feldes zeigt sich eine grundlegende Symmetrie von quantenmechanischen Systemen, die eine Konsequenz der Invarianz gegenüber einer Vorzeichenumkehr der Zeitrichtung ist.

Ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung

Wir vernachlässigen zunächst die Spin-Bahn-Wechselwirkung (-WW) und betrachten somit den spinlosen Fall. Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung eines abgeschlossenen Systems aus N wechselwirkenden Teilchen lautet:

$$H\Psi(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{\nabla_{\alpha}^2}{m_{\alpha}} + U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \right] \Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (1.24)$$

Wegen $\partial U / \partial t = 0$ hat die Lösung dann die Form der zeitabhängigen Wellenfunktion (die Ortsvariable \mathbf{r} im Argument sei im Folgenden unterdrückt):

$$\Psi(\mathbf{t}) = e^{-\frac{iHt}{\hbar}} \Psi(0). \quad (1.25)$$

Wenn kein Magnetfeld vorhanden ist, können die Funktionen $\Psi(0)$ immer reell gewählt werden [LL92], gegebenenfalls durch die Bildung geeigneter Linearkombinationen. Die Wirkung der Zeitumkehr $t \rightarrow -t$ auf die Wellenfunktion $\Psi(t)$ entspricht dann der Abbildung $\Psi(t) \rightarrow \Psi^*(t)$. Somit ist der **Zeitumkehroperator** im spinlosen Fall T_0 identisch mit dem Operator der komplexen Konjugation K :

$$T_0\Psi(t) = \Psi(-t) = \Psi^*(t) = K\Psi(t). \quad (1.26)$$

Mit Spin-Bahn-Wechselwirkung

Man kann sich leicht davon überzeugen, dass die obige Form des Zeitumkehroperators z. B. für ein einzelnes Elektron mit Spin $1/2$ nicht mehr gelten kann. Eine Vorzeichenänderung der Zeit muss die Richtung des Impulses und der Drehimpulse (Bahndrehimpuls und Spin) umkehren. Somit stellen wir für den entsprechenden Zeitumkehroperator $T_{\frac{1}{2}}$ die Forderungen:

$$T_{\frac{1}{2}}\mathbf{p} \stackrel{!}{\propto} -\mathbf{p}, \quad T_{\frac{1}{2}}\mathbf{L} \stackrel{!}{\propto} -\mathbf{L}, \quad T_{\frac{1}{2}}\mathbf{S} \stackrel{!}{\propto} -\mathbf{S}. \quad (1.27)$$

Lediglich die ersten beiden Forderungen werden durch den Operator K erfüllt, wie man in Ortsdarstellung sofort sieht. Dass die dritte Forderung nicht erfüllt wird, sieht man am leichtesten, wenn man die Wirkung auf die übliche Matrixdarstellung der Komponenten des Spinoperators nach Pauli betrachtet (vgl. z. B. [Reb04]):

$$\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}, \quad \underline{\underline{\sigma_x}} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \underline{\underline{\sigma_y}} = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \underline{\underline{\sigma_z}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (1.28)$$

Nur die Pauli-Matrix σ_y enthält die imaginäre Einheit. σ_x und σ_z bleiben somit invariant unter der Wirkung von K . Durch Nachrechnen kann man allerdings verifizieren, dass das Produkt $K\sigma_y$ die gewünschte Eigenschaft gerade erfüllt, und dass gilt:

$$K\sigma_y\mathbf{S} = -\mathbf{S}K\sigma_y. \quad (1.29)$$

Somit identifizieren wir für den Fall mit Spin $1/2$ den Zeitumkehroperator als:⁶

$$T_{\frac{1}{2}} = K\sigma_y. \quad (1.30)$$

Dieser Operator hat die bemerkenswerte Eigenschaft, dass seine doppelte Anwendung das Vorzeichen der Wellenfunktion umkehrt, und somit erst die vierfache Anwendung der Identität entspricht:

$$T_{\frac{1}{2}}^2 = (K\sigma_y)(K\sigma_y) = -(\sigma_y K)(K\sigma_y) = -\sigma_y K^2 \sigma_y = -\sigma_y^2 = -\mathbf{1}. \quad (1.31)$$

⁶Sofern sich die Wirkung nur um einen Phasenfaktor unterscheidet, sind auch hiervon abweichende Definitionen möglich. Üblich ist in der Literatur (z. B. in [GM05]) ebenfalls die Wahl $T_{\frac{1}{2}} = -iK\sigma_y$. Des Weiteren ist die explizite Form natürlich darstellungsabhängig; (1.26) und (1.30) gelten in Ortsdarstellung.

Für Hamilton-Operatoren der Form (1.18) gilt $[H, T_{\frac{1}{2}}] = 0$ [DJ08]. Ist nun ψ eine Eigenfunktion der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$H\psi = E\psi,$$

so ist auch $T_{\frac{1}{2}}\psi$ eine Eigenfunktion zum selben Eigenwert E :

$$HT_{\frac{1}{2}}\psi = T_{\frac{1}{2}}H\psi = T_{\frac{1}{2}}E\psi = ET_{\frac{1}{2}}\psi. \quad (1.32)$$

Beschreiben wir die Eigenfunktion dieses Elektrons mit Spin wie üblich mithilfe des zweikomponentigen Spinors

$$\psi \equiv \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow} \\ \psi_{\downarrow} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle \psi | \uparrow \rangle \\ \langle \psi | \downarrow \rangle \end{pmatrix}, \quad (1.33)$$

wobei die Komponenten den Projektionen auf die linear unabhängigen Spinzustände $|s_z = 1/2\rangle \equiv |\uparrow\rangle$ und $|s_z = -1/2\rangle \equiv |\downarrow\rangle$ zuzuordnen sind, so ist leicht nachzurechnen, dass ψ und $T_{\frac{1}{2}}\psi$ immer linear unabhängig sind, da ihr Skalarprodukt verschwindet:

$$(T_{\frac{1}{2}}\psi)^{\dagger}\psi = -i\psi_{\uparrow}\psi_{\downarrow} + i\psi_{\downarrow}\psi_{\uparrow} = 0. \quad (1.34)$$

Der dazugehörige Eigenwert E trägt also immer mindestens eine zweifache Entartung.

Dieses Verhalten ist nur ein Spezialfall einer allgemeinen Symmetrie für Systeme unter Berücksichtigung des Spins. Man kann zeigen (vgl. z. B. [LL92] für eine besonders elegante Herleitung), dass das allgemeine Transformationsverhalten eines Spinors unter Zeitumkehr T (ungeachtet eventueller Phasenfaktoren) die Form

$$T\psi_{s,-\sigma} = \psi_{s\sigma}^* (-1)^{s-\sigma} \quad (1.35)$$

annimmt, wobei s nun ein beliebiger halb- oder ganzzahliger Spin in Einheiten von \hbar ist, und σ dessen Projektion auf die z -Achse. Die Verallgemeinerung auf ein System aus mehreren Teilchen führt zur Bedingung, dass das Skalarprodukt $(T\psi)^{\dagger}\psi$ immer dann verschwindet, wenn die Summe aller Spins $\sum_{\alpha} s_{\alpha}$ halbzahlig ist. Dies ist das Theorem von H. A. Kramers:

Kramers-Theorem. *Für ein System mit halbzahligem Wert der Summe der Spins müssen alle Niveaus in einem beliebigen elektrischem Feld mindestens zweifach entartet sein. Dabei gehören zu den beiden verschiedenen Zuständen mit der gleichen Energie konjugiert komplexe Spinoren.*

Da wir in dieser Arbeit nur Systeme betrachten, für die $[H, T] = 0$ gilt, muss sich ein Entartungsgrad von zwei (oder wenn geometrische Entartungen dazukommen einem Vielfachen davon, also einer geraden Zahl) der Energieniveaus bei allen Resultaten wiederfinden, welche mit Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung im Rahmen der Ein-Elektronen-Näherung erzielt werden. Insbesondere bei der Modellierung

ungeordneter Systeme in Teil III verbleibt wegen des Wegfalls räumlicher Symmetrien lediglich die Invarianz unter Zeitumkehr; die notwendige zweifache Entartung der Energieniveaus kann dann (neben anderen) als Minimalkriterium zur Beurteilung der Rechengenauigkeit bei der numerischen Bestimmung von Eigenlösungen herangezogen werden.

1.3.3. Einfluss der Zeitumkehr auf die Bandstruktur

Ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung

Wir betrachten zunächst wieder den Fall ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-WW. Wendet man den Zeitumkehroperator T_0 (1.26) auf die Bloch-Funktionen aus Gl. (1.10) an, so bekommt man

$$T_0\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = T_0 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}). \quad (1.36)$$

Ersetzt man darin $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$, so erhält man

$$\psi_{n,-\mathbf{k}}^*(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{n,-\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}), \quad (1.37)$$

und identifiziert somit durch Vergleich von (1.36) und (1.37), dass die Wirkung von T_0 auf eine Bloch-Funktion die Umkehr des Wellenvektors von \mathbf{k} nach $-\mathbf{k}$ bedingt:

$$T_0\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) = \psi_{n,-\mathbf{k}}(\mathbf{r}).^7 \quad (1.38)$$

Somit gilt für die Bandstruktur bei Vernachlässigung des Spins immer folgende Symmetriebedingung:

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(-\mathbf{k}). \quad (1.39)$$

Mit Spin-Bahn-Wechselwirkung

Im Fall mit Spin gilt nach Gl. (1.30) $T_{\frac{1}{2}} = K\sigma$, und die Umkehr der Zeitrichtung bewirkt neben $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$ zusätzlich die Spinumkehr $\mathbf{S} \rightarrow -\mathbf{S}$. Wir schreiben dies als:⁸

$$T_{\frac{1}{2}}\psi_{n\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r}) = \psi_{n,-\mathbf{k},-\sigma}(\mathbf{r}). \quad (1.40)$$

Somit gilt für die Bandstruktur:

$$E_{n\sigma}(\mathbf{k}) = E_{n,-\sigma}(-\mathbf{k}). \quad (1.41)$$

⁷Dies ist zunächst nur für nicht-entartete Niveaus zwingend. Sind die zugehörigen Energieniveaus zweifach entartet, so können die Eigenfunktionen allerdings immer so gewählt werden, dass zumindest $T_0\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{n,-\mathbf{k}}(\mathbf{r})$.

⁸Da für Hamilton-Operatoren der Form (1.18) der Kommutator $[H, S_z]$ nicht mehr verschwindet, ist σ streng genommen keine gute Quantenzahl mehr. H_{SO} wird z. B. durch Eigenzustände des Gesamtdrehimpulses $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ diagonalisiert.

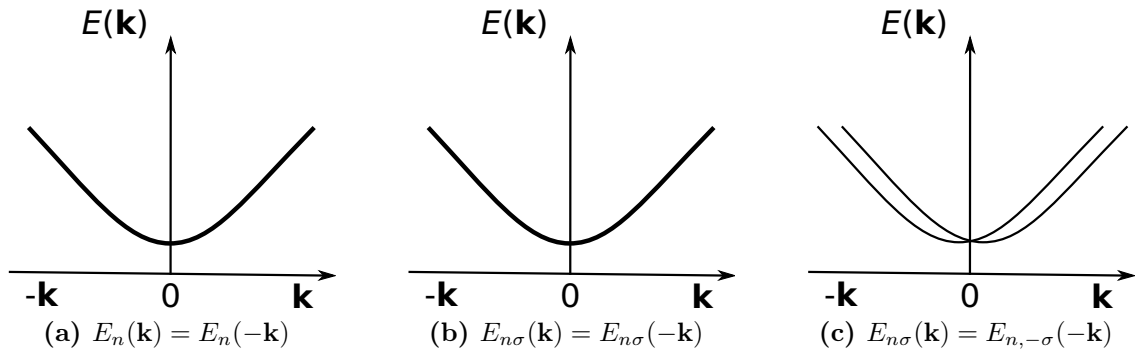


Abbildung 1.3.:

Schematische Darstellung der Symmetrie der Bandstruktur für die im Text genannten Fälle. (a) Ohne Spin. (b) Mit Spin, mit Inversionszentrum. (c) Mit Spin, ohne Inversionszentrum.

Ist die Kristallstruktur zusätzlich inversionssymmetrisch, so gilt wegen (1.16) zusätzlich die Beziehung $E_n(\mathbf{k}) = E_n(-\mathbf{k})$ und damit:

$$E_{n\sigma}(\mathbf{k}) = E_{n\sigma}(-\mathbf{k}). \quad (1.42)$$

Jedes Band ist dann mindestens zweifach entartet, wie der Vergleich von (1.41) und (1.42) zeigt:

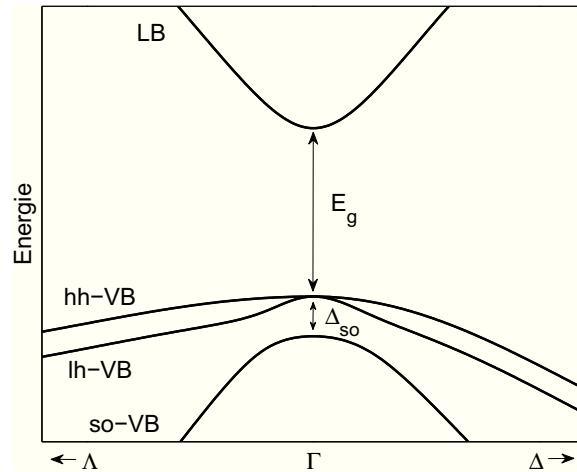
$$E_{n\sigma}(\mathbf{k}) = E_{n,-\sigma}(\mathbf{k}). \quad (1.43)$$

Besitzt die Kristallstruktur dagegen kein Inversionszentrum, wie im Fall der Zinkblende-Struktur, dann verbleibt lediglich die Beziehung (1.41). Da allerdings zu jedem Band $E_{n\sigma}(\mathbf{k})$ ein entsprechendes Band $E_{n,-\sigma}(-\mathbf{k})$ existiert, kann die Beziehung (1.42) durch eine entsprechende Umbenennung der Bänder immer für jeden Wert von \mathbf{k} erfüllt werden und lediglich die zweifache Bandentartung wird aufgehoben. Die drei Fälle werden in Abbildung 1.3 noch einmal schematisch verdeutlicht. Insgesamt können wir festhalten:

Inversionssymmetrie und Entartungsgrad der Bandstruktur. *Die Gesamtheit der Bandstruktur ist immer inversionssymmetrisch, ungeachtet dessen, ob die zugehörige Kristallstruktur ein Inversionszentrum besitzt oder nicht. Besitzt die Kristallstruktur ein Inversionszentrum, ist jedes Band zweifach spinentartet.*

Abbildung 1.4.:

Schematische Darstellung der Bandstruktur in der Umgebung des Γ -Punktes für in Zinkblende-Struktur kristallisierende Verbindungshalbleiter mit direkter Bandlücke E_g . Zu sehen sind ein Leitungsband (LB) und drei Valenzbänder (VB), das Schwerloch- (hh-), Leichtloch- (lh-) und Split-Off (so-) -Valenzband. Letzteres ist bei Γ um den Betrag der Spin-Bahn-Aufspaltung Δ_{so} abgesenkt.



1.4. Die Bandstruktur direkter Verbindungshalbleiter mit Zinkblende-Struktur

1.4.1. Qualitative Diskussion

Da bei Halbleitern die Fermi-Energie E_F in einem Bereich des Spektrums ohne erlaubte Ein-Teilchen-Zustände, der *Bandlücke*, liegt, sind lediglich energetisch unterhalb der Bandlücke liegende Niveaus im Grundzustand mit Elektronen besetzt. Das niedrigste unbesetzte Band ist das *Leitungsband* (LB), das höchste besetzte das *Valenzband* (VB). Liegen mehrere Bänder mit diesen Eigenschaften energetisch hinreichend nah beieinander oder sind sie sogar entartet, so werden diese üblicherweise in ihrer Gesamtheit als Leitungs- oder Valenzbänder bezeichnet. In der Ein-Elektronen-Näherung wird eine elektronische Fehlstelle in den Valenzbändern, die durch Anregung eines Elektrons von einem Valenzband in ein Leitungsband entsteht, als *Loch* bezeichnet. Die Wechselwirkung der Löcher im Valenzband mit den Elektronen im Leitungsband ersetzt im Elektron-Loch-Bild entsprechende Wechselwirkungen mit der Gesamtheit der elektronischen Zustände im teilbesetzten Valenzband.

In Abb. 1.4 findet sich eine schematische Darstellung der Bandstruktur eines in Zinkblende-Struktur kristallisierenden direkten Volumenhalbleiters in der direkten Umgebung des Γ -Punktes. Anhand dieses Bildes sollen nun einige Charakteristika erläutert werden, welche wichtige Kenngrößen für die in dieser Arbeit vorkommenden Materialien darstellen.

Neben dem Leitungsband sind, energetisch getrennt durch die Bandlücke E_g , drei Valenzbänder mit voneinander verschiedener Dispersion zu erkennen. Das energetisch höchste Band ist das so genannte *Schwerlochband* (abgekürzt hh-VB, vom engl. „heavy hole-VB“). Darunter findet sich das *Leichtlochband* (abgekürzt lh-VB, engl. „light hole“), welches bei $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ mit dem Schwerlochband entartet ist. Das dritte darge-

stellte Valenzband ist das *Split-Off-Band* (abgekürzt so-VB); die Absenkung dieses Bandes gegenüber dem Leicht- und Schwerlochband am Γ -Punkt um den Betrag der *Spin-Bahn-Aufspaltung* Δ_{so} (in diesem Fall steht die Abkürzung für das Präfix „*Spin-Bahn*“, vom engl. „*spin-orbit*“) ist eine direkte Folge der relativistischen Spin-Bahn-Wechselwirkung (siehe Gl. (1.18)).

Infolge der fehlenden Inversionssymmetrie der Zinkblende-Struktur gilt nach den Überlegungen in Abschnitt 1.3.3 eigentlich nur $E_{n\sigma}(\mathbf{k}) = E_{n,-\sigma}(-\mathbf{k})$, und eine zweifache Spinentartung der Bandverläufe in der BZ ist nicht erforderlich. Dadurch ergeben sich kleine Abweichungen der Valenzbandmaxima und Leitungsbandminima von $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, und der Verlauf der einzelnen Bänder entspricht im Prinzip der Abbildung 1.3c.

Bereits in den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts schätzte allerdings G. Dresselhaus mit Hilfe von Störungstheorie und Symmetriebetrachtungen die intrinsische Aufhebung der Kramers-Entartung der Valenzbänder nahe des Γ -Punktes (konkret am Beispiel von InSb) auf maximal 10^{-4} eV [Dre55]. Die Bandlücke E_g ist dagegen von der Größenordnung eV, so dass die Aufhebung dieser Entartung für alle in der vorliegenden Arbeit betrachteten Materialien für unsere Zwecke immer vernachlässigbar ist.

Wir werden somit im Folgenden immer davon ausgehen, dass sich die direkte Bandlücke genau bei Γ befindet und jedes Band in der gesamten BZ mindestens zweifach entartet ist. Der Spinindex σ kann dann im Sinne einer kompakten Darstellung in den Bandindex n absorbiert werden, so dass

$$E_{n\sigma}(\mathbf{k}) \rightarrow E_{\tilde{n}}(\mathbf{k}), \quad \tilde{n} = (n, \sigma). \quad (1.44)$$

1.4.2. Effektivmassennäherung

Die Namensgebung der Bänder in Abb. 1.4 ist unmittelbar einleuchtend, wenn man das Konzept der **effektiven Masse** benutzt. Die Einträge des effektiven Massentensors m_n des n -ten Bandes [Czy07] sind definiert über

$$m_{n,\alpha\alpha'} = \left[\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial k_\alpha \partial k_{\alpha'}} \right]^{-1}. \quad (1.45)$$

In der so genannten **Effektivmassennäherung** für Volumenhalbleiter wird die Dispersionsrelation $E_n(\mathbf{k})$ am Γ -Punkt durch eine Parabel approximiert, gemäß

$$E_n(\mathbf{k}) \approx E_n(\mathbf{0}) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n}. \quad (1.46)$$

Somit reduziert sich Gl. (1.45) auf einen skalaren Eintrag pro Band. Allgemein ist eine Entwicklung der Bandstruktur um $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ bis zur zweiten Ordnung anisotrop. Die Vernachlässigung von Termen, die linear in \mathbf{k} sind, ist im Einklang mit der angenommenen Lage der direkten Bandlücke bei Γ .

Die effektive Masse ist umgekehrt proportional zur lokalen Bandkrümmung; somit unterscheidet sich die effektive Masse von Elektronen vom LB-Minimum in Betrag und

Vorzeichen von der von Löchern, die von Zuständen an den VB-Maxima stammen. Zusätzlich hat das im Zentrum der BZ flachere Schwerlochband eine vom Betrag her höhere effektive Masse als das dort stärker gekrümmte Leichtlochband. Da das Verhalten der Elektronen bzw. Löcher in einem äußeren Potential näherungsweise durch ein Wellenpaket mit der Gruppengeschwindigkeit $\mathbf{v}_g = \frac{1}{\hbar} \nabla E_n(\mathbf{k})$ beschrieben werden kann [AM07, Czy07], verhalten sich „schwere“ und „leichte“ Löcher hier wie freie Teilchen mit entsprechendem Massenverhältnis. Umgekehrt kann so die über Gl. (1.46) definierte effektive Masse experimentell bestimmt werden, z. B. über die Bestimmung der Zyklotronfrequenz $\omega_c = eB/m_n$ bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes B .⁹

1.5. Die Zustandsdichte von Bloch-Elektronen

Sind die Ausdrücke nach Art von (1.15) von der Form

$$\int d^3k f(E(\mathbf{k})), \quad (1.47)$$

und hängen somit nur implizit über die Energie $E(\mathbf{k})$ der Zustände von \mathbf{k} ab, dann können die \mathbf{k} -Integrale durch Einführen der *Zustandsdichte*¹⁰ (pro Spinrichtung)

$$g(E) \equiv \sum_{\mathbf{k}} \delta(E - E(\mathbf{k})) \quad (1.48)$$

in eindimensionale Integrale über E umgewandelt werden:

$$\int d^3k f(E(\mathbf{k})) \rightarrow \int dE g(E) f(E). \quad (1.49)$$

Insbesondere ist nun die Kenntnis der Dispersionsrelation $E(\mathbf{k})$ nicht mehr zur Lösung des Integrals notwendig, falls die Zustandsdichte bekannt ist.

Ist die Dispersionsrelation durch das Spektrum von Gl. (1.9) gegeben, so ist natürlich noch zusätzlich über den Bandindex n (der nach den Betrachtungen des vorigen Abschnitts den Spinindex mit enthält) zu summieren, um die gesamte Zustandsdichte zu erhalten. Für festes n erhält man dann die Zustandsdichte des n -ten Bandes:

$$g_n(E) = \sum_{\mathbf{k}} \delta(E - E_n(\mathbf{k})). \quad (1.50)$$

Trivialerweise gilt dann für die *Gesamtzustandsdichte der Bloch-Elektronen*:

$$g(E) = \sum_n g_n(E) = \sum_{n\mathbf{k}} \delta(E - E_n(\mathbf{k})). \quad (1.51)$$

⁹In einem Halbleiter muss natürlich dafür gesorgt werden, dass überhaupt ausreichend freie Ladungsträger verfügbar sind, z. B. durch Anregung eines VB-Elektrons in das Leitungsband mit Hilfe von Licht (Photoanregung).

¹⁰Die Zustandsdichte kann natürlich noch beliebig normiert werden, z. B. durch einen Faktor $\frac{1}{N}$ mit Teilchenzahl N , so dass $\int g(E)dE = 1$ (im 1-Band-Fall).

1.6. Resolvente und Ein-Teilchen-Greenfunktion

Definiert man die **Resolvente** R zum abgeschlossenen Operator A auf einem Banachraum (oder Hilbertraum) durch

$$R(z\mathbb{1} - A) = (z\mathbb{1} - A)R = \mathbb{1}, \quad z \in \mathbb{C}, \quad (1.52)$$

dann ist die Resolventenmenge $\varrho(A)$ die Menge der komplexen Zahlen, für welche die Resolvente auf einer dichten Teilmenge des Raumes existiert und beschränkt ist. Das Komplement zur Resolventenmenge ist das Spektrum $\sigma(A) = \mathbb{C} \setminus \varrho(A)$. Das *Punktspektrum* $\sigma_p(A)$ besteht insbesondere aus denjenigen komplexen Zahlen, für welche die Resolvente nicht definiert ist; wegen $\ker(z\mathbb{1} - A) \neq \{0\}$ ist $(z\mathbb{1} - A)$ nicht injektiv für $z \in \sigma_p(A)$.

Im Fall $A = H$, mit H als hermiteschen, zeitunabhängigem Hamilton-Operator auf einem Hilbertraum bekommen wir

$$R = (z\mathbb{1} - H)^{-1}, \quad (1.53)$$

und $\sigma_p(H) \subset \mathbb{R}$ ist identisch mit der Menge der Eigenwerte von H .¹¹

$\{|\alpha\rangle\}$ sei nun ein VONS des Ein-Teilchen-Hilbertraums bzw. eines entsprechend betrachteten Unterraums. Für wechselwirkungsfreie Systeme bekommt man die zugehörigen **Ein-Teilchen-Greenfunktionen in Energiedarstellung** durch Bildung der Matrixelemente der Resolvente:

$$G_{\alpha\beta}(z) = \langle \alpha | R | \beta \rangle = \langle \alpha | (z\mathbb{1} - H)^{-1} | \beta \rangle. \quad (1.54)$$

Wir definieren die zugehörige **Ein-Teilchen-Spektraldichte** über

$$S_\alpha(E) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} G_{\alpha\alpha}(E + i0^+), \quad E \in \mathbb{R}, \quad (1.55)$$

mit der üblichen Notation

$$\lim_{\epsilon \searrow 0} f(E + i\epsilon) = \lim_{z \rightarrow E^+} f(z) \equiv f(E + i0^+). \quad (1.56)$$

Der Name dieser Funktion erklärt sich aus dem Zusammenhang

$$G_{\alpha\alpha}(E) = \int_{-\infty}^{\infty} dE' \frac{S_\alpha(E')}{E - E' + i0^+}, \quad (1.57)$$

¹¹Wir unterscheiden ansonsten begrifflich nicht zwischen Punktspektrum und Spektrum und dementsprechend auch nicht zwischen den abzählbaren eigentlichen und den überabzählbaren uneigentlichen Eigenwerten. Für alle Zwecke in dieser Arbeit ist dies völlig ausreichend, da wir immer endlichdimensionale Räume betrachten. Für eine differenziertere Betrachtung siehe z. B. [Eco06], [TE05], [AG99] und speziell [BSMM00, Abschnitt 12.5.3.2.]

welcher durch Integration über die reelle Energie-Achse unter Benutzung der folgenden Darstellung der Delta-Distribution nachgerechnet werden kann:

$$-\pi\delta(x) = \lim_{z \rightarrow x^+} \operatorname{Im} \frac{1}{z} = \operatorname{Im} \frac{1}{x + i0^+}, \quad x \in \mathbb{R}. \quad (1.58)$$

Die Pole der Spektraldichte bzw. der entsprechenden Elemente der Greenfunktion stellen dann mögliche Anregungen des Systems dar. Dies legt für wechselwirkungsfreie Systeme folgende Definition der **Zustandsdichte** nahe (vgl. z. B. [Nol09]):

$$\begin{aligned} g(E) &= \sum_{\alpha} S_{\alpha}(E) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \sum_{\alpha} G_{\alpha\alpha}(E + i0^+) \\ &= -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \lim_{z \rightarrow E^+} \operatorname{Sp}(z\mathbb{1} - H)^{-1}. \end{aligned} \quad (1.59)$$

Da die Spur eines Operators A insbesondere invariant unter beliebigen unitären Transformationen der Basis ist, ist die konkrete Wahl des VONS ohne Bedeutung. Um dies zu sehen betrachten wir mit $|\alpha\rangle$ und $|\tilde{\alpha}\rangle$ zwei verschiedene Basissysteme, die den selben (Unter-)Raum aufspannen:

$$\operatorname{Sp} A = \sum_{\alpha} \langle \alpha | A | \alpha \rangle = \sum_{\alpha\tilde{\alpha}} \langle \alpha | A | \tilde{\alpha} \rangle \langle \tilde{\alpha} | \alpha \rangle = \sum_{\alpha\tilde{\alpha}} \langle \tilde{\alpha} | \alpha \rangle \langle \alpha | A | \tilde{\alpha} \rangle = \sum_{\tilde{\alpha}} \langle \tilde{\alpha} | A | \tilde{\alpha} \rangle.$$

Wir wollen dies nun für spätere Zwecke am Beispiel des Ein-Elektronen-Hamilton-Operators der Bloch-Elektronen aus Gl. (1.9) illustrieren. Dazu bilden wir zunächst die Matrixelemente der Resolvente bzgl. der Bloch-Zustände $|n\mathbf{k}\rangle$:

$$\begin{aligned} \langle n'\mathbf{k}' | R | n\mathbf{k} \rangle &= G_{n'\mathbf{k}',n\mathbf{k}}(z) = \langle n'\mathbf{k}' | (z\mathbb{1} - H)^{-1} | n\mathbf{k} \rangle \\ &= \langle n'\mathbf{k}' | (z - E_n(\mathbf{k}))^{-1} | n\mathbf{k} \rangle \\ &= (z - E_n(\mathbf{k}))^{-1} \delta_{nn'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}. \end{aligned} \quad (1.60)$$

Die Ein-Teilchen-Greenfunktion für Bloch-Elektronen ist somit diagonal und gegeben durch:

$$\boxed{G_{n\mathbf{k}}(z) = \frac{1}{z - E_n(\mathbf{k})}.} \quad (1.61)$$

Die auf der reellen Energieachse gelegenen Pole dieser Funktion beschreiben somit Teilchen mit der Energie $E_n(\mathbf{k})$. Nun lassen wir z auf der oberen komplexen Halbebene auf die reelle Energieachse zulaufen und nehmen den Imaginärteil der Spur der Matrix:

$$\operatorname{Im} \sum_{n\mathbf{k}} G_{n\mathbf{k}}(E + i0^+) = \operatorname{Im} \sum_{n\mathbf{k}} \frac{1}{E + i0^+ - E_n(\mathbf{k})} \stackrel{(1.59)}{=} -\pi g(E). \quad (1.62)$$

Benutzt man nun wieder die Darstellung (1.58) der Delta-Distribution, so erhält man wieder die Zustandsdichte der Bloch-Elektronen (1.51):

$$g(E) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \sum_{n\mathbf{k}} \frac{1}{E + i0^+ - E_n(\mathbf{k})} = \sum_{n\mathbf{k}} \delta(E - E_n(\mathbf{k})). \quad (1.63)$$

Zuletzt wollen wir der Vollständigkeit halber noch die Ein-Teilchen-Spektraldichte für Bloch-Elektronen angeben:

$$S_{n\mathbf{k}}(E) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} G_{n\mathbf{k}}(E + i0^+) = \delta(E - E_n(\mathbf{k})). \quad (1.64)$$

2. Niederdimensionale Strukturen

Dieses Kapitel wird sich mit den elektronischen Eigenschaften und der praktischen Realisierung von Halbleiter-Heterostrukturen auf der Nanometerskala befassen. Im Folgenden werden wir als die *Dimensionalität* einer Nanostruktur die Anzahl der Dimensionen betrachten, in welcher die Beweglichkeit quasifreier Ladungsträger nicht eingeschränkt wird. Wir folgen damit einer Sprechweise, die sich allmählich in einem Großteil der Literatur etabliert hat. Um Verwirrung zu vermeiden, sollte allerdings nicht verschwiegen werden, dass dieser Sprachgebrauch genau komplementär zu einer ursprünglichen Empfehlung ist, immer die Anzahl der Dimensionen zu benennen, in denen die Translationssymmetrie des perfekten Kristalls gebrochen wird.¹ Beim Studium der von dieser Arbeit zitierten Originalliteratur wird man deswegen, abhängig von der Präferenz der Autoren, beide Konventionen vorfinden.

Die Physik niederdimensionaler Systeme hat seit dem ersten Vorschlag von Esaki und Tsu zur experimentellen Realisierung eines mesoskopischen quantenmechanischen Systems in Form eines Übergitters [ET70] bis heute enorme Fortschritte erzielt, und sicherlich die kühnsten Erwartungen übertroffen, sowohl was die enorme Bandbreite an technologischen Anwendungen, als auch die erfolgreiche Überprüfung verschiedenster theoretischer Vorhersagen betrifft. Daher ist es unmöglich an dieser Stelle erschöpfende Literaturhinweise zu geben; der interessierte Leser kann hier lediglich z. B. auf fortwährend aktualisierte Standardpublikationen in der Art von [Hau08] verwiesen werden.

In Abschnitt 2.1 beschäftigen wir uns mit der Klassifizierung niederdimensionaler Halbleiter-Heterostrukturen, während Abschnitt 2.2 den Einfluss der Dimensionalität auf die Zustandsdichte behandelt. Wir schließen dieses Kapitel mit einer kurzen Behandlung gängiger Quantenpunkt-Geometrien und Herstellungsverfahren in Abschnitt 2.3.

2.1. Klassifizierung niederdimensionaler Halbleiterstrukturen

Durch geschickte räumliche Anordnung von Halbleitermaterialien mit unterschiedlicher Bandlücke lässt sich die Beweglichkeit der Ladungsträger derart einschränken, dass diese im quantenphysikalischen Sinne als niederdimensionale Strukturen bezeichnet

¹Siehe dazu z. B. [Car03], sowie die Onlinepräsenz der US-amerikanischen National Nanotechnology Initiative, <http://www.nano.org>.

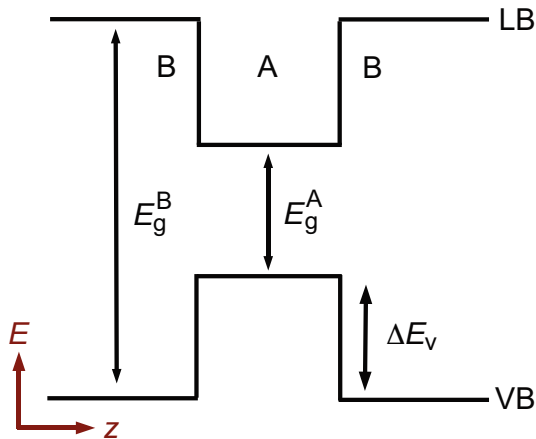


Abbildung 2.1.:

Schematisches Energiediagramm einer Typ-I-Halbleiter-Heterostruktur. Aufgetragen ist der Verlauf der Leitungsbandunterkante (LB) und Valenzbandoberkante (VB) entlang der z -Richtung. In dieser Richtung wird die Beweglichkeit quasifreier Ladungsträger im Material A (Elektronen und Löcher) jeweils durch geschickte Kombination mit einem Barrierenmaterial B mit dem Valenzbandversatz ΔE_v und den entsprechenden Bandlücken E_g^A und E_g^B eingeschränkt.

werden können. Dazu ist eine Strukturierung in der Größenordnung der kohärenten Phasenlänge der Ladungsträger notwendig [YC05].

Eine schematische Darstellung der potentiellen Energie einer solchen Halbleiter-Heterostruktur im Realraum findet sich in Abbildung 2.1. Durch die geschickte Kombination zweier Materialien A und B mit unterschiedlicher Bandlücke entsteht im Bereich des Materials A sowohl ein aus dem Leitungsbandversatz resultierendes Einschlusspotential für die Elektronen, als auch ein entsprechendes Potential aus dem Valenzbandversatz für die Löcher. Das dort gezeigte Energieschema ist das einer so genannten Typ-I-Heterostruktur [BO04]. In dieser sind gebundene Elektronen und Löcher im selben Raumbereich lokalisiert. Strukturen in denen die Bereiche unterschiedlicher Ladung räumlich getrennt sind, bezeichnet man als Heterostrukturen vom Typ II; da letztere in der vorliegenden Arbeit nicht simuliert werden, soll hier auch nicht weiter auf sie eingegangen werden.

Bettet man auf diese Weise eine hinreichend dünne Schicht eines Halbleiters mit einer kleineren Bandlücke in ein Material mit größerer Bandlücke, so erhält man einen **Quantenfilm**. Die Ladungsträger können sich in dieser Schicht parallel zur Grenzfläche quasifrei bewegen (zumindest im Sinne der im vorigen Kapitel eingeführten Effektivmassen-Näherung), während senkrecht zur Grenzfläche durch den Bandversatz ein Potentialtopf erzeugt wird, der zu Quantisierungseffekten in dieser Raumrichtung führt. Die verbleibende BZ einer solchen quasi-zweidimensionalen Struktur ist dann ein ebenfalls zweidimensionaler Bereich im reziproken Raum.

Ordnet man solche Schichten alternierend an, wobei der Abstand gleicher Schichten kleiner als die kohärente Phasenlänge der Ladungsträger sein soll, ist ein quantenmechanisches Tunneln über die Quantenfilme hinweg möglich. Die so erzeugten Strukturen nennt man *Übergitter* (engl. „*superlattices*“). Dadurch erzeugt man eine zusätzliche größere Periodizität in dieser Raumrichtung, die zu einer kleineren BZ in der entsprechenden Richtung des reziproken Raumes führt.

Eine entsprechende Einschränkung auf eine Dimension führt zu **Quantendrähten**

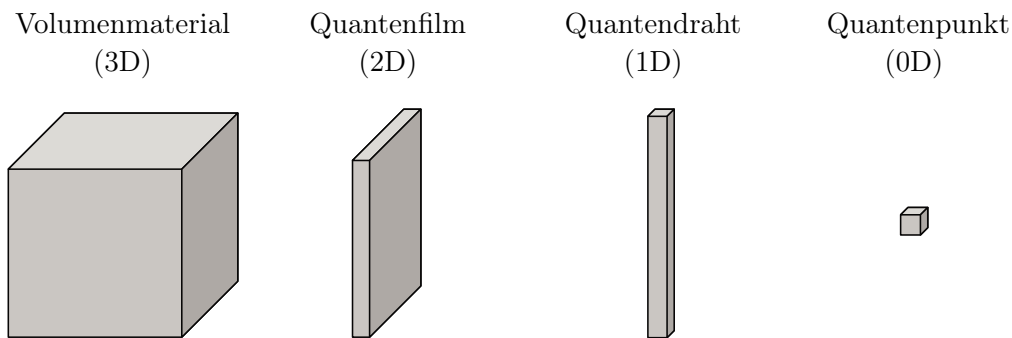


Abbildung 2.2.:

Schematische Darstellung von Halbleiter-Nanostrukturen verschiedener Dimensionalität.

(engl. „*quantum wires*“). Wird letztendlich die Beweglichkeit in allen drei Raumdimensionen eingeschränkt, so gelangt man zu effektiv nulldimensionalen Systemen, den **Quantenpunkten** (engl. „*quantum dots*“).

Wenn wir im weiteren Verlauf von einer A/B-Struktur sprechen, so bezeichnet A immer das Material mit der kleineren Bandlücke, in dessen Raumbereich also die quasifreien Ladungsträger eingeschlossen sein sollen, und B das Barrierenmaterial. Ein Quantenpunkt aus CdSe in einer ZnSe-Barriere wird somit z. B. kurz als CdSe/ZnSe-Quantenpunkt bezeichnet.

Die elektronischen und optischen Eigenschaften der niederdimensionalen Strukturen unterscheiden sich zum Teil erheblich von denen in Volumenmaterialien. In Abbildung 2.2 findet sich nochmals eine schematische Darstellung dieser niederdimensionalen Halbleiter-Nanostrukturen. Die Zustandsdichte dieser Systeme in der Näherung quasifreier Elektronen wird im folgenden Abschnitt 2.2 vorgestellt.

Eine gewisse Sonderstellung nehmen die so genannten **Nanosäulen** (engl. „*nanorods*“ und **Nanodrähte** (engl. „*nanowires*“) ein; dabei handelt es sich um stabförmige Systeme aus Metallen oder Halbleitern. Diese haben typischerweise einen Durchmesser von unter 10 bis ca. 100 nm, während ihr Aspektverhältnis A (das Verhältnis aus der Höhe einer Struktur zu ihrer lateralen Ausdehnung) zwischen $A \approx 5$ bis hin zu $A > 1000$ reichen kann. Obwohl manche Autoren im Sinne einer Kategorisierung die kleineren Strukturen dieser Art mit einem Aspektverhältnis von $A < 100$ oftmals als Nanosäulen bezeichnen, um diese von Nanodrähten abzugrenzen, ist diese Nomenklatur auch in der englischsprachigen Literatur keineswegs einheitlich, und die beiden Begriffe werden zumeist synonym benutzt. Nanosäulen zeigen ab einem bestimmten Durchmesser keine Effekte mehr, welche auf den oben beschriebenen direkten Einschluss von Ladungsträgern zurückzuführen sind. Sie unterscheiden sich von Volumenmaterialien allerdings immer durch ihr großes Oberfläche/Volumen-Verhältnis und ihre oftmals

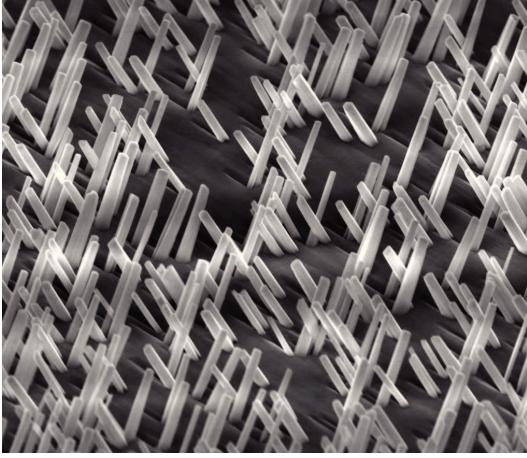


Abbildung 2.3.:

Aufnahme von GaN-Nanosäulen mit dem Rasterelektronenmikroskop. Die Herstellung der Proben erfolgte mit Molekularstrahlepitaxie auf einem Saphir-Substrat. Die hier gezeigten Säulen haben einen Durchmesser von 50–100 nm. Bild freundlicherweise überlassen von Gerd Kunert, Institut für Festkörperphysik, Universität Bremen.

hohe kristalline Qualität.

Die Abbildung 2.3 zeigt eine mit dem Rasterelektronenmikroskop gewonnene Aufnahme von GaN-Nanosäulen, welche freundlicherweise von Gerd Kunert vom Institut für Festkörperphysik (AG Hommel) der Universität Bremen überlassen wurde.

2.2. Quasifreie Zustandsdichten in drei bis null Dimensionen

Für in alle drei Raumrichtungen bewegliche freie Elektronen mit der isotropen Dispersion $E(\mathbf{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m_0$ ergibt sich wegen

$$\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int d^3k = \frac{4\pi\Omega}{(2\pi)^3} \int_0^\infty k^2 dk$$

mit dem Systemvolumen Ω nach kurzer Rechnung ein wurzelförmiger Verlauf der Zustandsdichte:

$$g^{3D}(E) = \sum_{\mathbf{k}} \delta\left(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}\right) = \frac{\Omega}{2\pi^2} \int_0^\infty dE' \frac{m_0}{\hbar^2} \sqrt{\frac{2m_0 E'}{\hbar^2}} \delta(E - E') = \frac{\Omega m_0^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E}. \quad (2.1)$$

Nehmen wir wieder im Rahmen der Effektivmassennäherung für (1.46) eine parabolische Dispersion der (Leitungsband-)Bloch-Elektronen im Zentrum der BZ an, so ergibt sich analog für das n -te Band im Kristall

$$g_n^{3D}(E) \propto m_n^{3/2} \Theta(E - E_n(\mathbf{k} = \mathbf{0})) \sqrt{E - E_n(\mathbf{k} = \mathbf{0})}, \quad (2.2)$$

also ein wurzelförmiger Verlauf der Zustandsdichte pro Band an der Bandkante. Für die durch eine nach unten offene Parabel anzunähernden Valenzbänder ist entsprechend E durch $-E$ zu ersetzen.

Im Vorgriff auf die Diskussion der elektronischen Eigenschaften niederdimensionaler Halbleitersysteme, wollen wir nun die Zustandsdichten für quasi zwei-, ein-, und null-dimensionale Systeme unter einfachen Modellannahmen berechnen. Beschränkt man die Beweglichkeit der Ladungsträger auf eine oder zwei Freiheitsgerade, so ergibt sich durch die unterschiedlichen Volumenelemente $\int d^D k$, mit $D = 1, 2$:

$$g_{\bar{n}}^{2D}(E) \propto m_n \Theta(E - E_{\bar{n}}^{2D}(\mathbf{k}_{\parallel} = \mathbf{0})), \quad (2.3)$$

$$g_{\bar{n}}^{1D}(E) \propto \sqrt{m_n} \Theta(E - E_{\bar{n}}^{1D}(\mathbf{k}_{\parallel} = \mathbf{0})) / \sqrt{E - E_{\bar{n}}^{1D}(\mathbf{k}_{\parallel} = \mathbf{0})}. \quad (2.4)$$

Hierbei ist \mathbf{k}_{\parallel} der D -dimensionale Wellenvektor, welche der quasifreien Bewegung entspricht und daher als kontinuierliche Quantenzahl verbleibt. Außerdem muss der Bandindex n durch einen Index \bar{n} ersetzt werden, der die *Subbänder* nummeriert. Diese entstehen durch die Einschränkung der Ladungsträgerbeweglichkeit. Unter Annahme eines unendlichen hohen Einschlusspotentials in z - bzw. y - z -Richtung erhält man das aus der Behandlung des Potentialkastens in der Quantenmechanik bekannte Ergebnis:

$$E_{\bar{n}}^{2D}(\mathbf{k}_{\parallel} = \mathbf{0}) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_n} \frac{n_z^2}{L_z^2} + E_n(\mathbf{k} = \mathbf{0}), \quad n_z \in \mathbb{N} \setminus 0, \quad (2.5)$$

$$E_{\bar{n}}^{1D}(\mathbf{k}_{\parallel} = \mathbf{0}) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_n} \left[\frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right] + E_n(\mathbf{k} = \mathbf{0}), \quad n_y, n_z \in \mathbb{N} \setminus 0. \quad (2.6)$$

Hierbei ist L_i die Abmessung des Potentialtopfes in Richtung i . Die Gesamtzustandsdichte ergibt sich wieder durch Summation über $\bar{n} = (n, n_z)$ bzw. $\bar{n} = (n, n_y, n_z)$. Schränkt man die Beweglichkeit durch ein wie auch immer geartetes Einschlusspotential in allen drei Raumdimensionen ein, so existiert keine Bandstruktur mehr und das Spektrum ist diskret:

$$g_{\bar{n}}^{0D}(E) \propto \sum_{\bar{n}} \delta(E - E_{\bar{n}}). \quad (2.7)$$

Die Wertemenge der Quantenzahl \bar{n} ist dann insbesondere durch die spezifische Geometrie des Potentials bestimmt.

2.3. Quantenpunkte: Geometrie und Herstellung

In diesem Abschnitt werden wir uns näher mit nulldimensionalen Halbleiter-Nanostrukturen, den Halbleiter-Quantenpunkten (QP), beschäftigen. Aufgrund ihrer diskreten Zustandsdichte werden diese auch oftmals, obwohl in mancherlei Hinsicht sicherlich missverständlich, als „künstliche Atome“ bezeichnet. Durch die fortwährende Verfeinerung der Verfahren sowohl der Epitaxie als auch der chemischen Synthese ist es heute möglich, Quantenpunkte mit einer breiten Vielfalt an Formen und aus den unterschiedlichsten Materialsystemen herzustellen. Sie verfügen sowohl in der Grundlagenforschung, als auch in der Optoelektronik und der Herstellung von Halbleiter-Bauelementen über ein sehr breites Anwendungspotential (siehe z. B. [Tur96, Wan07,

Rog08, Mic09], u. v. a.). Isolierte Quantenpunkte können als Quelle für einzelne Photonen benutzt werden [MKB⁺00, WGJ⁺09] und sind Kandidaten für die Realisierung einfacher Quantencomputer [LD98, ZBS⁺02, Bay02].

Zudem werden kolloidale QP, so genannte **Nanokristalle** (NK) in der Medizinischen Physik und der Biomedizin inzwischen erfolgreich eingesetzt, um per *in vitro*- und *in vivo*-Bildgebung sowohl histologische Analysen als auch chirurgische Anwendungen zu unterstützen. Eine empfehlenswerte Einführung in letzteren (für die Mehrzahl der Physiker sicherlich etwas exotischen und schwer überschaubaren) Anwendungsbereich findet sich z. B. in den vielbeachteten *Science*-Publikationen von Bruchez *et al.* [BMG⁺98] und Michalet *et al.* [MPB⁺05]. Aber auch „traditionelle“ technische Anwendungen, wie z. B. Solarzellen mit hohem Wirkungsgrad lassen sich unter Zuhilfenahme von Nanokristallen realisieren [Jha09].

Alle niederdimensionalen Nanostrukturen, insbesondere also auch Quantenpunkte, haben gemeinsam, dass der in Abb. 2.1 gezeigte Potentialverlauf durch Variation der Größe und/oder chemischen Zusammensetzung leicht manipulierbar ist. Dadurch kann das elektronische Spektrum in weiten Grenzen beeinflusst werden (man erinnere sich an das einfache Bild des Elektrons im Potentialkasten), was sich wiederum direkt auf die optischen Eigenschaften (z. B. die Lage der exzitonischen Absorption) sowie die Transporteigenschaften (z. B. den differentiellen elektrischen Widerstand) auswirkt. Als ein Beispiel unter vielen seien exemplarisch Experimente genannt, die das elektronische Spektrum von sphärischen Nanokristallen als Funktion ihres Durchmessers [NB96, ARH⁺99] oder ihrer chemischen Zusammensetzung [ZFZ⁺07, ZF08] ermittelt haben.

Zwei wichtige Verfahren zur Herstellung solcher Quantenpunkte werden im Folgenden aufgelistet. Sie haben typischerweise unterschiedliche Quantenpunktgeometrien zur Folge. Die Anwendbarkeit dieser unterschiedlichen Verfahren ist durch die jeweiligen Materialeigenschaften der betreffenden Halbleiter und durch die gewünschten physikalischen Eigenschaften beschränkt.

2.3.1. Selbstorganisiertes epitaktisches Wachstum

Beim selbstorganisierten Wachstum mit Hilfe von Molekularstrahlepitaxie (engl. „*Molecular Beam Epitaxy*“, kurz MBE) [PV98] oder Metallorganischer Gasphasenepitaxie (engl. „*Metal Organic Vapour Phase Epitaxy*“, kurz MOVPE) [PP00] entstehen so genannte selbstorganisierte Quantenpunkte durch das schichtweise Auftragen verschiedener Halbleitermaterialien. Je nach Grad der Abweichung der betreffenden Gitterkonstanten kommt es hierbei zu verschiedenen Wachstumsmodi.

Ist die Gitterfehlpassung vernachlässigbar, so kommt es zu schichtweisen Wachstum. Dieser Wachstumsmodus wird *Frank-van-der-Merve-Wachstum* genannt.

Bei großer Gitterfehlpassung zwischen zwei Materialien herrscht der *Volmer-Weber-Wachstumsmodus* vor; hier bilden sich unmittelbar dreidimensionale Inseln des aufgetragenen Materials auf dem Substrat, da die Oberflächenenergie der Schicht und die

Energie der Grenzfläche zusammen kleiner sind als die Oberflächenenergie des Substrats.

Bei kleinen Gitterfehlanpassungen herrscht der *Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus* [SK39] vor. Hierbei erfolgt zunächst ein *pseudomorphes* schichtweises Wachstum, d. h. die Gitterkonstante des Substrats wird vom aufgewachsenen Material angenommen. Dies führt zu einem Anstieg an Verspannungsenergie, welche nach einigen Monolagen durch Bildung charakteristischer dreidimensionaler Inseln wieder abgebaut wird. Der Anstieg an Oberflächenenergie durch die Bildung der Inseln muss dabei natürlich betragsmäßig kleiner sein als der Abbau an Verspannungsenergie. Es entstehen charakteristische Strukturen aus dem aufgewachsenen Material, die sich in der Regel noch auf einigen Monolagen desselben befinden. Die Struktur bildet damit einen Quantenpunkt, der durch eine so genannte *Benetzungsschicht* (engl. „Wetting-Layer“) (WL) gleichen Materials vom Substrat getrennt ist und auch wieder mit dem Substratmaterial als Barriere überwachsen werden kann. Die durch dieses Verfahren entstehenden Quantenpunkte können unterschiedlich geformt sein. Man beobachtet u. a. Pyramiden mit quadratischer oder hexagonaler Grundfläche, sowie kugelhappen- oder kegelförmige Strukturen, abhängig von den Wachstumsbedingungen und der unterliegenden Kristallstruktur. Ebenso kann der QP als Mischsystem aus zwei oder mehreren Materialien bestehen. Einige wenige ausgewählte Materialbeispiele sind:

- InAs/GaAs, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$
- GaN/AlN
- InN/GaN, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$
- CdSe/ZnSe

2.3.2. Chemische Synthese

Wie wir bereits erwähnten werden durch kolloidale chemische Synthese gewonnene Quantenpunkte als Nanokristalle bezeichnet. Bestehen sie lediglich aus einem Material, stellen sie quasi mikroskopisch kleine Einkristalle dar und sind in Lösung praktisch verspannungsfrei, da sie gleichmäßig relaxieren können. Sie sind zumeist, bis auf die Facettierung der Oberfläche durch die unterliegende Kristallstruktur, kugelförmig bis leicht prolat oder oblat. Eine Absättigung freistehender Oberflächenbindungen erfolgt je nach gewünschter Anwendung mit Liganden verschiedener Art; dies kann mit weiteren Halbleiter- oder auch mit organischen Materialien erfolgen. Solche unverspannten Nanokristalle können ebenfalls als Legierung aus zwei oder mehreren Materialien realisiert werden.

Zusätzlich können reine oder gemischte NK als Kern mit einer dünnen Oberflächenschale aus einem weiteren Halbleitermaterial überzogen werden. Man spricht dann

(a) SK-Quantenpunkt auf Benetzungsschicht (b) Kolloidaler Nanokristall

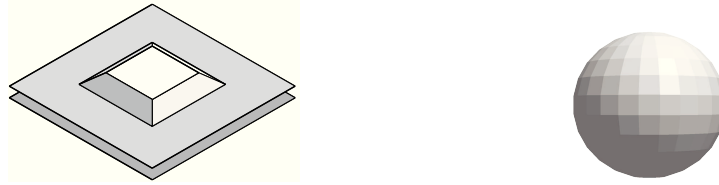


Abbildung 2.4.:

Schematische Darstellung zweier verschiedener in dieser Arbeit behandelte Quantenpunkt-Geometrien. Die Flächen zeigen den räumlichen Verlauf des Bandversatzes. (a) Im Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus epitaktisch hergestellter Quantenpunkt in Form einer trinkierter Pyramide auf einer Benetzungsschicht aus dem gleichen Material. (b) Kolloidaler Nanokristall.

gemäß der englischen Bezeichnung von *Core-Shell-Nanokristallen* vom Typ A/B. Besitzen die Kern- und Schalen-Materialien A und B hinreichend unterschiedliche Gitterkonstanten ist allerdings die Spannungsfreiheit nicht mehr gegeben.

Auch für die NK seien hier einige wenige von vielen möglichen Materialbeispielen genannt:

- Si
- CdS
- ZnSe
- InAs
- CdSe, CdSe/ZnS, CdSe/ZnSe
- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$, $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}/\text{ZnSe}$
- $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$

Kolloidale Nanokristalle können mittlerweile so günstig und präzise hergestellt werden, dass sie kommerziell erhältlich sind; die Lage ihres Absorptions- bzw. Emissionsmaximums sowie die zugehörige spektrale Breite sind dabei meist nebst experimentellen Musterspektren angegeben.²

Wir werden uns in der vorliegenden Arbeit neben verschiedenen Volumenmaterialien ausschließlich mit QP-Geometrien beschäftigen, die mit diesen beiden Verfahren erzielt wurden. Weitere Verfahren, wie z. B. die Fotolithografie kombiniert mit Epitaxie, sollen

²Siehe z. B. <http://www.sigmaaldrich.com> für kommerziell vertriebene CdS- und CdSe-Nanokristalle.

im Rahmen dieser Arbeit nicht erläutert werden. Es sei auf die umfangreiche Literatur zur Nanostrukturierung verwiesen (vergl. [Fah03] u. v. a.).

Im Speziellen handelt es sich bei den in dieser Arbeit simulierten Systemen um folgende Realisierungen, deren Geometrien zusätzlich in Abb. 2.4 verdeutlicht werden:

- GaN-Quantenpunkte auf einer GaN-Benetzungsschicht, eingebettet in AlN als Umgebungsmaterial. Die unterliegende Kristallstruktur ist die Zinkblende-Struktur, und die QP haben die Form einer sich in [001]-Richtung verjüngenden trun-kierten Pyramide.
- Sphärische Nanokristalle aus reinem CdSe sowie reinem ZnSe in Zinkblende-Struktur.
- Homogen gemischte sphärische Nanokristalle aus $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ in Zinkblende-Struktur.

3. Parametrisierte Modellierung elektronischer Eigenschaften

In diesem Kapitel werden einige gängige Modelle zur Bestimmung der elektronischen Eigenschaften von Festkörpern, insbesondere Halbleitern, behandelt und ihre Anwendung auf niederdimensionale Heterostrukturen angedeutet.

Die Lösung der Ein-Elektronen-Schrödinger-Gleichung (1.9) ist, ungeachtet ihrer einfachen Form, hochgradig nichttrivial und auch numerisch nur unter vereinfachenden Modellannahmen möglich. Wird die Translationssymmetrie in einer oder mehreren Raumrichtungen durch ein Einschlusspotential gebrochen, wird das Problem zusätzlich verkompliziert. Hochmoderne *ab initio*-Modelle, wie beispielsweise die Kombination verschiedener Modifikationen der Dichtefunktionaltheorie mit G_0W_0 -Rechnungen (DFT+ G_0W_0 @OEPx) (z. B. [RQN⁺05]) können inzwischen Bandstrukturen von Volumenhalbleitern in erstaunlich guter Übereinstimmung mit experimentellen Resultaten liefern; dennoch liefern diese Methoden für einige Materialien bisweilen immer noch Ergebnisse, die quantitativ und qualitativ nicht für alle Anwendungen ausreichen [MBC10]. Zudem ist ihre Anwendbarkeit auf Heterostrukturen aus Gründen der numerischen Kapazität immer noch auf relativ kleine Systeme beschränkt (vergl. z. B. [PWGG04, LW04]). Somit ist man in der Praxis oftmals darauf angewiesen, auf parametrisierte Modelle zurückzugreifen.

Zunächst wird das empirische Pseudopotential-Modell kurz vorgestellt (Abschnitt 3.1), da wir im Laufe dieser Arbeit einige damit erzielte Ergebnisse aus der Literatur zu Vergleichszwecken benutzen werden. Anschließend folgt eine ausführlichere Behandlung von Effektivmassen-, $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ - und Tight-Binding-Modellen (Abschnitte 3.2 bis 3.4), deren Verständnis die Grundlage für die weitere Diskussion der in dieser Arbeit explizit benutzten Modellverfahren bildet. Die Behandlung der elektronischen Eigenschaften von Halbleiter-Nanostrukturen geschieht in dieser Arbeit konkret mit Hilfe des Effective-Bond-Orbital-Modells (EBOM), dem daher in Folge ein eigenes Kapitel gewidmet wird.

3.1. Pseudopotential-Modelle

Bei den Pseudopotential-Modellen wird das elektronische Problem zunächst vereinfacht, indem die Valenzelektronen getrennt von dem durch die inneren Schalen effektiv abgeschirmten Atomkern betrachtet werden. Diese übliche und physikalisch sicherlich

vernünftige Näherung liegt prinzipiell auch allen anderen in diesem Abschnitt noch vorzustellenden Modellen zugrunde. In der Nähe des Kernes liefern die Wellenfunktionen der Elektronen aus den inneren Schalen nicht-verschwindende Beiträge und müssen deswegen orthogonal zu denen der Valenzelektronen sein. Daher ist zu erwarten, dass alle Wellenfunktionen in Kernnähe starke räumliche Oszillationen aufweisen, welche eine numerische Lösung zusätzlich erschweren.

Um dieses Problem zu umgehen, teilt man die Wellenfunktionen der Valenzelektronen räumlich in zwei Teile auf. Man betrachtet dann einen glatten Teil, die so genannte *Pseudowellenfunktion* und einen stark oszillierenden Teil. Wenn man nun das ursprüngliche Potential $V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ eines Kernes am Ort \mathbf{R}_i ¹ für die Valenzelektronen im Hamilton-Operator durch ein schwächeres effektives Potential, das so genannte *Pseudopotential* $V_{\text{pp}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ ersetzt, so erhält man den Pseudopotential-Hamilton-Operator H_{pp} :

$$H_{\text{pp}} = \frac{p^2}{2m_0} + \sum_i V_{\text{pp}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i). \quad (3.1)$$

Die Pseudowellenfunktion wird nicht allzu empfindlich von der Form des Pseudopotentials in Kernnähe abhängen; zudem wird es sich für große Abstände (oberhalb eines kritischen Radius r_c) wie das Coulomb-Potential eines Ions verhalten, dessen effektive Ladung sich aus der des Kernes abzüglich der Elektronen der inneren Schalen zusammensetzt. Dies wird in Abb. 3.1 verdeutlicht. Da das Pseudopotential im Vergleich zum wirklichen Potential als schwach genug für eine störungstheoretische Behandlung angenommen werden kann, bietet sich eine Entwicklung der gesuchten Eigenzustände $|\psi_{\text{pp}}\rangle$ nach Impuls-Eigenzuständen $|\mathbf{k}\rangle$ mit $\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ an, welche bekanntlich die Eigenzustände der Ein-Teilchen-Schrödinger-Gleichung (1.9) für $V(\mathbf{r}) = 0$ bilden:

$$|\psi_{\text{pp}}\rangle = \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{G}} |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle. \quad (3.2)$$

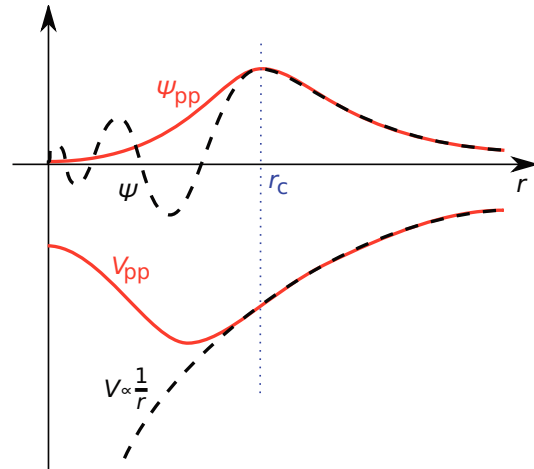
\mathbf{G} läuft hierbei über alle Vektoren des reziproken Gitters. Wird die Pseudopotential-Zustandsdichte und -Bandstruktur selbstkonsistent an gewünschte Charakteristika der Bandstruktur, z. B. die Bandlücke, effektive Massen, etc. angepasst, erhält man das **empirische Pseudopotential-Modell** (EPM) (vergl. [CC88, Abb. 3.3] für eine Darstellung des Iterationsschemas).

Da in der vorliegenden Arbeit lediglich Ergebnisse aus Pseudopotential-Rechnungen zu Vergleichszwecken herangezogen werden, soll es hier bei dieser kurzen Einführung belassen werden. Detaillierte Ausführungen zur Anwendung auf Volumenmaterialien, insbesondere hinsichtlich der Anwendung auf in der Zinkblende-Struktur kristallisierende Halbleiter, finden sich z. B. in [YC05].

¹Wir benutzen hier den die Kerne nummerierenden Index i , da wir in dieser Arbeit mit den unindizierten \mathbf{R} üblicherweise die Vektoren des zugehörigen Bravais-Gitters bezeichnen.

Abbildung 3.1.:

Schematischer Verlauf des Pseudopotentials V_{pp} und der zugehörige Pseudopotential-Wellenfunktion ψ_{pp} . Zusätzlich eingezeichnet ist ein (abgeschirmtes) ionisches Potential $V \propto 1/r$ samt Wellenfunktion ψ . Oberhalb des kritischen Radius r_c fallen die Resultate für das Pseudopotential und das ionische Potential zusammen.



Pseudopotential-Modelle werden auch seit einiger Zeit erfolgreich zur Berechnung der elektronischen und optischen Eigenschaften von niederdimensionalen Strukturen wie Quantenpunkten benutzt, vergl. z. B. [WZ98, WZ99, BZ05] für die Anwendung auf selbstorganisierte QP, sowie [WZ96, FFWZ99] für kolloidale NK. Pseudopotential-Rechnungen liefern Resultate mit Auflösung auf atomarer Skala. Ein wesentlicher Nachteil ist der im Vergleich mit den anderen in diesem Kapitel vorgestellten Methoden beträchtliche numerische Aufwand. Wir werden in Teil II und III detaillierter auf diese Resultate eingehen.

3.2. Effektivmassen-Modelle

Die in Abschnitt 1.4.2 bereits für Volumenmaterialien vorgestellte Effektivmassennäherung kann auch auf Heterostrukturen übertragen werden. Diese betrachtete Vorgehensweise soll zunächst näher auf ihre physikalischen Grundlagen hin betrachtet werden.

Die Grundannahme ist, dass die Ortsabhängigkeit eines externen Einschlusspotentials $V^{\text{ext}}(\mathbf{r})$ nur schwach innerhalb der Einheitszelle variiert. Somit ist das damit verbundene induzierte Feld $-\nabla V^{\text{ext}}(\mathbf{r})$ schwächer als das Feld $-\nabla V(\mathbf{r})$ aus dem effektivem Kristallpotential $V(\mathbf{r})$, welches sich innerhalb der Einheitszelle stark ändert. Es wird also angenommen, dass der Einfluss des Kristallpotentials weiterhin hinreichend durch Absorption in die effektive Masse betrachtet werden kann; diese Näherung ist keineswegs trivial, da die Definition einer (anisotropen) effektiven Masse entlang einer bestimmten Richtung im reziproken Raum eigentlich an die Existenz einer entsprechenden Bandstruktur gekoppelt ist. Letztere ist allerdings im Falle gestörter Gitterperiodizität gar nicht definiert.

Erstaunlicherweise liefert die Effektivmassen-Näherung gerade in ihrer Erweiterung auf mehrere gekoppelte Bänder, dem im nächsten Abschnitt noch vorzustellenden $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modell, gute Ergebnisse. Eine tiefere Diskussion und Begründung der Anwendbarkeit auf Heterostrukturen findet sich in [Bur87] und [Bur92].

In der einfachst denkbaren Ausführung ergänzt man den Hamilton-Operator $H_{e/h}$ eines quasifreien Elektrons bzw. Lochs mit der entsprechenden effektiven Masse $m_{e/h}$ um ein entsprechendes Einschlusspotential $V_{e/h}^{\text{ext}}(\mathbf{r})$ (z. B. der Art von Abb. 2.1):

$$H_e = \frac{p^2}{2m_e} + V_e^{\text{ext}}(\mathbf{r}), \quad (3.3)$$

$$H_h = \frac{p^2}{2m_h} + V_h^{\text{ext}}(\mathbf{r}). \quad (3.4)$$

In solchen einfachen *Ein-Band-Effektivmassen-Modellen* wird zwar die vereinfachte Volumen-Bandstruktur der beteiligten Materialien sowie ein Einschlusspotential berücksichtigt, aber Effekte der *Bandmischung* können nicht abgebildet werden. Ein erneuter Blick auf Abb. 1.4 zeigt beispielsweise für die Zinkblende-Struktur, dass am Γ -Punkt zwei (jeweils spinentartete) Bänder, das Schwerlochband und das Leichtlochband, energetisch zusammenfallen. Bei vielen Materialien ist die Spin-Bahn-Aufspaltung darüber hinaus so klein, dass auch das Split-Off-Band energetisch sehr nahe rückt, in dem Sinne, dass $E_g \ll \Delta_{\text{so}}$ gilt (z. B. ist bei den meisten III-Nitriden $\Delta_{\text{so}} < 20$ meV [VM03]).

Die energetisch niedrigsten Zustände in Heterostrukturen aus direkten Halbleitern rühren jedoch zumeist von Zuständen vom Γ -Punkt her.² In diesen Fällen ist es oftmals nicht mehr möglich, beispielsweise die elektronischen Eigenschaften von Löchern in Heterostrukturen befriedigend durch ein einzelnes Valenzband zu beschreiben. Zusätzlich werden wir feststellen, dass für eine detailliertere Beschreibung dieser elektronischen Eigenschaften in endlichen Hilberträumen auch Kopplungen zwischen Leitungsband- und Valenzband-Zuständen berücksichtigt werden müssen.

Trotzdem können Ein-Band-Effektivmassen-Modelle in vielen Fällen erstaunlich gute Resultate bei vergleichsweise niedrigem numerischen und analytischen Aufwand liefern und werden daher häufig auch auf Quantenpunkte angewendet (vergl. [GSB95, WHFJ96, SG03] u. v. a.). Eine entsprechende Erweiterung der Effektivmassen-Modelle stellen die $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modelle dar, die im nächsten Abschnitt detaillierter behandelt werden.

3.3. $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modelle und Envelope Function Approximation

In diesem Abschnitt soll die Grundidee gängiger $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modelle und ihre Anwendung auf Halbleiter-Nanostrukturen näher erläutert werden. Die in dieser Arbeit benutzten Tight-Binding-Modelle können prinzipiell auch ohne den Umweg über das $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modell erhalten werden; insbesondere enthält der im nächsten Kapitel vorgestellte Tight-Binding-Hamilton-Operator für das fcc-Gitter den entsprechenden $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Hamilton-Operator als Grenzfall für $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}$. Allerdings sind $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modelle so weit verbreitet,

²Wir werden in diesem Kapitel noch näher auf die genaue Bedeutung dieser Sprechweise eingehen.

dass es sicherlich instruktiv ist, die wesentlichen Begriffe und Konzepte nochmals darzustellen. Dies wird dem Leser auch die Beschäftigung mit der zitierten Originalliteratur wesentlich erleichtern. Für eine ausführlichere Behandlung dieser Konzepte und speziell der $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modelle für Materialien mit Diamant- oder Zinkblende-Struktur seien neben dem Übersichtsartikel [Kan82] insbesondere die Originalarbeiten von Luttinger und Kohn [LK55] und Kane [Kan56, Kan57] empfohlen.

3.3.1. $\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{p}$ -Darstellung

Benutzt man die Form des Bloch-Theorems $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, Gl. (1.11), in der Ein-Elektronen-Schrödinger-Gleichung (1.9),

$$\left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}) \right] \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k})\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}),$$

so erhält man die $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Gleichung nebst dem entsprechenden Hamilton-Operator $H^{\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}}$ für die Amplitudenfunktionen $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$:

$$H^{\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \equiv \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0}\mathbf{k} \cdot \mathbf{p} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}) \right] u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k})u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (3.5)$$

Allgemein existiert für jedes feste $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ ein Satz von Eigenfunktionen $u_{n\mathbf{k}_0}(\mathbf{r})$ von Gl. (3.5), die eine orthonormierte Basis des Hilbertsraums derjenigen Funktionen mit der Periodizität des unterliegenden Bravais-Gitters bilden. Diese $u_{n\mathbf{k}_0}(\mathbf{r})$ bezeichnet man auch als $\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{p}$ -Darstellung oder *Luttinger-Kohn-Funktionen*. Man kann die Gleichung (3.5) entsprechend umschreiben,

$$\left[H^{\mathbf{k}_0\cdot\mathbf{p}} + \frac{\hbar}{m_0}(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{p} + \frac{\hbar^2}{2m_0}(k^2 - k_0^2) \right] u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k})u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (3.6)$$

mit

$$H^{\mathbf{k}_0\cdot\mathbf{p}} = \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0}\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{p} + \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}) \right]. \quad (3.7)$$

Wir wollen die Symmetrie-Eigenschaften dieses Operators nun etwas näher betrachten und wählen o. B. d. A. $\mathbf{k}_0 = \mathbf{0}$. Am Γ -Punkt ($\mathbf{k} = \mathbf{0}$) reduziert sich dann Gl. (3.6) auf:

$$H^{\mathbf{0}}u_{n\mathbf{0}}(\mathbf{r}) = \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}) \right] u_{n\mathbf{0}}(\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{0})u_{n\mathbf{0}}(\mathbf{r}). \quad (3.8)$$

Da \mathbf{p}^2 ein skalarer Operator ist, trägt der Operator $H^{\mathbf{0}} = \mathbf{p}^2/(2m_0) + V(\mathbf{r})$ in Gl. (3.6) die Symmetrie der Punktgruppe des unterliegenden Kristallgitters – im Gegensatz zum entsprechenden Operator $H^{\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}}$ in Gl. (3.5) für $\mathbf{k} \neq \mathbf{0}$ (oder allgemein Gl. (3.6) für $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}_0$), bei dem der nicht-rotationssymmetrische $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Term diese Übereinstimmung

abseits des BZ-Zentrums aufhebt. Demzufolge müssen die Energien $E_n(\mathbf{0})$ und Amplitudenfunktionen $u_{n\mathbf{0}}(\mathbf{r})$ zu einer der irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe des entsprechenden Kristallgitters gehören³ (vergl. z. B. [DJ08, Kap. 13]).

3.3.2. Matrixdarstellung des $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modells

Die Bedeutung der einzelnen Bestandteile von $H^{\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}}$ wird insbesondere deutlich, wenn man die Matrixelemente dieses Operators genauer betrachtet. Unter Benutzung der Dirac-Notation $\langle \mathbf{r} | u_{n\mathbf{k}} \rangle = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ und der Vereinbarung, dass alle Erwartungswerte von Operatoren A bezüglich der $|u_{n\mathbf{k}}\rangle$ über eine primitive Einheitszelle integriert werden,

$$\langle u_{n\mathbf{k}} | A | u_{n'\mathbf{k}} \rangle \equiv \int_{\text{pEZ}} d^3r u_{n'\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) A u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (3.9)$$

erhält man die Matrix-Vektor-Eigenwertgleichung bezüglich der Basiszustände $\{|u_{n\mathbf{k}_0}\rangle\}$:

$$\sum_{n'} H_{nn'}^{\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}} c_{nn'} = \sum_{n'} \langle u_{n\mathbf{k}_0} | H^{\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}} | u_{n'\mathbf{k}_0} \rangle c_{nn'} = E_n(\mathbf{k}) c_{nn}, \quad (3.10)$$

mit

$$\langle u_{n\mathbf{k}_0} | H^{\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}} | u_{n'\mathbf{k}_0} \rangle = \left[E_n(\mathbf{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2m_0} (k^2 - k_0^2) \right] \delta_{nn'} + \frac{\hbar}{m_0} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{p}_{nn'} \quad (3.11)$$

und

$$\mathbf{p}_{nn'} = \langle u_{n\mathbf{k}_0} | \mathbf{p} | u_{n'\mathbf{k}_0} \rangle. \quad (3.12)$$

Die Darstellung (3.10) ist im Prinzip noch exakt und ermöglicht es einem, zumindest theoretisch, aus der Kenntnis der Energien $E_n(\mathbf{k}_0)$ und der betreffenden Matrix-Elemente an einem beliebigen Punkt \mathbf{k}_0 die Eigenwerte und -Zustände für die gesamte erste Brillouin-Zone zu extrapolieren.

Für $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ ist die Matrix $\underline{H}^{\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}}$ natürlich diagonal, da die Zustände $|u_{n\mathbf{k}_0}\rangle$ die Eigenzustände von $H^{\mathbf{k}_0\cdot\mathbf{p}}$ sind. Für $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}_0$ gilt dies nicht mehr, so dass $\underline{H}^{\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}}$ endliche Nicht-Diagonalelemente bekommt. Da diese formal die nicht-verschwindende Kopplung zwischen verschiedenen $|u_{n\mathbf{k}_0}\rangle \neq |u_{n'\mathbf{k}_0}\rangle$ beschreiben, findet der Term

$$\frac{\hbar}{m_0} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{p}_{nn'} = \frac{\hbar}{m_0} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \langle u_{n\mathbf{k}_0} | \mathbf{p} | u_{n'\mathbf{k}_0} \rangle, \quad (3.13)$$

welcher die Wellenfunktionen bzw. Zustände aus unterschiedlichen irreduziblen Darstellungen mischt, seine natürliche Interpretation als Kopplungsstärke zwischen verschiedenen Bändern. Diese wird auch $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Wechselwirkung genannt und durch die Größe des Matrixelementes $\mathbf{p}_{nn'}$ charakterisiert.

³Der Einfluss des Spins soll hier zunächst der Einfachheit halber vernachlässigt werden.

In der Praxis kennt man natürlich nicht alle Eigenzustände $|u_{n\mathbf{k}_0}\rangle$. Man diagonalisiert $H^{\mathbf{k}_0\mathbf{p}}$ in einer endlichen Basis von geeigneten Eigenzuständen (welche über n jeweils mit einem Bandindex verbunden sind) und betrachtet den Einfluss nicht mitgenommener Bänder mit quantenmechanischer Störungstheorie nach Löwdin [L51]. Der $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Term wird dabei als Störung betrachtet. Zudem wählt man für Halbleiter mit direkter Bandlücke bei Γ naheliegenderweise $\mathbf{k}_0 = \mathbf{0}$.

Der Geltungsbereich des $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modells ist auch innerhalb des beschränkten Basissets zusätzlich auf einen kleinen Bereich um den kritischen Punkt \mathbf{k}_0 beschränkt; dies werden wir im weiteren Verlauf dieser Arbeit auch noch im Vergleich mit anderen Modellen an einem konkreten Materialbeispiel diskutieren.

3.3.3. Anwendung auf die Zinkblende-Struktur

Aus gruppentheoretischen Überlegungen kann ermittelt werden, welche irreduziblen Darstellungen für die Zustände $|u_{n\mathbf{k}_0}\rangle$ für die Zinkblendestruktur überhaupt in Frage kommen. Mit ausgefeilten spektroskopischen Methoden können die jeweiligen Darstellungen dann entsprechenden Punkten der Bandstruktur zugeordnet werden. Es stellt sich dann heraus, dass sich bei Vernachlässigung des Spins bei $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ die Zustände an der Leitungsbandunterkante unter den Symmetrioperationen des Kristallgitters wie ein Skalar transformieren müssen, während die Zustände an der Valenzbandoberkante derselben Transformationsvorschrift wie die Koordinatenachsen x, y, z gehorchen (vergl. [EH97] u. v. a.).⁴

Eine geeignete Koordinatendarstellung dieser endlichen Basis lässt sich leicht finden; die aus der Atomphysik bekannten skalaren s -Orbitale ($l = 0$) und sich vektoriell transformierenden p -Orbitale p_x, p_y und p_z ($l = 1$) erfüllen diese Voraussetzungen.⁵ Hierbei ist l die Quantenzahl des Betrags des Bahndrehimpulses. Wir werden die zugehörigen Zustände im Folgenden kurz mit

$$|s\rangle, |x\rangle, |y\rangle, |z\rangle \quad (3.14)$$

bezeichnen. Wenn bei Berücksichtigung des Spins jedes Orbital von zwei Elektronen mit jeweils entgegengesetzter Spin-Orientierung σ besetzt ist, schreiben wir die Basis dementsprechend

$$|s \uparrow\rangle, |x \uparrow\rangle, |y \uparrow\rangle, |z \uparrow\rangle, |s \downarrow\rangle, |x \downarrow\rangle, |y \downarrow\rangle, |z \downarrow\rangle, \quad (3.15)$$

mit der üblichen Kurzschreibweise

$$|\alpha, \sigma\rangle \equiv |\alpha\rangle |\sigma\rangle \equiv |\alpha\rangle \otimes |\sigma\rangle, \quad \alpha \in \{s, x, y, z\}. \quad (3.16)$$

⁴Streng genommen mischt die fehlende Inversionssymmetrie der Zinkblende-Struktur die jeweiligen irreduziblen Darstellungen von LB und VB wieder; dieser Effekt ist aber sehr klein und wird gemeinhin in Parametrisierungen des $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modells vernachlässigt [Loe97, EH97].

⁵Natürlich nur, wenn sie mit einer geeigneten rotationssymmetrischen Funktion $R(r)$ multipliziert werden, welche im Unendlichen hinreichend rasch verschwindet, um die Quadratintegrabilität zu gewährleisten.

Die Energien am Γ -Punkt werden gemeinhin auch synonym mit der entsprechenden Bezeichnung der zugehörigen irreduziblen Darstellung der Gruppe T_d der Zinkblende-Struktur bezeichnet, gelegentlich erweitert um einen Index „c“ für das Leitungsband oder „v“ für das Valenzband. Dies führt zur gängigen Bezeichnung Γ_1^c für die nicht-entartete LB-Unterkante und Γ_{15}^v für die dreifach entartete Valenzbandoberkante.

Durch die Einführung des Spins in die Modelle ändern sich die irreduziblen Darstellungen, und man müsste streng genommen die Bezeichnungen anpassen. Zudem wird der Entartungsgrad der VB-Oberkante durch die Absenkung des Split-Off-Bandes modifiziert. In der Literatur ist es zumeist üblich, die Bezeichnungen für die nicht spin-verdoppelte Bandstruktur beizubehalten. Der Einfachheit halber werden wir diese Konvention im Folgenden übernehmen.

In Anhang A wird am Beispiel der Zinkblende-Struktur die explizite Darstellung der Matrix $\underline{H}^{\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}}$ für $\mathbf{k}_0 = \mathbf{0}$ in der endlichen Basis (3.15) angegeben. Damit können ein Leitungsband und drei Valenzbänder pro Spinprojektion parametrisiert werden.

3.3.4. Envelope-Function-Näherung

Da das $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modell letztendlich aus der Anwendung des Bloch-Theorems in der Ein-Elektronen-Näherung folgt, muss es natürlich für die Anwendung auf Systeme, deren Translationsinvarianz in Richtung j eingeschränkt wird, entsprechend modifiziert werden. Die Grundlage dafür liefert wieder die bereits in Abschnitt 3.2 vorgestellte Annahme eines auf der Einheitszelle im Gegensatz zum „ionischen“ Potential $V(\mathbf{r})$ nur schwach variierenden Einschlusspotentials $V^{\text{ext}}(\mathbf{r})$,

$$|-\nabla_j V^{\text{ext}}(\mathbf{r})| \ll |-\nabla_j V(\mathbf{r})|. \quad (3.17)$$

Die Verallgemeinerung auf mehrere Bänder führt auf die *Multiband-Effektivmassen-Gleichung* im \mathbf{k} -Raum (vergl. z. B. [EH97]):

$$\sum_{\mathbf{k}'} \sum_{n' \in A} \left[H_{nn'}^{\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}}(\mathbf{k}) \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} + \tilde{V}^{\text{ext}}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{nn'} \right] a_{n'}(\mathbf{k}') = E a_n(\mathbf{k}). \quad (3.18)$$

Hierbei ist $\tilde{V}^{\text{ext}}(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ die Fourier-Transformierte des externen Potentials $V^{\text{ext}}(\mathbf{r})$ und A der Satz an selektierten Bandindizes, der den entsprechenden betrachteten Unterraum des Hilbertraums auszeichnet (z. B. wieder ein Leitungsband und drei Valenzbänder pro Spinprojektion). Führt man wieder entsprechende Amplitudenfunktionen (engl. „*envelope functions*“) $F_n(\mathbf{r})$ ein über

$$F_n(\mathbf{r}) \equiv \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} a_n(\mathbf{k}), \quad (3.19)$$

so erhält man nach Benutzung der Näherung (3.17) und der Eigenwertgleichung für den Nabla-Operator $f(\mathbf{k})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = f(-i\nabla)e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ die Realraumdarstellung der Effektivmassen-Gleichung:

$$\sum_{n' \in A} \left[H_{nn'}^{\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}}(-i\nabla) + V^{\text{ext}}(\mathbf{r}) \delta_{nn'} \right] F_{n'}(\mathbf{r}) = E F_n(\mathbf{r}). \quad (3.20)$$

Analog zu Gl. (3.3) findet sich in den Gleichungen (3.18) bzw. (3.20) nur noch das externe Potential in expliziter Form. Der Einfluss des ionischen Kristallpotentials wird in einen effektiven kinetischen Term absorbiert, der durch die Matrixelemente $H_{nn'}^{\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}}$ gegeben ist. Diese sind Polynome zweiter Ordnung in \mathbf{k} bzw. $-i\nabla$. In nullter Ordnung in $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ ergibt sich die Wellenfunktion aus den Amplitudenfunktionen wieder zu

$$\psi_n(\mathbf{r}) = \sum_{n'\in A} F_{n'}(\mathbf{r})u_{n'}(\mathbf{r}). \quad (3.21)$$

Somit hat man ein System von gekoppelten Differentialgleichungen im Realraum, oder ein entsprechendes Gleichungssystem im reziproken Raum zu lösen.

Exemplarisch für die Fülle an existierenden Publikationen seien z. B. [Bah90, GSB95, SGB99] für die Anwendung auf im SK-Modus gewachsene Quantenpunkte mit unterliegender Zinkblende-Struktur, sowie [AO00, WSB06, WSR⁺07] für die entsprechende Anwendung auf QP in Wurtzit-Struktur genannt.

Allen gemeinsam ist jedoch, dass die Heterostruktur nur im Rahmen eines Kontinuumsansatzes über die Form des externen Potentials $V^{\text{ext}}(\mathbf{r})$ modelliert wird. Die Konsequenz ist, dass der $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ -Hamilton-Operator in allen Fällen, in der das Einschlusspotential von höherer Symmetrie ist als die unterliegende Kristallstruktur ebenfalls eine zu hohe Symmetrie aufweist. Die unterliegende Gitter- bzw. atomare Struktur sowie die mikroskopische Beschaffenheit an den Grenzflächen zwischen zwei verschiedenen Materialien kann im Gegensatz zum Pseudopotential-Modell zusammen mit allen daraus resultierenden Effekten nicht abgebildet werden. Daher eignet es sich vor allem für relativ große Nanostrukturen, deren Ladungsträgereinschluss auf einer Skala von relativ vielen Gitterkonstanten stattfindet, und ist nicht verlässlich auf sehr kleine Systeme mit Durchmessern von nur einigen Gitterkonstanten anwendbar. Für große Systeme ist gerade dieses Fehlen dieser Längenskala wiederum ein erheblicher Vorteil, da das Modell und seine Ortsauflösung entsprechend skaliert werden können, ohne den numerischen Aufwand zu vervielfachen.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden wir noch sehen, dass durch das Fehlen einer atomistischen Längenskala die Simulation von Systemen mit atomarer Unordnung, wie binären oder höheren Legierungen i. Allg. nur im Rahmen von Molekularfeldnäherungen möglich ist, was die Anwendbarkeit auf solche Systeme erheblich einschränkt.

Im Rahmen des Kontinuumsmodells können zusätzliche Effekte, wie beispielsweise Verspannungen, in den $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ -Hamilton-Operator eingebracht werden (siehe z. B. [Bah90] für die Zinkblende- und [CC96] für die Wurtzit-Struktur).

3.4. Tight-Binding-Modelle

Wie in Abschnitt 3.3.2 bereits erwähnt, kann das $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ -Modell i. Allg. nur Eigenschaften, die aus einem kleinen Bereich der BZ um den kritischen Punkt \mathbf{k}_0 resultieren, abbilden. Ein konzeptioneller Nachteil bei Anwendung der Envelope-Function-Näherung

auf kleine Nanostrukturen ist darüber hinaus die Vernachlässigung der unterliegenden Kristallstruktur beim Einbau des Einschlusspotentials. Das Modell stark gebundener Elektronen (engl. „*tight-binding model*“) bietet einen recht intuitiven Zugang im Ortsraum zu den elektronischen Eigenschaften von Festkörpern, der diese beiden Nachteile umgehen kann und ist zusätzlich sehr flexibel auf der dem Volumenmaterial unterliegenden Kristallstruktur parametrisierbar. Diese empirischen Tight-Binding-Modelle (ETBM) erfordern durch den Verzicht auf die Information über die räumliche Verteilung der Wellenfunktionen innerhalb der Einheitszelle einen erheblich geringeren Rechenaufwand als z. B. das empirische Pseudopotential-Modell aus Abschnitt 3.1, was sich insbesondere bei der Anwendung auf niederdimensionale Strukturen deutlich bemerkbar macht.

Die in vielen Lehrbüchern synonym mit dem eigentlichen Tight-Binding- (TB-)Formalismus benutzte **Tight-Binding-Näherung** betrachtet das Problem der Elektronen im periodischen Potential vom Standpunkt quasi-isolierter Atome aus, an welchen lokalisierte atomare Orbitale lokalisiert sind, und betrachtet dann den Übergang zu einem kristallinen Verbund. Die Bindungorbitale sind dann Linearkombinationen der ursprünglichen atomaren Orbitale (engl. „*linear combination of atomic orbitals*“), weswegen diese Methode auch als LCAO-Ansatz bezeichnet wird. Tatsächlich werden wir sehen, dass der Hamilton-Operator im Tight-Binding-Formalismus zunächst auch unabhängig von dieser Näherung formuliert werden kann, da er lediglich die Existenz einer lokalisierten Basis für die nicht wechselwirkenden Festkörperelektronen ausnutzt.

Tight-Binding-Modelle werden in unterschiedlichen Detailstufen in allen gängigen Lehrbüchern der Festkörper- und speziell Halbleiterphysik erläutert ([IL02, YC05, Czy07, AM07] u. v. a.). Wer einen tieferen Einblick in die Modellierung der elektronischen Eigenschaften von Volumenmaterialien mit Hilfe solcher Modelle gewinnen möchte, dem sei vor allem die wegweisende und sehr detaillierte Veröffentlichung von Slater und Koster empfohlen, in welcher der LCAO-Ansatz erstmals detailliert für verschiedene Kristallstrukturen parametrisiert wurde [SK54]. Für die Anwendung auf moderne niederdimensionale Halbleiter-Nanostrukturen existiert ein sehr empfehlenswerter Übersichtsartikel von Di Carlo [Car03].

3.4.1. Wannier-Darstellung

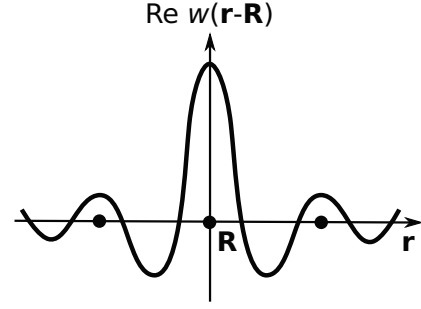
Der Einfachheit halber werden wir die Grundideen des Tight-Binding-Formalismus zunächst anhand eines relativ simplen Ein-Band-Modells einführen. Somit sei in den Lösungen der Ein-Elektronen-Schrödinger-Gleichung (1.9), den Blochzuständen $|n\mathbf{k}\rangle$ mit $\langle \mathbf{r} | n\mathbf{k} \rangle = \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, der kombinierte Band- und Spinindex n im Folgenden unterdrückt.⁶

Eine lokalisierte Orthonormalbasis des Lösungsraums von Gl. (1.9) bilden die so genannten **Wannier-Funktionen** $w(\mathbf{r} - \mathbf{R})$, welche aus den itineranten Bloch-Funk-

⁶Zunächst vermeiden wir so einige konzeptionelle Schwierigkeiten, die durch Bandentartungen bei der Anwendung auf den Multi-Band-Fall auftreten (vergl. z. B. [MV97]), aber für die in dieser Arbeit benutzte Parametrisierung zuletzt unerheblich sind.

Abbildung 3.2.:

Eindimensionale schematische Darstellung der Ortsabhängigkeit des Realteils einer um den Gitterplatz \mathbf{R} lokalisierten Wannier-Funktion $w(\mathbf{r} - \mathbf{R})$. Die Oszillationen in den Bereich benachbarter Gitterplätze sind eine Folge der Orthogonalitätsbedingung Gl. (3.25).



tionen $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ durch eine diskrete Fourier-Transformation hervorgehen und umgekehrt:

$$w(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (3.22)$$

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} w(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (3.23)$$

Hierbei sind \mathbf{R} wieder die primitiven Translationen eines Bravais-Gitters und N die Anzahl der Gitterplätze im Kristallvolumen.

Charakteristisch für die Wannier-Funktionen ist ihre starke Lokalisierung um einen Gitterplatz \mathbf{R} , weswegen wir die entsprechenden Zustände mit $|\mathbf{R}\rangle$ bezeichnen werden, so dass $\langle \mathbf{r} | \mathbf{R} \rangle = w(\mathbf{r} - \mathbf{R})$. Wegen

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')} = \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}, \quad (3.24)$$

lässt sich die Orthonormalitätsrelation bezüglich der Gitterindizes,

$$\langle \mathbf{R} | \mathbf{R}' \rangle = \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}, \quad (3.25)$$

leicht nachrechnen. Die Ortsabhängigkeit einer solchen Wannier-Funktion wird in Abb. 3.2 schematisch dargestellt. Wir wollen nun noch den Ein-Teilchen-Hamilton-Operator der Festkörperelektronen im Formalismus der zweiten Quantisierung aufschreiben. In *Bloch-Darstellung* ist dieser wegen $H|\mathbf{k}\rangle = E(\mathbf{k})|\mathbf{k}\rangle$ natürlich diagonal und die Matrixelemente sind durch die Bandstruktur $E(\mathbf{k})$ gegeben:

$$H = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \langle \mathbf{k} | H | \mathbf{k}' \rangle c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'} = \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}}. \quad (3.26)$$

In *Wannier-Darstellung* lautet dieser Hamilton-Operator:

$$H = \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \langle \mathbf{R} | H | \mathbf{R}' \rangle c_{\mathbf{R}}^{\dagger} c_{\mathbf{R}'} = \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} t^{\mathbf{R}\mathbf{R}'} c_{\mathbf{R}}^{\dagger} c_{\mathbf{R}'}. \quad (3.27)$$

Dabei sind $c_{\mathbf{k}}^\dagger, c_{\mathbf{k}}$ die fermionischen Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren eines Bloch-Elektrons mit der Wellenzahl \mathbf{k} und $c_{\mathbf{R}}^\dagger, c_{\mathbf{R}}$ die entsprechenden Operatoren eines Wannier-Elektrons am Gitterplatz \mathbf{R} .

Die Matrixelemente $t^{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \equiv \langle \mathbf{R} | H | \mathbf{R}' \rangle$ bzgl. der Wannier-Zustände werden auch **Hopping-Matrixelemente** genannt, da sie die Wahrscheinlichkeitsamplitude eines „Hüpfens“ (engl. „*hopping*“) des Elektrons von \mathbf{R}' nach \mathbf{R} darstellen. Wir werden diese Bezeichnung der Einfachheit halber auch für das Gitterplatz-diagonale Matrixelement verwenden. Durch Einsetzen von (3.22) und (3.23) in die Matrixelemente der Gleichungen (3.26) bzw. (3.27) ergeben sich die Zusammenhänge zwischen der Bandstruktur und den Hopping-Matrixelementen:

$$t^{\mathbf{R}\mathbf{R}'} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')}, \quad (3.28)$$

$$E(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} t^{\mathbf{R}\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}' - \mathbf{R})} = \sum_{\tilde{\mathbf{R}}} t^{\tilde{\mathbf{R}}} e^{i\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{R}}}. \quad (3.29)$$

Das letzte Gleichheitszeichen in Gl. (3.29) ergibt sich durch die Translationsinvarianz des Bravais-Gitters: Anstatt unabhängig über alle vorkommenden Differenzvektoren $\mathbf{R}' - \mathbf{R}$ zu summieren, kann man ebenso bei jedem Summanden $\mathbf{R} = 0$ als Ursprung benutzen. Dies entspricht einer N -fachen Summation über alle Relativ-Vektoren $\tilde{\mathbf{R}} = \mathbf{R}' - \mathbf{R}$ des Bravais-Gitters. Somit ergibt sich das physikalisch sinnvolle Ergebnis, dass $E(\mathbf{k})$ nicht von der Zahl der Gitterplätze abhängt.⁷

Wenn wir nun schließlich wieder einen Bandindex n zulassen, ergibt sich aus Gl. (3.27) nach Trennung des Gitterplatz-diagonalen Anteils und der „echten“ Hopping-Matrixelemente folgende häufig benutzte Schreibweise, auf die wir später bei der Simulation ungeordneter Systeme noch zurückgreifen werden:

$$H = \sum_{n\mathbf{R}} t_n^{\mathbf{R}\mathbf{R}} |n\mathbf{R}\rangle \langle n\mathbf{R}| + \sum_{\substack{n\mathbf{R}\mathbf{R}' \\ \mathbf{R} \neq \mathbf{R}'}} t_n^{\mathbf{R}\mathbf{R}'} |n\mathbf{R}\rangle \langle n\mathbf{R}'|. \quad (3.30)$$

Hierbei wird zunächst angenommen, dass der Hamilton-Operator in Wannier-Darstellung diagonal im Bandindex n ist. Dies ist für den Fall nicht-entarteter Bänder in der Tat leicht nachzurechnen, da sich dann mit den zu den Gln. (3.22), (3.23) analogen Definitionen

$$w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (3.31)$$

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (3.32)$$

⁷Die Abhängigkeit der Hopping-Matrixelemente selbst von N in Gl. (3.28) ist natürlich eine Folge der periodischen Randbedingungen, die genau N Werte für $E(\mathbf{k})$ zulassen.

durch Einsetzen ergibt:

$$\langle n\mathbf{R}|n'\mathbf{R}'\rangle = \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}\delta_{nn'}, \quad (3.33)$$

$$t_n^{\mathbf{R}\mathbf{R}'} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')}. \quad (3.34)$$

Im Falle von Bandentartungen sind die Definitionen (3.31) und (3.32) allerdings nicht ausreichend, und die Berechnung von Wannier-Funktionen für energetisch entartete Zustände ist ungleich komplizierter und immer noch ein hochaktuelles Thema in der Theorie der elektronischen Eigenschaften von Festkörpern (vergl. [HV09] u. v. a.). Wir werden allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter darauf eingehen, und uns stattdessen im nächsten Abschnitt damit beschäftigen, wie man möglichst einfach eine befriedigende Näherung für die Wannier-Zustände finden kann.

3.4.2. LCAO-Ansatz und Tight-Binding-Matrix

Die Grundidee des LCAO-Ansatzes ist es, eine an den Gitterplätzen \mathbf{R} lokalisierte Basis im Rahmen der Ein-Elektronen-Näherung des Festkörpers aus atomaren Orbitalen $\phi_\alpha(\mathbf{r})$ zu bilden. Hierbei sei α , wie bereits in Gl. (3.16), ein Orbitalindex, in den bei Bedarf noch der Spinindex σ absorbiert werden kann. Zunächst werden wir allerdings wieder den Fall ohne Spin betrachten. Da die im letzten Abschnitt beschriebenen (letztlich nicht explizit bekannten) lokalisierten Wannier-Funktionen $w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ den kompletten Lösungsraum von Gl. (1.9) aufspannen, kann man auch alternativ formulieren, dass die LCAO-Methode versucht, eine möglichst gute Näherung für die Wannier-Funktionen in einem Unterraum der atomaren Orbitale zu konstruieren.

Weil die atomaren Orbitale zunächst nicht die fundamentale Bloch-Bedingung (1.10) erfüllen, müssen geeignete Linearkombinationen aus ihnen gebildet werden. Dies sind die so genannten *Bloch-Summen* $\chi_{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r})$:

$$\chi_{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (3.35)$$

Für die Bloch-Summen gilt dann wie gefordert $\chi_{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \chi_{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ für jedes \mathbf{R} aus dem Bravais-Gitter.⁸ Der Satz an Bloch-Summen ist vollständig, wenn $\{\phi_\alpha\}$ ein vollständiger Satz von atomaren Orbitalen ist, und wie üblich $\mathbf{k} \in 1. \text{BZ}$ gilt. Wir

⁸Diese spezielle Form der Bloch-Summen impliziert, dass die Orbitale nur an den Plätzen eines Bravais-Gitters lokalisiert werden, wie es in dieser Arbeit durchgehend der Fall ist. Wird explizit eine Lokalisierung auf den Plätzen einer mehratomigen Basis verwendet, so ergeben sich zusätzliche Terme, welche lediglich die Notation verkomplizieren (siehe z. B. [Sch07]). Die folgenden Überlegungen bleiben allerdings davon unberührt.

berechnen nun den Überlapp zwischen den $\chi_{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \equiv \langle \mathbf{r} | \chi_{\alpha\mathbf{k}} \rangle$:

$$\langle \chi_{\alpha\mathbf{k}} | \chi_{\alpha'\mathbf{k}'} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}'} \int d^3r \phi_{\alpha}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \phi_{\alpha'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}'), \quad (3.36)$$

$$= \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}'} \int d^3r \phi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \phi_{\alpha'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}'), \quad (3.37)$$

wobei wie in Gl. (3.29) wieder für jeden Summanden in der Doppelsumme der Ursprung zu $\mathbf{R} = \mathbf{0}$ gesetzt wurde, was einen zusätzlichen Faktor N ergibt.

Gleichung (3.37) zeigt, dass die Bloch-Summen zu verschiedenen Indizes $\alpha \neq \alpha'$ wegen des i. Allg. nicht verschwindenden Überlapps $\int d^3r \phi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \phi_{\alpha'}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ zweier bei $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ und $\mathbf{r} = \mathbf{R}$ lokalisierter Orbitale nicht orthonormal sind. Man kann jedoch zeigen, dass aus dem Satz der ursprünglichen atomaren Orbitale $\{\phi_{\alpha}\}$ immer ein Satz neuer Orbitale $\{\phi'_{\alpha}\}$ konstruiert werden kann, deren Überlapp bei Lokalisierung an unterschiedlichen Gitterplätzen verschwindet [SK54, Anhang]. Dieses Konzept heißt *Löwdin-Transformation* [LS56] und die ϕ'_{α} dementsprechend **Löwdin-Orbitale**. Da wir die explizite Ortsabhängigkeit der Orbitale nicht benutzen werden und die Transformationseigenschaften der $\phi_{\alpha}(\mathbf{r})$ unter der Löwdin-Transformation erhalten bleibt, werden wir von nun an auf eine Unterscheidung verzichten und folgende Vereinbarung treffen:

Löwdin-Orthonormierung. *Jeder in dieser Arbeit verwendete Satz von atomaren Orbitalen $\{\phi_{\alpha}\}$ sei bereits in geeigneter Weise Löwdin-orthonormiert, so dass unter Beibehaltung der räumlichen Symmetrien der Überlapp zwischen zwei an verschiedenen Gitterplätzen $\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'$ lokalisierten Orbitalen verschwindet:*

$$\int d^3r \phi_{\alpha}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \phi_{\alpha'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}') = \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \delta_{\alpha\alpha'}. \quad (3.38)$$

Im Prinzip ist die Löwdin-Orthonormierung nicht unbedingt notwendig, sie erleichtert jedoch die Handhabbarkeit der parametrisierten TB-Modelle enorm. Wir bezeichnen die Löwdin-Zustände von nun an gemäß $\phi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \equiv \langle \mathbf{r} | \mathbf{R} \alpha \rangle$.

Wir suchen nun die entsprechende Matrixdarstellung der Ein-Elektronen-Schrödinger-Gleichung (1.9). Dies entspricht einer Entwicklung der Bloch-Zustände $|n\mathbf{k}\rangle$ nach den Bloch-Summen:

$$\begin{aligned} |n\mathbf{k}\rangle &= \sum_{\alpha\mathbf{k}} c_{n\alpha}(\mathbf{k}') |\chi_{\alpha\mathbf{k}'}\rangle, \\ &= \sum_{\alpha\mathbf{k}'} c_{n\alpha}(\mathbf{k}') \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}} |\mathbf{R} \alpha\rangle. \end{aligned} \quad (3.39)$$

Weil der zu diagonalisierende Hamilton-Operator $H(\mathbf{r}) = H(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ diagonal in \mathbf{k} ist, ist eine Unterscheidung der Wellenzahlen von $|n\mathbf{k}\rangle$ und $|\chi_{\alpha\mathbf{k}'}\rangle$ a priori überflüssig, und

wir können im Folgenden $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$ setzen. Die resultierende Matrix-Eigenwertgleichung ist

$$\sum_{\alpha'} \langle \chi_{\alpha\mathbf{k}} | H | \chi_{\alpha'\mathbf{k}} \rangle c_{n\alpha'}(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k}) c_{n\alpha}(\mathbf{k}). \quad (3.40)$$

Die Bandstruktur ergibt sich dann als Menge der Eigenwerte der $M \times M$ -Matrix $\underline{\underline{H}}^{\text{TB}}$ mit den Matrixelementen:

$$H_{\alpha\alpha'}^{\text{TB}} = \langle \chi_{\alpha\mathbf{k}} | H | \chi_{\alpha'\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}'-\mathbf{R})} \langle \mathbf{R}\alpha | H | \mathbf{R}'\alpha' \rangle. \quad (3.41)$$

Die Matrixdimension $M = |\{n\}| = |\{\alpha\}|$ ist hierbei gegeben durch die Mächtigkeit der Indexmengen $\{n\}$ und $\{\alpha\}$, welche sowohl der Gesamtanzahl der Basisorbitale pro Gitterplatz, als auch der Bänder entspricht. Setzt man wieder einen der Gittervektoren in den Ursprung, so erhält man aus Gl. (3.41) wieder eine Form mit der Summation über den Relativ-Vektor $\tilde{\mathbf{R}} = \mathbf{R}' - \mathbf{R}$, und somit nach Umbenennung $\tilde{\mathbf{R}} \rightarrow \mathbf{R}$ die übliche Schreibweise der **Tight-Binding-Matrix**:

$$\boxed{H_{\alpha\alpha'}^{\text{TB}} = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \langle \mathbf{0}\alpha | H | \mathbf{R}\alpha' \rangle \equiv \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} E_{\alpha\alpha'}(klm)}. \quad (3.42)$$

Die Bezeichnung der Hopping-Matrixelemente $\langle \mathbf{0}\alpha | H | \mathbf{R}\alpha' \rangle \equiv E_{\alpha\alpha'}(klm)$ folgt dabei wieder Slater und Koster; die drei Indizes k, l, m bezeichnen dabei üblicherweise den Relativ-Vektor \mathbf{R} in Einheiten der Projektion der primitiven Translationen des unterliegenden Kristallgitters auf die kartesische Basis.⁹ Für die Zinkblende-Struktur mit der konventionellen Gitterkonstanten a und der primitiven Translationen aus Gl. (1.1) ergibt sich somit beispielsweise der Zusammenhang

$$\mathbf{R} = \frac{ka}{2}\mathbf{e}_x + \frac{la}{2}\mathbf{e}_y + \frac{ma}{2}\mathbf{e}_z. \quad (3.43)$$

Bislang ist die Gleichung (3.42) völlig äquivalent zur Ein-Elektronen-Schrödinger-Gleichung (1.9), solange eine vollständige Basis aus lokalisierten atomaren Orbitalen benutzt wird. Wir können aber die Darstellung über die TB-Matrix nutzen, um die im folgenden Abschnitt beschriebene *Tight-Binding-Näherung* leicht zu implementieren.

3.4.3. Tight-Binding-Näherung und Parametrisierung

In der üblichen Motivation der Tight-Binding-Näherung betrachtet man das Festkörperproblem zunächst vom Standpunkt quasi-isolierter Atome aus, und betrachtet dann den Übergang zu einem kristallinen Verbund. Sie steht in vielen Lehrbüchern (z. B. [IL02, AM07, Czy07]) am Anfang der Darstellung des Tight-Binding-Modells, da sie

⁹Eine Verwechslung mit dem Betrag der Wellenvektoren \mathbf{k} sollte stets aus dem Zusammenhang ausgeschlossen sein.

die Verwendung der atomaren Orbitale recht anschaulich motiviert. Daher soll die Grundidee hier auch noch einmal vorgestellt werden.

Das atomare Orbital $\phi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ sei zunächst die Eigenfunktion des isolierten Problems

$$H_{\text{at}}^{\mathbf{R}_i} \phi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = E_\alpha \phi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i), \quad (3.44)$$

mit $H_{\text{at}}^{\mathbf{R}_i}$ als Hamilton-Operator eines isolierten Atoms am Ort \mathbf{R}_i . Man geht davon aus, dass die gebundenen Zustände dieses atomaren Hamilton-Operators gut lokalisiert sind. Dies ist im Allgemeinen gut erfüllt; die Orbitale der Valenzschale leichter Atome fallen beispielsweise auf einer Skala in der Größenordnung ihrer Gitterkonstanten ab.

Wir betrachten nun den Hamilton-Operator H des kompletten Kristalls und addieren dafür das Potential $V'(\mathbf{r})$ der anderen Atome an den Orten $\mathbf{R}_j \neq \mathbf{R}_i$ als Störung:

$$H = H_{\text{at}} + V'(\mathbf{r}). \quad (3.45)$$

Die atomare Wellenfunktion $\phi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ wäre nur dann eine Eigenfunktion von (3.45), wenn sie bereits an den Stellen verschwinden würde, an denen $V'(\mathbf{r})$ endliche Werte annimmt. Bei N Atomen werden dann für jedes feste α auch N kristalline Niveaus erzeugt, wie es aus der Physik der Moleküle wohlbekannt ist. Rein formal haben wir dieses Ergebnis bereits durch reine Entwicklung der Bloch-Zustände nach einem VONS aus geeigneten Linearkombination von atomaren Orbitalen im letzten Abschnitt erhalten, ohne das atomare Problem isoliert zu betrachten, da für die Dispersion $E_n(\mathbf{k})$ im TB-Modell $|\{n\}| = |\{\alpha\}|$ gilt und es nach Gl. (1.13) genau N verschiedene \mathbf{k} -Werte in der 1. BZ gibt.

Um die TB-Matrix $H_{\alpha\alpha'}^{\text{TB}} = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \langle \mathbf{0} \alpha | H | \mathbf{R} \alpha' \rangle$ explizit diagonalisieren zu können, wollen wir nun einige übliche Modellannahmen treffen, welche die Grundlage der empirischen Tight-Binding-Modelle (ETBM) bilden:

1. Man beschränkt sich wie schon beim $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modell auf eine endliche Basis $\{|\alpha\rangle\}$, die auch hier möglichst die selben Transformationseigenschaften zeigt, wie die irreduziblen Darstellungen der Zustände zu Punkten ausgezeichneter Symmetrie, zum Beispiel dem Γ -Punkt (vergl. insbesondere Abschnitt 3.3.3). Etwas anschaulicher im Sinne der TB-Näherung gesprochen, entspricht dies zumeist einer Beschränkung auf eine endliche Zahl von kovalenten Bindungsorbitalen, welche aus hybridisierten atomaren Orbitalen der Valenzelektronen gebildet werden.
2. Zudem beschränkt man sich bei der Summe über \mathbf{R} meist auf nächste (engl. „*next nearest*“, kurz NN) oder übernächste (engl. „*second next nearest*“, kurz SNN) Nachbarn, in jedem Fall aber auf eine endliche Nachbarordnung. Dies geschieht üblicherweise mit der Begründung, dass die verwendeten atomaren Basisfunktionen stark lokalisiert sind, und Hopping-Matrixelemente (ME) zu weiter entfernten Nachbarn daher vernachlässigbar seien. Wir müssen uns allerdings

wieder ins Gedächtnis rufen, dass wir nicht mehr mit den ursprünglichen atomaren Orbitalen, sondern mit deren Löwdin-orthogonalisierten Linearkombinationen arbeiten. Diese enthalten daher (analog zu den in der Abbildung 3.2 skizzierten Wannier-Funktionen) nicht verschwindende Beiträge auf benachbarten Gitterplätzen. Trotzdem werden die ME $\langle \mathbf{0} \alpha | H | \mathbf{R} \alpha' \rangle$ für wachsendes $|\mathbf{R}|$ rasch kleiner und die Näherung ist daher gerechtfertigt.

3. Wie schon im Zusammenhang mit den anderen Modellen erwähnt, ist eine befriedigende Reproduktionen der *quantitativen* Eigenschaften der Bandstruktur ohne eine Parametrisierung der Modelle aufgrund der Komplexität des Problems schwerlich möglich. Die Hopping-ME $\langle \mathbf{0} \alpha | H | \mathbf{R} \alpha' \rangle \equiv E_{\alpha\alpha'}(klm)$ werden somit als empirische Parameter aufgefasst, die so angepasst werden, dass die Bandstruktur an bestimmten Punkten der Brillouin-Zone mit experimentellen Daten übereinstimmt. Ein einfaches Beispiel wäre die Anpassung an eine direkte Bandlücke am Γ -Punkt oder andere ausgezeichnete Punkte der Bandstruktur; darüber hinaus bietet sich eine Anpassung an andere experimentell gut bestimmbare Parameter, wie z. B. die effektiven Massen der jeweiligen Bänder an. Die Anzahl an freien Parametern ist durch die Anzahl der verschiedenen nicht verschwindenden Hopping-ME festgelegt.
4. Da der Hamilton-Operator (3.45) das Kristallpotential enthält, welches sich summandenweise aus den Coulomb-Potentialen der an den Gitterplätzen angeordneten Atomrümpfe zusammensetzt, enthalten die ME $\langle \mathbf{0} \alpha | H | \mathbf{R} \alpha' \rangle$ Drei-Zentren-Integrale. In [SK54] wird die sogenannte *Zwei-Zentren-Näherung* ausführlich behandelt, in der die obigen Matrixelemente als Linearkombination von Zwei-Zentren-Integralen ausgedrückt werden. Bei diesen wird das Potential, welches in $\langle \mathbf{0} \alpha | H | \mathbf{R} \alpha' \rangle$ eingeht wie bei zweiatomigen Molekülen als rotationssymmetrisch zur Verbindungsachse zwischen den Gitterplätzen $\mathbf{0}$ und \mathbf{R} angenommen, indem alle Beiträge zum Potential von den übrigen Gitterplätzen vernachlässigt werden.

Aus der Molekülphysik ist bekannt, dass Drei-Zentren-Integrale bei einer expliziten Berechnung zwar nicht prinzipiell vernachlässigt werden dürfen, sie aber natürlich aufgrund der Lokalisierung ihrer Komponenten deutlich kleiner sind als die entsprechenden Zwei-Zentren-Integrale. Da es aufgrund ihrer höheren Symmetrie weniger verschiedene Zwei- als Drei-Zentren-Integrale gibt, verliert man somit eigentlich an Genauigkeit. Dies ist bei einem empirischen Tight-Binding-Modell allerdings ohne Belang, da die ME ohnehin nur als freie Parameter betrachtet werden, die an eine gewünschte Bandstruktur angepasst werden. Die Zwei-Zentren-Näherung kann somit auf alle oder auch nur auf einige ausgewählte ME angewandt werden, um eine gewünschte Anzahl an freien Parametern zu erhalten.

Im Rahmen dieser Näherungen ergibt sich nun die Bandstruktur $E_n(\mathbf{k})$ eines Volumen-

materials aus der Diagonalisierung der \mathbf{k} -abhängigen TB-Matrix für jedes $\mathbf{k} \in 1. \text{BZ}$. Bei der Anwendung auf niederdimensionale Strukturen verliert man die Translationsinvarianz in einem oder mehreren Freiheitsgeraden; die Bloch-Summen (3.35) sind dann keine guten Basiszustände mehr, sondern müssen entsprechend der Dimensionalität der Struktur modifiziert werden.

In der Literatur werden empirische Tight-Binding-Modelle seit langem für eine Vielzahl unterschiedlicher Materialien entwickelt, und ihre Anwendbarkeit ist auch nicht auf Halbleiter beschränkt, wenngleich die Voraussetzungen für die TB-Näherung dort wegen des hohen kovalenten Charakters der Bindungen am besten erfüllt werden. Insbesondere können sie sehr flexibel auf den jeweiligen Zweck zugeschnitten werden, weil sowohl die Zahl der berücksichtigten Nachbarn, als auch die Größe und Symmetrieeigenschaften der verwendeten Basis eine Anpassung in einem breiten Rahmen ermöglichen (siehe z. B. [Boy97, JSBB98, SC05, DB06] für die Zinkblende-Struktur, [KSVD83, Che04, SSC06, MBC10] für die Wurtzit-Struktur u. v. a.).

Beispiele aus der Literatur für die Anwendung auf Quantenpunkte verschiedener Zusammensetzung und Geometrien werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit jeweils im Zusammenhang bei der Erläuterung der eigenen Modellannahmen und Resultate gegeben. Als Beispiele seien an dieser Stelle [SC00, SC05, BJ05, JZBA06, SH06] für selbstorganisierte QP mit Zinkblende-Struktur, [SSC06, BSG⁺07, MBC10] für selbstorganisierte QP mit Wurtzit-Struktur und [LW97, LPW98, LW99, LJW⁺01, LKJ⁺02, DB06] für kolloidale Nanokristalle (überwiegend mit Zinkblende-Struktur) vorweggenommen.

Für die Beschreibung eines Leitungsbandes und dreier Valenzbänder in der Zinkblende-Struktur benötigt man analog zum $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modell (siehe Abschnitt 3.3.3) eine Basis aus einem s - und drei p -Orbitalen, aus denen dann die Wannier-Zustände angenähert werden. Dabei können beispielsweise das s -Orbital am Kation und die p -Orbitale am Anion lokalisiert werden ($s_c p_a^3$ -ETBM [SC05]), oder alternativ die komplette sp^3 -Basis an jedem Gitterplatz des unterliegenden Bravais-Gitters (sp^3 -EBOM [Cha88, Loe94]).

Eine ausführliche Beschreibung des letzteren ETBM mit Kopplung bis zu übernächsten Nachbarn folgt in einem eigenen Kapitel; die Anwendung auf Quantenpunkte wird im Zusammenhang mit konkreten Beispielen im zweiten Teil dieser Arbeit erklärt. Ebenso wurde eine eigene Parametrisierung für die Wurtzit-Struktur entwickelt [MBC10], auf welche wir jedoch nur in geraffter Form eingehen werden, da wir uns hier schwerpunktmäßig mit kubischen Materialien beschäftigen. Zunächst soll jedoch noch erläutert werden, wie man die Spin-Bahn-WW im Tight-Binding-Modell berücksichtigen kann.

3.4.4. Spin-Bahn-Wechselwirkung im Tight-Binding-Modell

Um die Spin-Bahn-WW in das Tight-Binding-Modell einzubauen, berechnen wir zunächst die Matrixelemente des Spin-Bahn-Hamilton-Operators (1.23) des Kristallpo-

tentials,

$$H^{\text{SO}} = \frac{1}{2m_0^2c^2} \sum_{\mathbf{R}} \frac{dv(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|)}{dr} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} [(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \times \mathbf{p}] \cdot \mathbf{S}, \quad (3.46)$$

bzgl. der Bloch-Summen. Wegen $H^{\text{SO}}(\mathbf{r}) = H^{\text{SO}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ hat diese Matrix dieselbe Form wie die TB-Matrix (3.42):

$$\langle \chi_{\alpha\mathbf{k}} | H^{\text{SO}} | \chi_{\alpha'\mathbf{k}} \rangle = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \langle \mathbf{0}\alpha | H^{\text{SO}} | \mathbf{R}\alpha' \rangle. \quad (3.47)$$

Nimmt man nun an, dass der Einfluss von H^{SO} klein ist, und nur die Gitterplatzdiagonalen Matrixelemente ($\mathbf{R} = \mathbf{0}$) merkliche Beiträge liefern [Cha77], so verbleibt

$$\langle \chi_{\alpha\mathbf{k}} | H^{\text{SO}} | \chi_{\alpha'\mathbf{k}} \rangle \approx \langle \mathbf{0}\alpha | H^{\text{SO}} | \mathbf{0}\alpha' \rangle \quad (3.48)$$

$$= \frac{1}{2m_0^2c^2} \sum_{\mathbf{R}} \int d^3r \phi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \frac{dv(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|)}{dr} \frac{[(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \times \mathbf{p}] \cdot \mathbf{S}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \phi_{\alpha}(\mathbf{r}). \quad (3.49)$$

Wenn die einzelnen sphärischen Potentiale $v(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|)$ und die Orbitale $\phi_{\alpha}(\mathbf{r})$ schnell genug abfallen, kann man Gl. (3.49) weiter vereinfachen, indem man nur den Beitrag von $\mathbf{R} = \mathbf{0}$ in H^{SO} berücksichtigt:

$$\langle \chi_{\alpha\mathbf{k}} | H^{\text{SO}} | \chi_{\alpha'\mathbf{k}} \rangle \approx \frac{1}{2m_0^2c^2} \int d^3r \phi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \frac{1}{r} \frac{dv(r)}{dr} [\mathbf{r} \times \mathbf{p}] \cdot \mathbf{S} \phi_{\alpha}(\mathbf{r}). \quad (3.50)$$

Dies entspricht genau dem Erwartungswert des Spin-Bahn-Hamilton-Operators eines sphärisch symmetrischen Potentials, wie der Vergleich mit Gl. (1.20) zeigt, und somit kann man analog nach Einsetzen von $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ schreiben:

$$\begin{aligned} \langle \chi_{\alpha\mathbf{k}} | H^{\text{SO}} | \chi_{\alpha'\mathbf{k}} \rangle &\approx \int d^3r \phi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \xi(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \phi_{\alpha}(\mathbf{r}), \\ &\equiv \langle \mathbf{0}\alpha | \xi(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | \mathbf{0}\alpha' \rangle, \end{aligned} \quad (3.51)$$

mit

$$\xi(r) \equiv \frac{1}{2m_0^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dv(r)}{dr}. \quad (3.52)$$

Die Spin-Bahn-Matrixelemente (3.51) werden dabei in empirischen TB-Modellen genau wie die Hopping-ME gemeinhin so gewählt, dass sie die experimentell beobachtbaren Einflüsse der Spin-Bahn-WW reproduzieren (z. B. die Aufspaltung der HH- und LH-Valenzbänder vom SO-VB am Γ -Punkt um Δ_{so} bei der Zinkblende-Struktur).

3.4.5. Effective-Bond-Orbital-Modell (EBOM)

Viele Parametrisierungen des empirischen Tight-Binding-Modells setzen als Näherung für die Wannier-Funktionen eine endliche Basis aus atomaren Orbitalen an, welche an

den Plätzen $\mathbf{R}_i = \mathbf{R} + \mathbf{\Delta}_i$ der i -atomigen Basis der Kristallstruktur lokalisiert ist, z. B. ein s -Orbital am Kation und drei p -Orbitale am Anion beim bereits erwähnten $s_c p_a^3$ -ETBM für die Zinkblende-Struktur [SC05, Sch07]. Dies ist im Sinne der TB-Näherung sicherlich intuitiv, wenn man das Bild bemüht, dass die Wannier-Funktionen aus den für die Bindung zur Verfügung stehenden atomaren Orbitalen durch Hybridisierung entstehen.

Weil die Wannier-Funktionen $w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ aus Gl. (3.31) auf jeder primitiven Einheitszelle definiert sind, ist der „Umweg“ über an den Atompositionen \mathbf{R}_i lokalisierte Orbitale allerdings nicht unbedingt notwendig. Stattdessen kann man direkt einen endlichen Satz von „effektiven“ Löwdin-Orbitalen ϕ_α verwenden,¹⁰ welche lediglich auf den Plätzen \mathbf{R} des unterliegenden Bravais-Gitters lokalisiert sind. Diese Vorgehensweise definiert eine spezielle Unterart der empirischen TB-Modelle, die als *Effective-Bond-Orbital-Modelle* (EBOM) bezeichnet werden.

Da wir die in dieser Arbeit noch vorzustellenden Ergebnisse alle mit dem EBOM erzielt haben, werden wir in jeweils gesonderten Kapiteln detailliert auf die Parametrisierung sowohl für die Zinkblende- (Kapitel 4) als auch für die Wurtzit-Struktur (Kapitel 6) eingehen.

¹⁰Da die Verwendung und Orthonormierung atomarer Orbitale im EBOM von vornherein nicht nötig ist, bräuchte man diese streng genommen auch nicht mehr als Löwdin-Orbitale bezeichnen. Vielmehr tragen die EBOM-Orbitale Eigenschaften einer noch nicht bezüglich der Band-Indizes diagonalisierten Wannier-Basis. Um eine gemeinsame Bezeichnung für die noch folgende parallele Diskussion von Ergebnissen von TB-Modellen mit atomarer Basis und EBOM-Resultaten beibehalten zu können, belassen wir es allerdings bei der bislang verwendeten Nomenklatur.

4. 8-Band-Effective-Bond-Orbital-Modell für die Zinkblende-Struktur

Das erste Effective-Bond-Orbital-Modell (EBOM) wurde von Chang [Cha88] für die Zinkblende-Struktur parametrisiert und verwendete mit einer sp^3 -Basis pro Spinrichtung lediglich Kopplungen bis zu nächsten Nachbarn; damit konnte dieses ETBM an die üblichen $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parameter am Γ -Punkt (siehe Anhang A) angepasst werden. In dieser Arbeit verwenden wir eine verbesserte Parametrisierung von Loehr [Loe94], welche durch die Mitnahme von SNN-Kopplungen zusätzlich an die Energien der Bänder am X -Punkt angepasst werden konnte. Diese Parametrisierung wird hier ausführlich vorgestellt.

In der Literatur wird das EBOM, in verschiedenen Parametrisierungen, fast ausschließlich für die Berechnung der elektronischen Eigenschaften niederdimensionaler Strukturen verwendet; die oben genannten Originalpublikationen entwickelten es bereits explizit für die Anwendung auf Übergitter, die z. B. in [EC90, TLJ94, CTM03] fortgeführt wurde. Als eine Auswahl aus den Anwendungen auf Quantenpunkte in Zinkblende-Struktur seien hier [SC00, SCH05, SH06, KHZ⁺08, SX08] für selbstorganisierte QP sowie [EC89, NRR92, Ein92, RN93, Gru97] für kolloidale Nanokristalle genannt. In manchen Arbeiten (z. B. [ZKH10]) werden EBOM-Rechnungen zusätzlich als Referenz benutzt, um die Ergebnisse anderer (TB-)Modellierungen zu verifizieren.

Um Verwirrung zu vermeiden, sei noch auf die doch recht uneinheitliche Nomenklatur hingewiesen. So wird das EBOM oftmals begrifflich nicht von empirischen TB-Modellen mit multiatomaren Basisorbitalen getrennt, und beide Ansätze werden einfach unter dem Oberbegriff ETBM geführt (z. B. in [SCH05, SX08]). In anderen Arbeiten wird dagegen, wohl im Sinne einer griffigen Unterscheidung, nur das empirische TB-Modell mit Diskretisierung auf der Basis als ETBM bezeichnet, während das EBOM (etwas irreführend) separat geführt wird (vergl. z. B. [Cha88, Loe94, CTM03]).

In dieser Arbeit werden wir auch Vergleiche zwischen den Resultaten für ein scp_a^3 -ETBM und dem sp^3 -EBOM vornehmen. Wann immer das Kürzel „ETBM“ in Gegenüberstellung mit „EBOM“ vorkommt, ist dann aus dem Zusammenhang klar, dass mit Ersterem die Parametrisierung mit atomistischer Basis gemeint ist.

Wir beginnen in Abschnitt 4.1 mit dem Aufstellen der TB-Matrix des fcc-Gitters. Im folgenden Abschnitt 4.2 werden wir die Grundidee der nützlichen Zwei-Zentren-

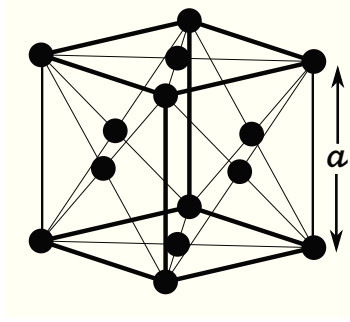


Abbildung 4.1.:

Konventionelle Einheitszelle des der Zinkblende-Struktur unterliegenden fcc-Bravais-Gitters mit konventioneller Gitterkonstante a .

Näherung vorstellen, während Abschnitt 4.3 unter Zuhilfenahme dieser Näherung die Parametrisierung des EBOM für die Zinkblende-Struktur vorstellt. Als Anwendungsbeispiel berechnen wir in Abschnitt 4.4 die Bandstruktur der kubischen Modifikation von GaN und vergleichen diese mit den Resultaten aus dem $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modell und dem $s_c p_a^3$ -ETBM. Abschnitt 4.5 beschäftigt sich mit dem Ursprung und der Beseitigung der in solchen Modellierungen oftmals auftauchenden unphysikalischen Lösungen. In Abschnitt 4.6 zeigen wir schließlich, wie man im Rahmen empirischer TB-Modelle wie dem EBOM Systeme ohne Translationssymmetrie auf endlichen Superzellen modelliert.

4.1. Tight-Binding-Matrix des fcc-Gitters

Für die EBOM-Parametrisierung der Zinkblende-Struktur müssen wir zunächst die entsprechende Tight-Binding-Matrix (3.42) aufstellen; die Vektoren \mathbf{R} sind dabei gegeben durch die primitiven Translationen des unterliegenden fcc-Bravais-Gitters.

Bezeichnen wir die Kantenlänge der in Abb. 4.1 dargestellten konventionellen Einheitszelle des fcc-Gitters mit a , so hat jeder Gitterplatz 12 nächste Nachbarn an den Plätzen

$$\mathbf{R} = \frac{a}{2} \left\{ \begin{pmatrix} \pm 1 \\ \pm 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \pm 1 \\ \mp 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \pm 1 \\ 0 \\ \pm 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \pm 1 \\ 0 \\ \mp 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ \pm 1 \\ \pm 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ \pm 1 \\ \mp 1 \end{pmatrix} \right\},$$

und 6 übernächste Nachbarn an den Plätzen

$$\mathbf{R} = \frac{a}{2} \left\{ \begin{pmatrix} \pm 2 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ \pm 2 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \pm 2 \end{pmatrix} \right\}.$$

Da wir vorwiegend an elektronischen Eigenschaften interessiert sind, die (sowohl bei den geordneten und ungeordneten QP als auch bei ungeordneten Bulk-Systemen) durch die Eigenschaften der Bandstruktur am Γ -Punkt dominiert werden (effektive Massen, Bandlücke usw.), muss eine geeignete Orbital-Basis $\{|\mathbf{R}\alpha\rangle\}$ gefunden werden, deren Transformationseigenschaften mit denen der irreduziblen Darstellungen des

Materials bei $\mathbf{k} = 0$ zusammenfallen. Wir können hierzu die Argumentation zur $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parametrisierung aus dem Abschnitt 3.3.3 übernehmen und wählen daher eine Basis aus einem s -artigen und drei p -artigen Löwdin-Orbitalen pro Gitterplatz \mathbf{R} ,

$$|\mathbf{R} s\rangle, |\mathbf{R} x\rangle, |\mathbf{R} y\rangle, |\mathbf{R} z\rangle, \quad (4.1)$$

Hierbei stehen die Indizes x, y, z wieder kurz für p_x, p_y, p_z . Wir berechnen nun die Matrixelemente $H_{\alpha\alpha'}^{\text{TB}} = \langle \chi_{\alpha\mathbf{k}} | H | \chi_{\alpha'\mathbf{k}} \rangle$. Um die Notation übersichtlicher zu halten, benutzen wir dimensionslose Wellenvektoren,

$$\xi \equiv \frac{k_x a}{2}, \quad \eta \equiv \frac{k_y a}{2}, \quad \rho \equiv \frac{k_z a}{2}, \quad (4.2)$$

und führen eine prägnantere Schreibweise für die TB-Matrixelemente ein:

$$\begin{aligned} H_{ss}^{\text{TB}} &= \langle \chi_{s\mathbf{k}} | H | \chi_{s\mathbf{k}} \rangle \equiv (s, s), \\ H_{sx}^{\text{TB}} &= \langle \chi_{s\mathbf{k}} | H | \chi_{x\mathbf{k}} \rangle \equiv (s, x), \\ &\vdots \end{aligned} \quad (4.3)$$

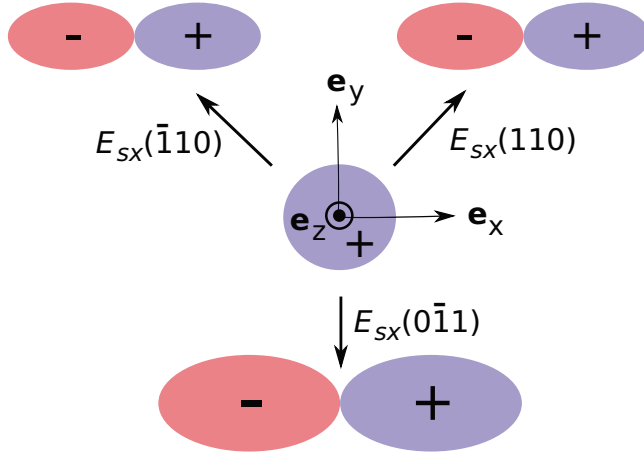
Für die Hopping-ME benutzen wir wieder die Schreibweise nach Slater und Koster:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{0} s | H | \mathbf{R} s \rangle &= E_{ss}(110) \quad \text{für } \mathbf{R} = \frac{a}{2}(1, 1, 0), \\ &= E_{ss}(\bar{2}00) \quad \text{für } \mathbf{R} = \frac{a}{2}(-2, 0, 0), \\ &\vdots \end{aligned} \quad (4.4)$$

Damit ergibt sich z. B. das TB-Matrixelement (s, x) als:

$$\begin{aligned} (s, x) &= e^{i\xi} e^{i\eta} E_{sx}(110) + e^{-i\xi} e^{-i\eta} E_{sx}(\bar{1}\bar{1}0) \\ &\quad + e^{i\xi} e^{i\rho} E_{sx}(101) + e^{-i\xi} e^{-i\rho} E_{sx}(\bar{1}0\bar{1}) \\ &\quad + e^{i\xi} e^{-i\eta} E_{sx}(1\bar{1}0) + e^{-i\xi} e^{-i\eta} E_{sx}(\bar{1}10) \\ &\quad + e^{i\xi} e^{-i\rho} E_{sx}(10\bar{1}) + e^{-i\xi} e^{i\rho} E_{sx}(\bar{1}01) \\ &\quad + e^{i\eta} e^{i\rho} E_{sx}(011) + e^{-i\eta} e^{-i\rho} E_{sx}(0\bar{1}\bar{1}) \\ &\quad + e^{-i\eta} e^\rho E_{sx}(0\bar{1}1) + e^{i\eta} e^{-i\rho} E_{sx}(01\bar{1}) \\ &\quad + e^{i2\xi} E_{sx}(200) + e^{-i2\xi} E_{sx}(\bar{2}00) + e^{i2\eta} E_{sx}(020) \\ &\quad + e^{-i2\eta} E_{sx}(0\bar{2}0) + e^{i2\rho} E_{sx}(002) + e^{-i2\rho} E_{sx}(00\bar{2}). \end{aligned} \quad (4.5)$$

Dieser recht längliche Ausdruck lässt sich noch wesentlich vereinfachen, indem man die Symmetrien des unterliegenden Gitters und der beteiligten Orbitale ausnutzt. Ersteres ist invariant unter allen kubischen Transformationen; bei den Orbitalen ist zwischen den isotropen s -Orbitalen und den gerichteten p_x, p_y, p_z -Orbitalen zu unterscheiden, welche aus einer positiven und einer negativen „Keule“ bestehen, und sich wie


Abbildung 4.2.:

Schematische Darstellung der Hopping-Matrixelemente $E_{sx}(110)$, $E_{sx}(\bar{1}10)$ und $E_{sx}(0\bar{1}1)$. Wegen der ungeraden Parität der p -Orbitale gilt $E_{sx}(110) = -E_{sx}(\bar{1}10)$. Der Überlapp des s -Orbitals im Ursprung mit dem oberhalb der Darstellungsebene bei $(0, -a/2, a/2)$ gelegenen p_x -Orbital verschwindet, also $E_{sx}(0\bar{1}1) = 0$, da sich positive und negative Beiträge des Integrals gegenseitig wegheben.

die Koordinaten-Achsen x, y, z transformieren. Dies ist in Abb. 4.2 am Beispiel von $E_{sx}(klm)$ dargestellt. Für dieses Integral gelten beispielsweise folgende Relationen:

$$\begin{aligned} E_{sx}(110) &= E_{sx}(1\bar{1}0) = -E_{sx}(\bar{1}10) = \dots, \\ E_{sx}(011) &= E_{sx}(0\bar{1}\bar{1}) = E_{sx}(01\bar{1}) = E_{sx}(0\bar{1}1) = 0 \\ &\vdots \end{aligned} \quad (4.6)$$

Durch diese räumlichen Symmetrien kann das Matrixelement (s, x) soweit zusammengefasst werden, dass es nur noch zwei freie Tight-Binding-Parameter enthält. Benutzt man nun noch trigonometrische Identitäten, um die Exponentialfunktionen zu vereinfachen, ergibt sich nach Zusammenfassen:

$$\begin{aligned} (s, x) &= 4i E_{sx}(110) \sin \xi [\cos \eta + \cos \rho] \\ &\quad + 2i E_{sx}(200) \sin(2\xi). \end{aligned} \quad (4.7)$$

Nach dem selben Schema werden die übrigen Matrixelemente ermittelt. Eine ausführliche Beschreibung der Symmetrietransformationen für alle Matrixelemente findet sich wieder bei Slater und Koster [SK54]. Die komplette 4-Band-Tight-Binding-Matrix des fcc-Gitters mit Kopplung bis zu übernächsten Nachbarn lautet dann

$$\underline{\underline{H}}_{4 \times 4}^{\text{fcc}} = \begin{pmatrix} (s, s) & (s, x) & (s, y) & (s, z) \\ (x, s) & (x, x) & (x, y) & (x, z) \\ (y, s) & (y, x) & (y, y) & (y, z) \\ (z, s) & (z, x) & (z, y) & (z, z) \end{pmatrix}, \quad (4.8)$$

mit den Matrixelementen

$$(s, s) = E_{ss}(000) + 4 E_{ss}(110) [\cos \xi \cos \eta + \cos \xi \cos \rho + \cos \eta \cos \rho] + 2 E_{ss}(200) [\cos (2\xi) + \cos (2\eta) + \cos (2\rho)], \quad (4.9)$$

$$(s, x) = 4i E_{sx}(110) \sin \xi [\cos \eta + \cos \rho] + 2i E_{sx}(200) \sin (2\xi), \quad (4.10)$$

$$(x, x) = E_{xx}(000) + 4 E_{xx}(110) \cos \xi [\cos \eta + \cos \rho] + 4 E_{xx}(011) \cos \eta \cos \rho + 2 E_{xx}(200) \cos (2\xi) + 2 E_{xx}(002) [\cos (2\eta) + \cos (2\rho)], \quad (4.11)$$

$$(x, y) = -4 E_{xy}(110) \sin \xi \sin \eta. \quad (4.12)$$

Die obigen Einträge enthalten alle unabhängigen Hopping-ME. Die übrigen Elemente erhält man durch die zyklischen Permutationen $x \rightarrow y, y \rightarrow z, z \rightarrow x$ und entsprechend $\xi \rightarrow \eta, \eta \rightarrow \rho, \rho \rightarrow \xi$. Im nächsten Kapitel werden wir sehen, wie die Zahl dieser Parameter im Rahmen der Zwei-Zentren-Näherung reduziert werden kann.

4.2. Zwei-Zentren-Näherung für sp^3 -Wechselwirkungen

Die Grundidee der Zwei-Zentren-Näherung wurde bereits in Abschnitt 3.4.3 unter Punkt 4 vorgestellt: Man nimmt an, dass das in $\langle \mathbf{0} \alpha | H | \mathbf{R} \alpha' \rangle = E_{\alpha\alpha'}(klm)$ eingehende Potential nur durch die Beiträge bei $\mathbf{0}$ und \mathbf{R} gegeben ist, so dass es rotations-symmetrisch bzgl. der Verbindungsachse zwischen diesen Gitterplätzen wird. In dieser Näherung ist die Projektion des Drehimpulses auf die Verbindungsachse erhalten, und man verwendet für die Zustände zur entsprechenden Quantenzahl λ eine aus der Molekülphysik übliche Notation mit kleinen griechischen Buchstaben [Sla63]. Analog zu den s, p, d, \dots aus der Atomphysik benennt man die Zustände zu $\lambda = 0$ mit „ σ “ zu $\lambda = \pm 1$ mit „ π “ usw.¹

Wir wollen diese Näherung nun auf die Hopping-Matrixelemente anwenden. Zunächst nutzen wir die Eigenschaft, dass sich die p -Orbitale wie Vektoren transformieren; dies ermöglicht die entsprechende Zerlegung in Linearkombinationen aus beliebig orientierten p -Zuständen. Als Beispiel zeigt Abb. 4.3 die Zerlegung von p_x in zwei p -Orbitale parallel und senkrecht zur $[110]$ -Richtung. Damit lassen sich letztendlich alle in den Gl. (4.9)-(4.12) vorkommenden Hopping-Matrixelemente auf vier Typen von Zwei-Zentren-Integralen reduzieren. Bei der isotropen, drehimpulsfreien Bindung zwischen zwei s -Orbitalen ist die relative Geometrie trivial und es gilt $\lambda = 0$; sind dagegen p -Orbitale beteiligt, müssen wir deren geometrische Anordnung unterscheiden, was in

¹Eine Verwechslung mit der Spinkomponente σ sollte aus dem Zusammenhang ausgeschlossen sein.

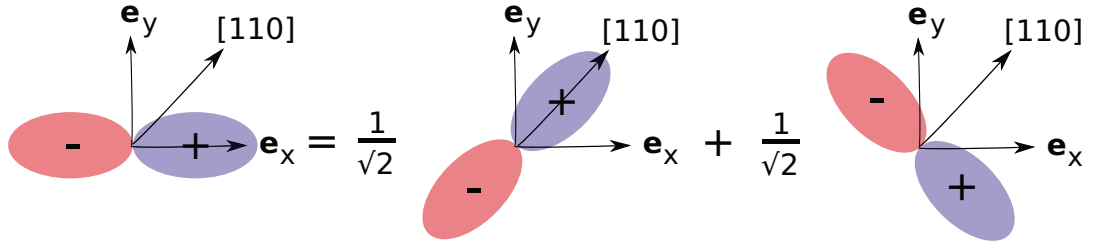


Abbildung 4.3.:

Schematische Darstellung der Zerlegung eines p_x -Orbitals in Anteile parallel und senkrecht zur $[110]$ -Richtung.

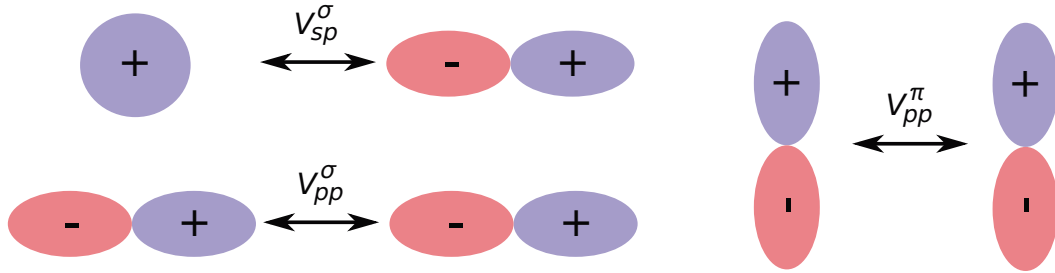


Abbildung 4.4.:

Schematische Darstellung der nicht-verschwindenden sp^3 -Zwei-Zentren-Integrale mit V_{sp}^σ , V_{pp}^σ , V_{pp}^π mit p -Anteil. Aus Symmetriegründen ist die vierte denkbare Konstellation V_{sp}^π identisch Null.

Abb. 4.4 graphisch verdeutlicht ist. Wir bezeichnen diese Integrale mit $V_{\alpha\alpha'i}^\lambda$, wobei i die Nachbarordnung ist. Man ersetzt somit in Zwei-Zentren-Näherung:

$$\begin{aligned}
 E_{ss}(000) &\rightarrow V_{ss0}, & E_{xx}(110) &\rightarrow (1/2)V_{pp1}^\sigma + (1/2)V_{pp1}^\pi, \\
 E_{ss}(110) &\rightarrow V_{ss1}^\sigma, & E_{xx}(011) &\rightarrow V_{pp1}^\pi, \\
 E_{ss}(200) &\rightarrow V_{ss2}^\sigma, & E_{xx}(200) &\rightarrow V_{pp2}^\sigma, \\
 E_{sx}(110) &\rightarrow (1/\sqrt{2})V_{sp1}^\sigma, & E_{xx}(002) &\rightarrow V_{pp2}^\pi, \\
 E_{sx}(200) &\rightarrow V_{sp2}^\sigma, & E_{xy}(110) &\rightarrow (1/2)V_{pp1}^\sigma - (1/2)V_{pp1}^\pi, \\
 E_{xx}(000) &\rightarrow V_{pp0}. & &
 \end{aligned} \tag{4.13}$$

Bei den gitterplatzdiagonalen Zwei-Zentren-Integralen ist die Klassifizierung nach λ wegen der Löwdin-Orthogonalität natürlich redundant und wird daher unterdrückt. Somit wurde die Zahl der verschiedenen Matrixelemente von 11 auf 10 reduziert. Der Unterschied zwischen der Anzahl an Drei- und Zwei-Zentren-Integralen ist umso größer, je niedriger die Symmetrie des Gitters und je höher der Drehimpuls der mitgenommenen Bindungsorbitale ist (z. B. bei Berücksichtigung von d -Orbitalen).

4.3. Parametrisierung

In der EBOM-Parametrisierung nach Loehr [Loe94] wird die modellierte Bandstruktur an zehn Größen angepasst:

am Γ -Punkt:

Leitungsbandkante	Γ_1^c
Valenzbandkante	Γ_{15}^v
effektive Leitungsbandmasse	m_c
Luttinger-Parameter	$\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$
Spin-Bahn-Aufspaltung	Δ_{so}

am X -Punkt:

Leitungsbandenergie	X_1^c
Energie des Schwerloch-/Leichtloch-Valenzbandes	X_5^v
Energie des Split-Off-Valenzbandes	X_3^v

Die Bezeichnung der X -Punkt-Energien folgt wieder den entsprechenden irreduziblen Darstellungen der entsprechenden Zustände. Unser Ausgangspunkt ist zunächst die in den Gleichungen (4.8) - (4.12) angeführte 4-Band-Tight-Binding-Matrix des fcc-Gitters $\underline{H}_{4 \times 4}^{fcc}$ mit SNN-Kopplung. In Verbindung mit der Zwei-Zentren-Näherung verbleiben bei Vernachlässigung des Spins somit zunächst zehn freie Hopping-Parameter $V_{\alpha\alpha'i}^\lambda$ für neun anzupassende Größen. Wir nehmen bereits vorweg, dass V_{sp1}^σ und V_{sp2}^σ durch keine der folgenden Bedingungen gleichzeitig eindeutig bestimmt werden können, daher wird $V_{sp2}^\sigma = 0$ gesetzt, die SNN-Kopplung zwischen s - und p -artigen Orbitalen also vernachlässigt.

Für den Γ -Punkt ($\xi = \eta = \rho = 0$) und den X -Punkt ($\xi = \pi, \eta = \rho = 0$) erhält man nach Einsetzen von (4.13) die folgenden Eigenwerte der Matrix $\underline{H}_{4 \times 4}^{fcc}(V_{\alpha\alpha'i}^\lambda)$:

$$\Gamma_1^c = V_{ss0} + 12 V_{ss1}^\sigma + 6 V_{ss2}^\sigma \quad (\text{nicht entartet}), \quad (4.14)$$

$$\Gamma_{15}^{v'} = V_{pp0} + 4 V_{pp1}^\sigma + 8 V_{pp1}^\pi + 2 V_{pp2}^\sigma + V_{pp2}^\pi \quad (\text{dreifach entartet}), \quad (4.15)$$

$$X_1^c = V_{ss0} - 4 V_{ss1}^\sigma + 6 V_{ss2}^\sigma \quad (\text{nicht entartet}), \quad (4.16)$$

$$X_5^v = V_{pp0} - 4 V_{pp1}^\pi + 2 V_{pp2}^\sigma + V_{pp2}^\pi \quad (\text{zweifach entartet}), \quad (4.17)$$

$$X_3^v = V_{pp0} - 4 V_{pp1}^\sigma + 2 V_{pp2}^\sigma + 4 V_{pp2}^\pi \quad (\text{nicht entartet}). \quad (4.18)$$

Hierbei sei $\Gamma_{15}^{v'}$ wieder eine noch nicht um die Spin-Bahn-Aufspaltung korrigierte Valenzbandkante. Wir wissen bereits aus der Behandlung des $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modells (Anhang A), dass diese mit der korrigierten Valenzbandkante Γ_{15}^v über $\Gamma_{15}^v = \Gamma_{15}^{v'} + \Delta_{so}/3$ zusammenhängt.

Nun entwickeln wir $\underline{\underline{H}}_{4 \times 4}^{\text{fcc}}$ um Γ , also um $\xi = \eta = \rho = 0$. Berücksichtigen wir Terme, die maximal quadratisch in \mathbf{k} sind, enthalten wir eine Matrix, die formal genau $\underline{\underline{H}}_{4 \times 4}^{\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}}$ (A.3) entspricht² und daher analog bezeichnet wird,

$$\underline{\underline{\tilde{H}}}_{4 \times 4}^{\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}} = \begin{pmatrix} \Gamma_1^c - \nu_1 k^2 & 4i V_{sp1}^\sigma a k_x & 4i V_{sp1}^\sigma a k_y & 4i V_{sp1}^\sigma a k_z \\ -4i V_{sp1}^\sigma a k_x & \Gamma_{15}^{\nu'} - \lambda_1 k_x^2 - \lambda_2 k^2 & -\lambda_3 k_x k_y & -\lambda_3 k_x k_z \\ -4i V_{sp1}^\sigma a k_y & -\lambda_3 k_x k_y & \Gamma_{15}^{\nu'} - \lambda_1 k_y^2 - \lambda_2 k^2 & -\lambda_3 k_y k_z \\ -4i V_{sp1}^\sigma a k_z & -\lambda_3 k_x k_z & -\lambda_3 k_y k_z & \Gamma_{15}^{\nu'} - \lambda_1 k_z^2 - \lambda_2 k^2 \end{pmatrix}, \quad (4.19)$$

mit den Abkürzungen

$$\nu_1 = (V_{ss1}^\sigma + V_{ss2}^\sigma) a^2, \quad (4.20)$$

$$\lambda_1 = (V_{pp1}^\sigma - V_{pp1}^\pi + 4V_{pp2}^\sigma - 4V_{pp2}^\pi) a^2/4, \quad (4.21)$$

$$\lambda_2 = (V_{pp1}^\sigma + 3V_{pp1}^\pi + 4V_{pp2}^\pi) a^2/4, \quad (4.22)$$

$$\lambda_3 = (V_{pp1}^\sigma - V_{pp1}^\pi) a^2/2. \quad (4.23)$$

Um den Spin adäquat zu berücksichtigen, erweitern wir zunächst die Basis (4.1) um den Spin:

$$|\mathbf{R} s \uparrow\rangle, |\mathbf{R} x \uparrow\rangle, |\mathbf{R} y \uparrow\rangle, |\mathbf{R} z \uparrow\rangle, |\mathbf{R} s \downarrow\rangle, |\mathbf{R} x \downarrow\rangle, |\mathbf{R} y \downarrow\rangle, |\mathbf{R} z \downarrow\rangle. \quad (4.24)$$

Die entsprechende TB-Matrix in der $sp^3 \times (\uparrow, \downarrow)$ -Basis kann man nun leicht ohne erneute Rechnung erhalten, wenn man die Näherung aus Abschnitt 3.4.4 benutzt und die Matrixelemente des Spin-Bahn-Operators auf gitterplatzdiagonale Beiträge beschränkt, gemäß $\langle \chi_{\alpha \mathbf{k}} | H^{\text{SO}} | \chi_{\alpha' \mathbf{k}} \rangle \approx \langle \mathbf{0} \alpha | \xi(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | \mathbf{0} \alpha' \rangle$. In Abschnitt A.2 wird gezeigt, dass man für eine Basis mit diesen Transformationseigenschaften die korrekte Spin-Bahn-Aufspaltung am Γ -Punkt durch die Wahl $\xi(r) = 2\Delta_{\text{so}}/3\hbar^2$ reproduziert. Somit ergibt sich die 8×8 -TB-Matrix inkl. Spin-Bahn-Wechselwirkung:

$$\underline{\underline{H}}_{8 \times 8}^{\text{fcc}} = \begin{pmatrix} \underline{\underline{H}}_{4 \times 4}^{\text{fcc}} & \underline{\underline{0}} \\ \underline{\underline{0}} & \underline{\underline{H}}_{4 \times 4}^{\text{fcc}} \end{pmatrix} + \underline{\underline{H}}^{\text{SO}}, \quad (4.25)$$

mit $\underline{\underline{H}}^{\text{SO}}$ aus Gl. (A.11). Da $\underline{\underline{H}}^{\text{SO}}$ darüber hinaus nicht \mathbf{k} -abhängig ist, ist somit auch die Entwicklung um Γ trivial, die wieder eine Matrix mit derselben \mathbf{k} -Abhängigkeit wie im $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modell ergibt:

$$\underline{\underline{\tilde{H}}}_{8 \times 8}^{\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}} = \begin{pmatrix} \underline{\underline{\tilde{H}}}_{4 \times 4}^{\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}} & \underline{\underline{0}} \\ \underline{\underline{0}} & \underline{\underline{\tilde{H}}}_{4 \times 4}^{\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}} \end{pmatrix} + \underline{\underline{H}}^{\text{SO}}. \quad (4.26)$$

²mit der üblichen Wahl $B = 0$ für den Kane-Parameter B

Diese Matrix kann nun genutzt werden, um die Einträge von $\underline{\underline{H}}_{8 \times 8}^{\text{fcc}}(V_{\alpha\alpha'i}^\lambda)$ zu parametrisieren. Diagonalisiert man $\underline{\underline{H}}_{8 \times 8}^{\text{k}\cdot\text{p}}$, so erhält man folgende Dispersionen für das Leitungsband (LB) und die Schwerloch- (hh), Leichtloch- (lh) und Split-Off-Valenzbänder (so):

$$E_{\text{CB}}(\mathbf{k}) = E_g + \left[-\nu_1 + \chi a^2 \left(1 + \frac{r}{2} \right) \right] k^2, \quad (4.27)$$

$$\begin{aligned} E_{\text{lh}}^{\text{hh}}(\mathbf{k}) &= \Gamma_{15}^{\text{v}} - \left(\frac{\lambda_1}{3} + \lambda_2 + \frac{\chi}{2} a^2 \right) k^2 \\ &\pm \frac{1}{3} \left[\left(\lambda_1 + \frac{3}{2} \chi a^2 \right)^2 (k_x^4 + k_y^4 + k_z^4) \right. \\ &\quad \left. + \left(-\lambda_1^2 + 3\lambda_3^2 - 3\lambda_1 \chi a^2 + 9\lambda_3 \chi a^2 + \frac{9}{2} \chi^2 a^4 \right) \right. \\ &\quad \left. \times (k_x^2 k_y^2 + k_x^2 k_z^2 + k_y^2 k_z^2) \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (4.28)$$

$$E_{\text{so}}(\mathbf{k}) = \Gamma_{15}^{\text{v}} - \Delta_{\text{so}} - \left(\frac{\lambda_1}{3} + \lambda_2 + \frac{\chi}{2} a^2 r \right) k^2, \quad (4.29)$$

mit

$$E_g \equiv \Gamma_1^{\text{c}} - \Gamma_{15}^{\text{v}}, \quad \chi \equiv \frac{32}{3} \frac{(V_{sp1}^\sigma)^2}{E_g}, \quad r \equiv \frac{E_g}{E_g + \Delta_{\text{so}}}. \quad (4.30)$$

Dies kann mit der allgemeinen Lösung von $\underline{\underline{H}}_{8 \times 8}^{\text{k}\cdot\text{p}}$ verglichen werden. Dieser Vergleich ergibt

$$\lambda_1 = 6 R_0 a^2 \left(\gamma_2 - \frac{\chi}{4 R_0} \right), \quad (4.31)$$

$$\lambda_2 = R_0 a^2 \left(\gamma_1 - 2\gamma_2 - \frac{\chi}{4 R_0} \right), \quad (4.32)$$

$$\lambda_3 = 6 R_0 a^2 \left(\gamma_3 - \frac{\chi}{4 R_0} \right), \quad (4.33)$$

mit

$$R_0 \equiv \frac{\hbar^2}{2m_0 a^2}. \quad (4.34)$$

Man kann nun (4.21)–(4.23) in (4.31)–(4.33) und (4.27) in (4.20) einsetzen, um die Luttinger-Parameter γ_i und die effektive Leitungsbandmasse m_c durch die Zwei-Zentren-

Integrale auszudrücken:

$$24 R_0 \gamma_2 = V_{pp1}^\sigma - V_{pp1}^\pi + 4 V_{pp2}^\sigma - 4 V_{pp2}^\pi + 6 \chi \quad (4.35)$$

$$4 R_0 (\gamma_1 - 2\gamma_2) = V_{pp1}^\sigma + 3 V_{pp1}^\pi + 4 V_{pp2}^\pi \quad (4.36)$$

$$12 R_0 \gamma_3 = V_{pp1}^\sigma - V_{pp1}^\pi + 3 \chi \quad (4.37)$$

$$R_0 \frac{m_0}{m_c} = -V_{ss1}^\sigma - V_{ss2}^\sigma + \left(1 + \frac{r}{2}\right) \chi. \quad (4.38)$$

Die Gleichungen (4.14)–(4.18) und (4.35)–(4.38) liefern nun neun linear unabhängige Bedingungen für die Bestimmung der Zwei-Zentren-Integrale. Nach letzteren aufgelöst ergibt dies:

$$\begin{aligned} V_{ss0} &= (5\Gamma_1^c + 3X_1^c)/8 + 6 R_0 \frac{m_0}{m_c} \\ &\quad + \left(1 + \frac{r}{2}\right) \left(\frac{X_5^v - X_3^v}{2} - 24 R_0 \gamma_3\right), \\ V_{ss1}^\sigma &= (\Gamma_1^c - X_1^c)/16, \\ V_{ss2}^\sigma &= (X_1^c - \Gamma_1^c)/16 - R_0 \frac{m_0}{m_c} \\ &\quad + \left(1 + \frac{r}{2}\right) \left(\frac{X_3^v - X_5^v}{12} + 4 R_0 \gamma_3\right), \\ V_{sp1}^\sigma &= \sqrt{\frac{3}{32} E_g \left(\frac{X_3^v - X_5^v}{12} + 4 R_0 \gamma_3\right)}, \\ V_{pp0} &= (5\Gamma_{15}^{v'} + 3X_3^v)/8 - 6 R_0 (\gamma_1 - 2\gamma_3), \\ V_{pp1}^\sigma &= (\Gamma_{15}^{v'} - 3X_3^v + 2X_5^v)/16, \\ V_{pp1}^\pi &= (\Gamma_{15}^{v'} + X_3^v - 2X_5^v)/16, \\ V_{pp2}^\sigma &= (2X_5^v - X_3^v - \Gamma_{15}^{v'})/16 \\ &\quad + R_0 (\gamma_1 + 4\gamma_2 - 6\gamma_3), \\ V_{pp2}^\pi &= (X_5^v - \Gamma_{15}^{v'})/16 + 4 R_0 (\gamma_1 - 2\gamma_2). \end{aligned} \quad (4.39)$$

Somit hat man die Einträge der fcc-TB-Matrix in Zwei-Zentren-Näherung $\underline{\underline{H}}^{\text{fcc}}(V_{\alpha\alpha'i}^\lambda)$ über den Satz an Gleichungen (4.39) auf den gewünschten Satz experimentell bestimmbarer Parameter zurückgeführt. Wir werden die Matrix mit den so parametrisierten Einträgen als EBOM-Matrix $\underline{\underline{H}}^{\text{EBOM}}$ bezeichnen. Die komplette Bandstruktur im 8-Band-EBOM inklusive der Spin-Bahn-Korrekturen ergibt sich damit schlussendlich durch Diagonalisierung der Matrix

$$\underline{\underline{H}}_{8 \times 8}^{\text{EBOM}} = \begin{pmatrix} \underline{\underline{H}}_{4 \times 4}^{\text{EBOM}} & \underline{\underline{0}} \\ \underline{\underline{0}} & \underline{\underline{H}}_{4 \times 4}^{\text{EBOM}} \end{pmatrix} + \underline{\underline{H}}^{\text{SO}}, \quad (4.40)$$

mit $\underline{\underline{H}}_{4 \times 4}^{\text{EBOM}} \equiv \underline{\underline{H}}_{4 \times 4}^{\text{fcc}}(V_{\alpha\alpha'i}^\lambda)$ für alle \mathbf{k} des irreduziblen Keils aus Gl. (1.6).

4.4. Beispiel: Bandstruktur von kubischem GaN

Als Anwendungsbeispiel für das 8-Band-EBOM werden wir, in Vorgriff auf die Teile II und III dieser Arbeit, nun die Bandstruktur der Zinkblende-Modifikation von GaN verwenden. Kubisches GaN ist ein direkter Halbleiter mit einer relativ großen Bandlücke von $E_g = 3.26$ eV und einer recht geringen Spin-Bahn-Aufspaltung von $\Delta_{so} = 0.017$ eV [FB03]. Der komplette verwendete Satz an Materialparametern samt Quellenangaben findet sich im Anhang B dieser Arbeit.

Abbildung 4.5a zeigt den Verlauf des Leitungsbandes und der Valenzbänder, jeweils zweifach spinentartet, entlang des Weges $L \rightarrow \Gamma \rightarrow X$ in der Brillouin-Zone, in Abb. 4.5b findet sich eine vergrößerte Darstellung des Schwerloch-, Leichtloch- und Split-Off-Valenzbandes in einem kleinen Bereich um $\mathbf{k} = \mathbf{0}$. Zum Vergleich sind jeweils zusätzlich Bandstrukturen eingezeichnet, die mit dem 8-Band- $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modell (siehe Anhang A) und einem $s_c p_a^3$ -ETBM mit SNN-Kopplung (ausführlich diskutiert z. B. in [SC05] und [Sch07]) berechnet wurden.

Das $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modell benutzt zur Parametrisierung den selben Satz an Γ -Punkts-Parametern ($\Gamma_1^c, \Gamma_{15}^v, m_c, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \Delta_{so}$) sowie dieselbe Gitterkonstante a wie das $s_c p_a^3$ -ETBM und das EBOM. Darüber hinaus verwendet das $s_c p_a^3$ -ETBM eine selbstkonsistente Anpassung an die Energie des Split-Off-Valenzbandes am L -Punkt, im Gegensatz zum EBOM, welches, wie im letzten Abschnitt ausführlich dargestellt, eine direkte Anpassung an die X -Punkt Energien aller berücksichtigten Bänder ermöglicht. Im Folgenden sollen kurz die wesentlichen Charakteristika der jeweiligen Modell-Bandstrukturen (BS) erläutert und verglichen werden:

1. Aufgrund der geringen Spin-Bahn-Wechselwirkung ist die Aufhebung der Entartung der hh- und lh-Valenzbänder, sowie die energetische Absenkung des so-Valenzbandes am Γ -Punkt nur in der vergrößerten Darstellung erkennbar.
2. Deutlich zu erkennen ist die sehr gute Übereinstimmung aller Modelle im Zentrum der BZ, für größere \mathbf{k} -Werte zeigt insbesondere das $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modell starke Abweichungen von den beiden TB-Modellen. Am Rande der BZ liefert das $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modell wie zu erwarten keinerlei brauchbare qualitative oder quantitative Aussagen; so muss z. B. für jedes Band am Rand der BZ $\partial E_n(\mathbf{k})/\partial k = 0$ gelten [EH97], was nur die Tight-Binding-BS des EBOM und $s_c p_a^3$ -ETBM korrekt erfüllen.
3. Das EBOM ist in der Lage, die im $s_c p_a^3$ -ETBM extern angepasste L -Punkts-Energie des Split-Off-Bandes intrinsisch zu reproduzieren. Die Dispersion entlang $\Gamma \rightarrow L$ stimmt generell in beiden Modellen sehr gut überein. Umgekehrt ist das $s_c p_a^3$ -ETBM jedoch nicht in der Lage, die in das EBOM eingehenden X -Punkt-Energien abzubilden, und der Verlauf der Bänder entlang des Weges $\Gamma \rightarrow X$ zeigt deutliche Abweichungen. Insbesondere liefert das EBOM in der Bandstruktur ein Maximum des Leitungsbandes zwischen Γ und X , in Übereinstimmung mit *ab initio*-Rechnungen (siehe z. B. [FSG03]).

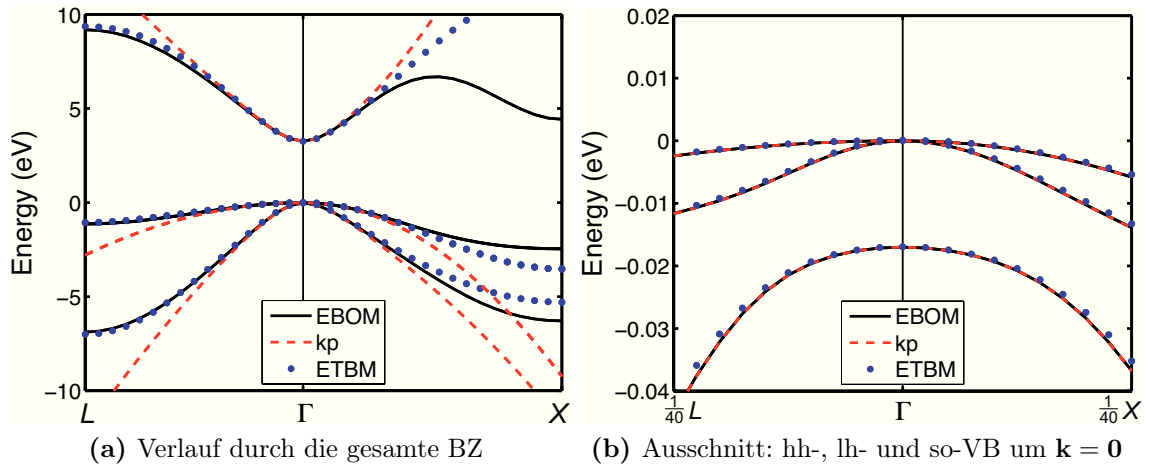


Abbildung 4.5.:

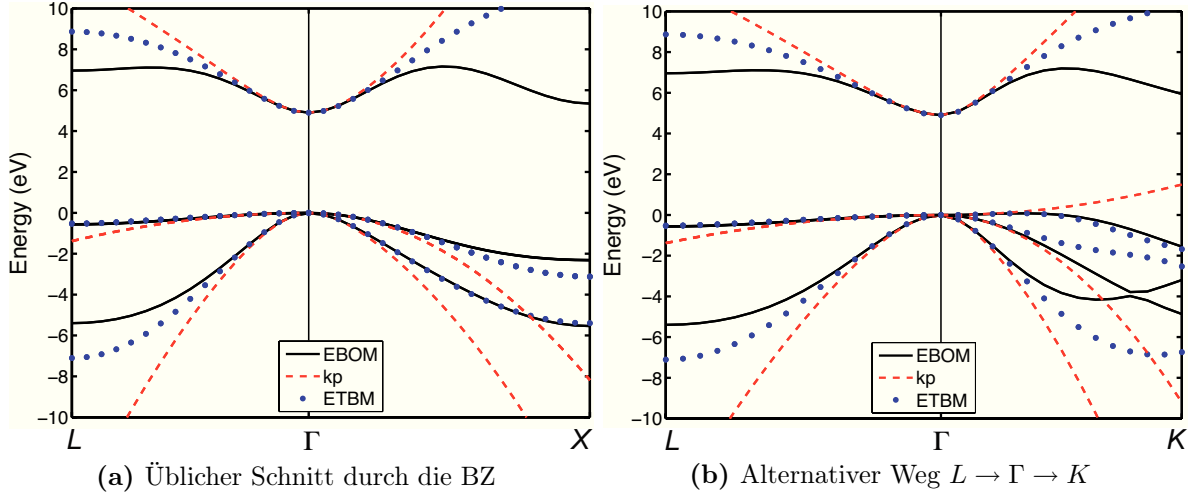
Bandstruktur der Zinkblende-Modifikation von GaN, berechnet mit dem 8-Band-Effective-Bond-Orbital-Modell (EBOM), einem entsprechenden $s_c p_a^3$ -TB-Modell (ETBM), und dem 8-Band- $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modell (kp).

- Obwohl das $s_c p_a^3$ -ETBM als einziges dieser Modelle die Anion-Kation-Struktur des Zinkblende-Kristallgitters aufzulösen vermag, ist eine resultierende Verschiebung des LB-Minimums und der VB-Maxima von $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ (wie in Abb. 1.3c skizziert) auf den für uns relevanten Energieskalen nicht quantifizierbar. Dies steht auch in Einklang mit der in Abschnitt 1.4 erwähnten Abschätzung von Dresselhaus aus [Dre55].

4.5. Auftreten und Beseitigung unphysikalischer Lösungen

Bei der Verwendung von Materialparametern, ganz gleich ob diese direkt oder indirekt aus experimentellen Beobachtungen oder aus theoretischen Modellierungen stammen, ist immer eine besondere Sorgfalt und kritische Überprüfung geboten. Im Laufe dieser Arbeit werden wir mit dem Problem konfrontiert werden, dass einige Kombinationen von Materialparametern in bestimmten Fällen unphysikalische Lösungen produzieren; ob dieses Verhalten im Einzelfall ins Gewicht fällt, hängt von der spezifischen Verwendung ab.

Ein Beispiel findet sich in Abb. 4.6. Hier wurde die Bandstruktur von kubischem AlN wieder mit dem sp^3 -EBOM, dem $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modell und dem $s_c p_a^3$ -ETBM berechnet. Der verwendete Satz an Materialparametern findet sich samt Quellen wieder in Anhang


Abbildung 4.6.:

Bandstruktur der Zinkblende-Modifikation von AlN, berechnet mit dem 8-Band-EBOM, dem scp_a^3 -ETBM, und dem 8-Band- $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modell (kp) unter Verwendung der Luttinger-Parameter aus [FB03]. Entlang des Weges $\Gamma \rightarrow K$ erzeugt der verwendete Satz an Materialparametern in allen drei Modellen deutlich eine unphysikalische Dispersion mit Zuständen in der Bandlücke.

B und sollte eine direkte Bandlücke bei $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ reproduzieren. Wenn wir die Dispersion $E_n(\mathbf{k})$ entlang des üblichen Weges $L \rightarrow \Gamma \rightarrow X$ in Abb. 4.5a betrachten, zeigen sich zunächst keine Auffälligkeiten und lediglich die modellspezifischen Unterschiede fallen ins Auge, analog zur Bandstruktur von GaN im letzten Abschnitt. Betrachten wir dagegen den in Abb. 4.6b dargestellten Weg $L \rightarrow \Gamma \rightarrow K$, so wird deutlich, dass alle drei Modelle eine auffällige Aufwärts-Krümmung des energetisch höchsten Valenzbandes zwischen Γ und K liefern, welche zu unphysikalischen Zuständen im eigentlichen Bandlückenbereich führt. Dieses Problem ist vor allem aus $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Rechnungen weithin in der Literatur bekannt, und die entsprechenden unphysikalischen Eigenlösungen werden gemäß ihres englischen Namens als „spurious solutions“ bezeichnet [Loe94, Sti01, KLN03, LBW⁺10].

Eine nähere Betrachtung zeigt, dass dieses fehlerhafte Verhalten in diesem Falle im verwendeten Satz von Luttinger-Parametern ($\gamma_1 = 1.92$, $\gamma_2 = 0.47$, $\gamma_3 = 0.85$) begründet liegt. Alle AlN-Parameter (bis auf die X-Punkt-Energien) entstammen einem vielbeachteten Übersichtsartikel von Vurgaftman und Meyer [VM03] und wurden in genau dieser Konstellation auch schon für die $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modellierung von AlN-haltigen Nanostrukturen benutzt, z. B. in [FB03] von Fonoberov und Balandin. Da in letzterer Veröffentlichung das AlN lediglich das Barrierenmaterial für GaN-Quantenpunkte stellt, sind die hier diskutierten unphysikalischen Eigenenergien und -Zustände energetisch so weit von den dort diskutierten im Quantenpunkt lokalisierten gebundenen Zuständen entfernt, dass letztere nicht verfälscht werden.

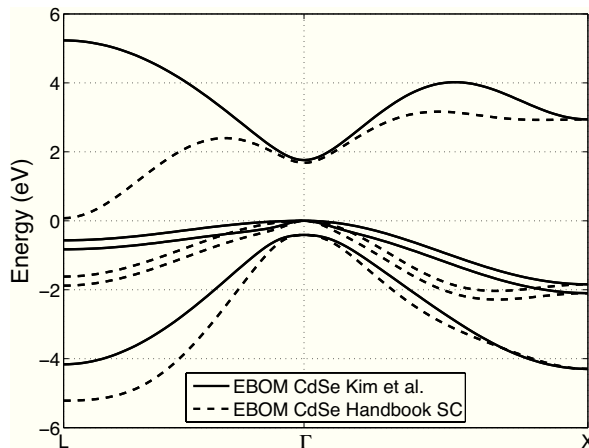


Abbildung 4.7.:

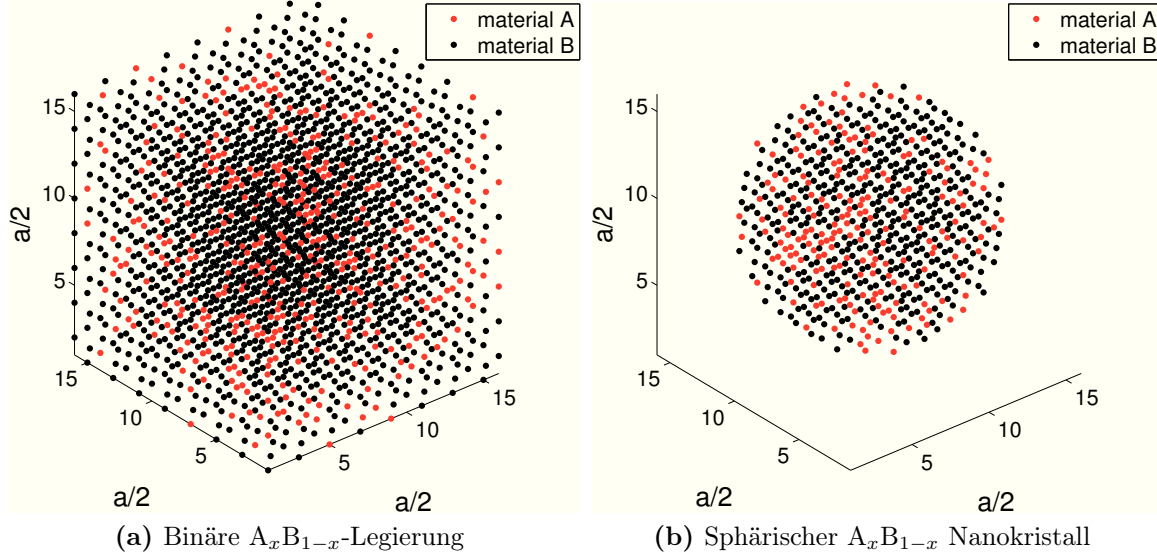
Bandstruktur von kubischen CdSe mit zwei verschiedenen Parametersätzen. Der erste Satz an Parametern von [KKR⁺94] (Kim *et al.*), beim zweiten verwenden wir insbesondere die Luttinger-Parameter aus [Ada04] („Handbook SC“). Letzterer Satz führt deutlich sichtbar zu unphysikalischen Lösungen. Zudem unterscheidet sich auch die Dispersion der VB um $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ stark voneinander.

Wenn wir allerdings in Teil III z. B. die Eigenschaften von $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ Volumenkristallen mit Zinkblende-Struktur berechnen wollen, führt die aus den obigen Materialparametern resultierende fehlerhafte Dispersion zu falschen Ergebnissen für die Zustandsdichte des Mischkristalls. Der gleiche Effekt tritt auch bei einer bestimmten Parameterkonstellation bei $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ auf. Generell ist die Bestimmung von Luttinger-Parametern gerade aus experimentellen Daten schwierig und ihrer Definition gemäß auch immer modellabhängig; die in gängigen Tabellenwerken wie [MRS99, Ada04] angeführten Werte stellen oftmals Mittelungen über Resultate verschiedener Autoren mit großer Streuung dar oder werden gar aus chemisch verwandten Materialsystemen extrapoliert [Ada04]. Die eventuellen Auswirkungen einer solchen Vorgehensweise wird in Abb. 4.7 noch einmal am Beispiel der Bandstruktur von CdSe verdeutlicht.

Um dieses Problem zu lösen, wurden in dieser Arbeit die Luttinger-Parameter wenn nötig nachträglich so angepasst, dass einerseits keine unphysikalischen Eigenlösungen mehr in der Bandlücke auftauchen, aber gleichzeitig der Verlauf der Bänder entlang $L \rightarrow \Gamma \rightarrow X$ hinreichend gut mit dem entsprechenden Verlauf beim ursprünglichen Parametersatz übereinstimmt. Somit bleibt z. B. der Wert für die effektiven Lochmassen der hh/lh-Valenzbänder entlang der [100]-Richtung im reziproken Raum möglichst unverändert. Da dies mit mehreren Kombinationen der Luttinger-Parameter erreicht werden kann, bleibt hier eine gewisse Wahlfreiheit; am Einfachsten ist dies beispielsweise bei dem hier diskutierten kubischen AlN mit der Ersetzung von $\gamma_3 = 0.85$ durch $\gamma_3 = 0.82$ möglich.

4.6. Direkte Darstellung in der lokalisierten Basis: Modellierung auf endlichen Superzellen

Benutzt man Tight-Binding-Formalismen wie das EBOM, um Systeme ohne jegliche Translationsvarianz zu modellieren, z. B. legierte A_xB_{1-x} -Volumenkristalle, unlegierte A/B-Quantenpunkte oder legierte A_xB_{1-x} -Quantenpunkte, so sind die Eigenfunk-


Abbildung 4.8.:

Darstellung der Modellierung auf einer endlichen Superzelle mit unterliegendem fcc-Gitter für zwei der in dieser Arbeit behandelten Geometrien. (a) Mikrozustand einer binären A_xB_{1-x} -Volumen-Legierung. (b) Mikrozustand eines sphärischen A_xB_{1-x} Quantenpunkts. Bei beiden Bildern ist $x = 0.3$ gewählt. Das Volumen der hier gezeigten Zelle beträgt $(8a)^3$, dies entspricht 2048 Einheitszellen.

tionen ψ_i des zugehörigen Hamilton-Operators \tilde{H} keine Bloch-Funktionen mehr und werden daher die Bloch-Bedingung (1.10) nicht erfüllen. Man setzt daher die Eigenzustände $|\psi_i\rangle$ dieses Hamilton-Operators $|\psi_i\rangle$ direkt als Linearkombination aus den lokalisierten (Löwdin-)Orbitalen $|\mathbf{R}\alpha\rangle$ an:

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\mathbf{R}\alpha} c_{\mathbf{R}\alpha}^i |\mathbf{R}\alpha\rangle. \quad (4.41)$$

Die Vektoren \mathbf{R} laufen nun über alle Positionen eines endlichen Modellgebietes, der so genannten *Superzelle*. Abgesehen von der endlichen Ausdehnung weist sie die selbe räumliche Struktur auf wie das zugehörige Bravais-Gitter. Die Entwicklungskoeffizienten $c_{\mathbf{R}\alpha}^i$ und Eigenenergien ϵ_i ergeben sich in diesem Fall aus der Diagonalisierung einer Hamilton-Matrix mit den Matrixelementen

$$\tilde{H}_{\mathbf{R}\alpha, \mathbf{R}'\alpha'} = \langle \mathbf{R}\alpha | \tilde{H} | \mathbf{R}'\alpha' \rangle. \quad (4.42)$$

Da es N verschiedene Einheitszellen an den Positionen \mathbf{R} gibt, ist die Dimension dieser Matrix $|\{\alpha\}|N$, wobei $|\{\alpha\}|$ wieder die Anzahl der verwendeten Basisorbitale pro Gitterplatz ist.

Zur Illustration sind in Abb. 4.8 Superzellen für zwei der in dieser Arbeit vorkommenden Modellgeometrien dargestellt. Die in Abb. 4.8a dargestellte Modellierung einer ausgewählten Konfiguration einer substitutionell ungeordneten A_xB_{1-x} -Legierung auf einer Superzelle aus 2048 primitiven Einheitszellen³ (entspricht 4096 Atomen) führt im EBOM ohne Spin ($|\{\alpha\}| = 4$) auf eine reelle 8192×8192 -Matrix; mit Spin ($|\{\alpha\}| = 8$) ist bereits eine komplexwertige $16\,384 \times 16\,384$ -Matrix pro Konfiguration zu diagonalisieren. Im Rahmen unseres Modells bildet diese Realisierung lediglich einen *Mikrozustand* im Sinne der statistischen Physik ab. Die größten in dieser Arbeit simulierten Quantenpunkt-Systeme erfordern die Diagonalisierung einer Hamilton-Matrix der Dimension $8N = 516\,096$.

Der jeweiligen physikalischen Aufgabenstellung entsprechend, können für den Rand der Superzelle periodische oder auch starre Randbedingungen benutzt werden. Bei Ersteren wird dementsprechend das Hopping an die jeweils gegenüberliegende Seite in jeder Dimension ermöglicht, so als ob der gesamte Raum durch eine periodische Anordnung der Superzellen ausgefüllt wird. Bei Letzteren setzt man die Übergangsamplitude für eine Propagation außerhalb der Superzelle auf Null.

Unter der Annahme, dass die Nahordnung und die zugehörige Potentiallandschaft der Nanostruktur oder Legierung derjenigen im Volumenmaterial entspricht, kann man die Matrixelemente (4.42) durch die EBOM-Hopping-Matrixelemente aus der Parametrisierung der Volumenbandstruktur annähern. Man benutzt somit die Näherung

$$\langle \mathbf{R} \alpha | \tilde{H} | \mathbf{R}' \alpha' \rangle \approx \langle \mathbf{R} \alpha | H | \mathbf{R}' \alpha' \rangle = E_{\alpha\alpha'}(klm), \quad (4.43)$$

mit

$$\mathbf{R}' - \mathbf{R} = \frac{ka}{2} \mathbf{e}_x + \frac{la}{2} \mathbf{e}_y + \frac{ma}{2} \mathbf{e}_z, \quad (4.44)$$

und alle nicht-verschwindenden Matrixelemente sind bei Kopplungen bis hin zu übernächsten Nachbarn wieder über die Gleichungen (4.13) und (4.39) durch die Parameter des Volumenmaterials festgelegt. Der Valenzbandversatz zwischen verschiedenen Materialien (vergl. Abb. 2.1) kann durch eine entsprechende energetische Verschiebung der Diagonalelemente $\langle \mathbf{R} \alpha | H | \mathbf{R} \alpha \rangle$ eines Materials um den jeweiligen Wert ΔE_v berücksichtigt werden. Um Hopping-Matrixelemente zwischen zwei Gitterplätzen mit unterschiedlichen Materialien A und B anzunähern, benutzt man üblicherweise das arithmetische Mittel der entsprechenden A- und B-Hopping-ME. In [PEH92] wird stattdessen die Verwendung des geometrischen Mittels empfohlen; zumindest bei den in dieser Arbeit simulierten Materialien wurde jedoch kein merklicher Unterschied bei den Resultaten festgestellt.

Die Annahme, dass die Nahordnung und Gitterkonstanten im reinen Volumenmaterial und in der Nanostruktur bzw. der ungeordneten Legierung gleich sind, stellt eine erhebliche Vereinfachung der Realität dar, da u. a. die in realen Systemen auftretenden

³Da diese Zellen i. Allg. nicht mehr äquivalent sind, ist auch die alternative englische Bezeichnung „small cells“ geläufig, siehe z. B. [BKKK07].

Verspannungen und Relaxierungen und daraus resultierende piezoelektrische Felder zunächst vernachlässigt werden. Dies ist nicht für alle Materialsysteme und Geometrien gerechtfertigt und wird in den Teilen II und III dieser Arbeit noch ausführlich diskutiert. Ebenso ist die Annahme, die relative energetische Position der Matrixelemente zweier Materialien A und B durch eine ortsunabhängige Größe ΔE_v zu beschreiben, noch kritisch zu erörtern.

Teil II.

Resultate für geordnete Systeme

5. Elektronische und optische Eigenschaften von GaN/AlN-Quantenpunkten mit Zinkblende-Struktur

In diesem Kapitel werden wir die elektronischen und optischen Eigenschaften von in Zinkblende-Struktur vorliegenden selbstorganisierten GaN-Quantenpunkten in einer AlN-Matrix mit Hilfe des EBOM untersuchen. Des Weiteren werden wir, wie schon bei der Diskussion der Bandstruktur von kubischem GaN, einige ausgewählte Ergebnisse mit den Resultaten aus entsprechenden $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ - und scp_a^3 -ETBM-Rechnungen vergleichen. Die Rechnungen mit dem $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modell wurden von Oliver Marquardt am Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf durchgeführt, während die Modellierung mit dem scp_a^3 -ETBM von Stefan Schulz vom Tyndall National Institute in Cork (Irland) vorgenommen wurde.

Anhand dieses konkreten Beispiels wird auch gezeigt, wie man aus dem Ein-Teilchen-Spektrum und den zugehörigen Eigenfunktionen Viel-Teilchen-Eigenschaften wie z. B. ein exzitonisches Absorptionsspektrum berechnen kann. Dazu wird die Methode der *Konfigurationswechselwirkung* benutzt (engl. „configuration interaction“, kurz CI). Um den entsprechenden Viel-Teilchen-Hamilton-Operator aufzustellen, müssen sowohl Coulomb- als auch Dipol-Matrixelemente in einer geeigneten (dem Tight-Binding-Formalismus angepassten) Weise zwischen den Ein-Teilchen-Wellenfunktionen berechnet werden. Die dabei vorgestellten Näherungen werden wir dann auch in entsprechend modifizierter Form zur Berechnung der optischen Spektren von geordneten und ungeordneten sphärischen Nanokristallen verwenden.

Nach einer kurzen Einführung in das Materialsystem in Abschnitt 5.1 stellen wir in Abschnitt 5.2 die benutzte Modellgeometrie vor. Eine Diskussion der resultierenden Ein-Teilchen-Eigenschaften findet sich in Abschnitt 5.3. Abschnitt 5.4 stellt die Konfigurationswechselwirkungsmethode nebst der Berechnung von Coulomb- und Dipolmatrixelementen aus den Ein-Teilchen-Zuständen vor. Wir schließen dieses Kapitel mit einer kurzen Diskussion in Abschnitt 5.5.

5.1. Materialsystem

Auf Nitriden basierende Halbleiter-Nanostrukturen sind insbesondere wegen ihres vielfältigen Potentials in der Optoelektronik und bei der Herstellung von Hochleistungs- und auch Hochtemperatur-Bauteilen interessant und werden beispielsweise verwendet, um Leuchtdioden (engl. „light emitting diodes“, kurz LEDs) und Laserdioden zu realisieren [NMS94]. AlN, GaN, InN und ihre ternären und quaternären Verbindungen können im Prinzip das ganze sichtbare Spektrum vom roten bis hin zu ultravioletten Licht abdecken [Hum08]. Speziell hat die Herstellung und Untersuchung von Strukturen auf GaN-Basis ein breites Interesse erzeugt [MSG⁺94, QML⁺96], und viel Arbeit wurde u. a. auf die Erforschung und mögliche Realisierung von Ein-Elektronen-Transistoren [KYK⁺01], UV-Quellen [HA04] und -Detektoren [RR96] verwendet. Trotz ihrer weitgefächerten Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Optoelektronik sind die elektronischen und optischen Eigenschaften von Quantenpunkten speziell aus III-Nitriden immer noch nicht so gut erforscht, wie die der „traditionelleren“ III-V- oder II-VI-Quantenpunkte.

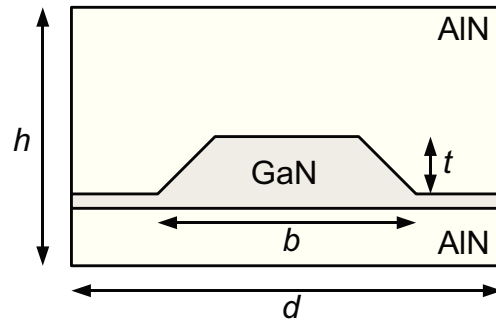
Die Kristallstruktur von Volumenkristallen aus III-Nitriden ist entweder die thermodynamisch stabile hexagonale Konfiguration (Wurtzit-Struktur) oder die metastabile kubische Modifikation (Zinkblende-Struktur, siehe Abb. 1.1). Selbstorganisierte Quantenpunkte aus GaN werden immer noch vorwiegend in der hexagonalen Phase gewachsen. Im Vergleich zu konventionellen III-V-Materialien weisen die III-Nitride mit Wurtzit-Struktur sehr starke elektrostatische Felder in der Größenordnung MV/cm auf [WSD⁺98, SPA⁺03, NSC⁺08]. Diese entstammen teilweise der intrinsischen spontanen Polarisierung der Wurtzitstruktur [BFV97], und werden durch Abweichungen des c/a -Verhältnisses vom Wert einer idealen Kugelpackung noch verstärkt [Kit05] (c und a sind hierbei die beiden Gitterkonstanten des hexagonalen Bravais-Gitters), und teilweise von Polarisationsbeiträgen durch Gitterverspannungen, die als *piezoelektrische Polarisierung* bezeichnet werden [BFV97]. Die optischen Eigenschaften der hergestellten Strukturen werden durch die resultierenden Felder wesentlich beeinflusst. Beispielsweise führt die resultierende räumliche Trennung von Elektronen- und Lochwellenfunktionen im QP [AO00, SSC06] zu einer Erniedrigung der Oszillatorstärke und optischen Rekombinationsrate in solchen Strukturen [BSG⁺07].

Um diese Problematik zu umgehen, gibt es vermehrt Bemühungen, Nitrid-basierte QP-Strukturen entlang nicht-polarer Richtungen zu wachsen (siehe z. B. [FRB⁺05], [FRB⁺06] oder [FCJ⁺07]). Allerdings zeigen theoretische Arbeiten neueren Datums [SBO09], dass auch nach dem Wachstum entlang nicht-polarer Richtungen trotzdem elektrische Felder verbleiben werden, deren Einfluss nicht vernachlässigt werden kann.

Eine mögliche Alternative, die zumindest den Einfluss von intrinsischen Feldern in solchen Strukturen umgeht, ist das Wachstum von III-Nitrid-basierten Quantenpunkten entlang der nicht-polaren [001]-Richtung der Zinkblende-Struktur [SPA⁺03, GEF⁺04, GGE⁺05, NSC⁺08], zumal es experimentelle [GEF⁺04] und theoretische [FB03] Untersuchungen gibt, die darauf hindeuten, dass der verbleibende Einfluss

Abbildung 5.1.:

Schematische Darstellung der im Text näher beschriebenen Modellgeometrie für die GaN/AlN-Quantenpunkte mit Zinkblendestruktur. d und h sind die Abmessungen der rechteckigen Superzelle mit periodischen Randbedingungen. Die Dicke der Benetzungsschicht beträgt eine Monolage.



von spannungsbedingten piezoelektrischen Feldern klein ist. Weitere Vorteile sind z. B. eine erhöhte Ladungsträgermobilität aufgrund der höheren Kristallsymmetrie [YZL⁺99, NSC⁺08], sowie die Möglichkeit, (100)-Zinkblende-Systeme für die Herstellung von Bauteilen auf der {110}-Ebene abzuscheiden [DFM⁺01, NSC⁺08]. Des Weiteren ist die Bandlücke der kubischen Phase von GaN mit $E_g \approx 3.26$ eV kleiner als im hexagonalen Kristallsystem ($E_g \approx 3.5$ eV [VM03]), so dass in einer Legierung weniger Material mit einer kleineren Bandlücke (z. B. InN) beigemischt werden muss, um Emission im grünen Spektralbereich zu erhalten. Im nächsten Abschnitt wollen wir uns näher mit einer speziellen experimentell realisierbaren QP-Geometrie aus GaN mit unterliegender Zinkblende-Struktur befassen.

5.2. Modellgeometrie für kubische GaN/AlN-Quantenpunkte

Die im letzten Abschnitt erwähnten entlang der [001]-Richtung orientierten GaN/AlN-Quantenpunkte können durch selbstorganisiertes Wachstum im Stranski-Krastanov-Modus (kurz SK-Modus) hergestellt werden. Eine Untersuchung dieser Strukturen mit Hilfe von Rasterkraftmikroskopie [MAC⁺00] und hochauflösender Elektronenmikroskopie [GEF⁺04] zeigt, dass diese in Form von GaN-Pyramidenstümpfen vorliegen, welche sich auf einer GaN-Benetzungsschicht ausbilden (siehe auch Abb. 2.4a). Des Weiteren gibt es keine Hinweise auf eine nennenswerte Durchmischung von Ga und Al in diesen Strukturen, was im Einklang mit Beobachtungen an vergleichbaren Quantenpunkten mit Wurtzit-Struktur steht [WDF⁺98, ARW⁺99]. Wir nehmen für unsere Modellierung daher eine entsprechend orientierte trunkierte GaN-Pyramide der Höhe $t \approx 1.75$ nm (entsprechend 4 konventionellen Gitterkonstanten a) mit einer quadratischen Grundfläche an, deren Seitenlänge $b \approx 7$ nm ($16a$) beträgt. Diese befindet sich auf einer GaN-Benetzungsschicht mit einer Dicke von ca. 0.22 nm ($0.5a$). Die gesamte QP-Struktur ist mit AlN überwachsen. Eine schematische Darstellung der Modellgeometrie findet sich in Abb. 5.1.

Das gesamte Modellgebiet wird entsprechend der Diskussion im Abschnitt 4.6 in

eine quaderförmige Superzelle mit quadratischer Grundfläche eingebettet. Deren Abmessungen und Randbedingungen werden dann so gewählt, dass alle Resultate nicht mehr von der Lage der Ränder abhängen. Bei den EBOM-Rechnungen ist dies bei der Wahl $h = 14a$ und $d = 24a$ bei periodischen Randbedingungen der Fall.

Bei den in diesem Kapitel vorkommenden Vergleichen der EBOM-Ergebnisse mit Resultaten von $s_cp_a^3$ -ETBM und 8-Band- $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modellierungen ist natürlich darauf zu achten, dass alle Modelle intrinsisch über einer unterschiedliche Fähigkeit der Ortsauflösung verfügen. Das EBOM ermöglicht die Modellierung des Einschlusspotentials mit einer Auflösung von einer halben Gitterkonstanten. Das $s_cp_a^3$ -ETBM kann zusätzlich die Anionen- und Kationen-Positionen auflösen. Dies hat aber auch zur Folge, dass Stickstoff-Atome am Übergang zwischen dem Quantenpunkt und dem Umgebungsmaterial nicht eindeutig dem GaN oder AlN zugeordnet werden können. Da die entsprechenden Parameter wie beim EBOM aus der Bandstruktur des binären Volumenmaterials ermittelt werden, ist dort eine räumliche Mittelung nötig, die das Auflösungsvermögen effektiv herabsetzt. Das $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modell betrachtet theoretisch eine kontinuierliche Ortsvariable, aus praktischen Gründen muss für die numerische Umsetzung allerdings eine recht grobe Ortsauflösung gewählt werden, die ungefähr derjenigen der TB-Modelle entspricht. In der Praxis wurde bei allen hier vorgestellten Modellen sorgfältig sichergestellt, dass das Einschlusspotential für die Ladungsträger im Rahmen der Rechengenauigkeit übereinstimmt.

Die Hopping-Matrixelemente wurden durch Anpassung an die Bandstrukturen von GaN (Abb. 4.5) und AlN ermittelt; die Materialparameter finden sich wieder in Anhang B. Der benutzte Valenzbandversatz ist $\Delta E_v = 0.8 \text{ eV}$ [VMR01].

In der vorliegenden Betrachtung der Eigenschaften von GaN/AlN-QP vernachlässigen wir Beiträge, die aus Gitterverspannungen und der resultierenden Piezoelektrizität resultieren. Da selbstorganisiert im SK-Modus gewachsene Quantenpunkte wegen der unterschiedlichen Gitterkonstanten mehr oder weniger stark verspannt sind (siehe z. B. [Sti01] für kubische InAs/GaAs-QP, [CSS⁺04] für hexagonale GaN/AlN-QP u. v. a.), ist dies für das vorliegende Materialsystem natürlich zu begründen. Wir erwähnten bereits bei der Vorstellung der kubischen GaN/AlN-Quantenpunkte im letzten Abschnitt, dass es experimentelle [GGE⁺05] und auch theoretische [FB03] Hinweise auf die Kleinheit der piezoelektrischen Beiträge in dem vorliegendem Materialsystem gibt. In [Sch07] wurde der Beitrag mit Hilfe des $s_cp_a^3$ -ETBM quantifiziert nachdem das entsprechende Spannungsfeld mit einer Methode nach Pearson und Faux [PF00] berechnet wurde. Der Einfluss von Verspannungen auf die Resultate für Ein-Teilchen-Energien der verschiedenen gebundenen Zustände liegt jeweils in der Größenordnung $10 \mu\text{eV}$ bis 10 meV , und wird sich damit im Nachhinein für die in dieser Arbeit betrachteten Zwecke als vernachlässigbar herausstellen, zumal die meisten in die Rechnung eingehenden Parameter mit einer weitaus größeren Unsicherheit behaftet sind (siehe z. B. [VMR01] und [VM03] für eine erschöpfende Betrachtung der entsprechenden Materialparameter samt Diskussion). Da das Potential im EBOM für unseren (in seiner geometrischen Perfektion artifiziellen) Quantenpunkt C_{4v} -Symmetrie (Invarianz bzgl. einer vierzähligen

Drehachse in [001]-Richtung) besitzt, kann ein atomistisch berechnetes Verspannungsfeld allerdings rein qualitativ Effekte bewirken, die durch eine Reduktion der räumlichen Symmetrie bedingt sind. Im sp_a^3 -ETBM reduziert die zweiatomige Basis die Symmetrie bereits ohne ein solches Verspannungsfeld auf C_{2v} (zweizählige Drehachse).

Selbstverständlich kann die hier benutzte Vorgehensweise nicht einfach auf andere Systeme verallgemeinert werden. Die Erweiterung des EBOM-Hamilton-Operators um Verspannungseffekte ist bei Bedarf wegen der Identität zum $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Hamilton-Operator bei $\mathbf{k} = 0$ in mehreren Detailstufen möglich, und wurde in den letzten Jahren z. B. für selbstorganisierte InAs/GaAs-QP benutzt, um verspannungsbedingte Beiträge mit Hilfe von Kontinuumsmodellen [SCH05] oder aus atomistischen Verspannungsfeldern [KHZ⁺08] zu berechnen.

5.3. Ein-Teilchen-Energien und -Zustände

Aus der Diagonalisierung der resultierenden komplexwertigen $516\,096 \times 516\,096$ -Matrix erhält man die entsprechenden Tight-Binding-Eigenvektoren (mit den Entwicklungskoeffizienten $c_{\mathbf{R}\alpha}^i$ aus Gl. (4.41) als Komponenten) und -Eigenenergien. Die verwendete numerische Umsetzung basiert im Wesentlichen auf der ARPACK-Bibliothek, welche besonders zur Berechnung einiger weniger Eigenwerte und Eigenvektoren von großen dünnbesetzten Matrizen geeignet ist. Bei dem hier vorliegenden System kann außerdem zusätzlich auf eine weitere numerische Methode zurückgegriffen werden, die so genannte *Folded Spectrum Method*, welche von Wang und Zunger entwickelt wurde [WZ94b], um besonders effizient einige wenige Zustände zu errechnen die energetisch nahe an einer hinreichend breiten Lücke im Spektrum liegen. Da diese für große Matrizen zwar die Rechenzeit erheblich reduziert, allerdings aus numerischen Gründen nicht für die in dieser Arbeit später zu diskutierenden ungeordneten Systeme verlässlich benutzt werden kann, verzichten wir hier auf eine gesonderte Vorstellung dieses Verfahrens.

5.3.1. Diskussion der Ein-Teilchen-Energien

Die Ein-Teilchen-Energien e_{1-4} und h_{1-4} der ersten vier Elektronen- bzw. Lochzustände des GaN/AlN-Quantenpunkts, jeweils berechnet mit dem sp^3 -EBOM, dem sp_a^3 -ETBM und dem $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modell inkl. Spin-Bahn-Wechselwirkung, sind in Abb. 5.2 dargestellt. Der Nullpunkt der Energieskala ist dabei die Valenzbandoberkante des Umgebungsmaterials AlN. Da das gesamte System durch die Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes invariant unter Zeitumkehr ist, gilt das im Abschnitt 1.3.2 vorgestellte Theorem von Kramers und alle gezeigten Energieniveaus zeigen eine zusätzliche zweifache Entartung, die hier nicht mitindiziert wird. Insgesamt sind die energetischen Abstände zwischen den Elektronen-Niveaus größer als die der entsprechenden Loch-Niveaus. Dies ist ein direktes Resultat des auch in Abb. 4.5 gut sichtbaren flacheren Verlaufes der Valenzbänder, was sich auch in einer größeren effektiven Masse der Löcher widerspiegelt. In

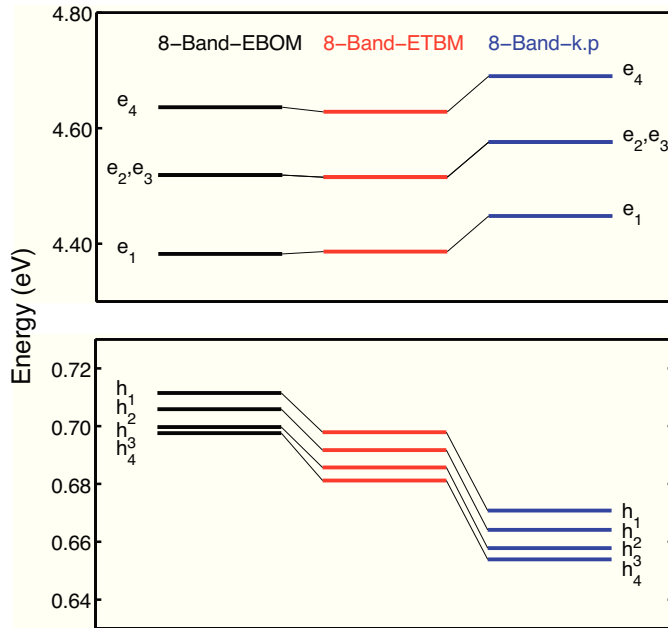


Abbildung 5.2.:

Ein-Teilchen-Energien der ersten vier Elektronen- und Lochzustände e_{1-4} bzw. h_{1-4} des GaN/AlN-Quantenpunkts, jeweils berechnet mit dem sp^3 -EBOM, dem sp^3 -ETBM und dem $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modell, jeweils inkl. Spin. Man beachte die unterschiedliche Skalierung bei den Elektronen- und Loch-Energien. Alle Energien sind relativ zur Valenzband-Oberkante von AlN angegeben, die Volumen-Bandlücke von GaN befindet sich somit zwischen 0.8 eV und 4.06 eV. Das 2D-Kontinuum der Benetzungsschicht beginnt oberhalb von 4.79 eV und unterhalb von 0.32 eV.

einem einfachen Potentialtopf-Modell ergibt sich daraus ebenfalls schon eine „tiefere“ Bindung der Lochzustände,¹ die man entsprechend auch hier beobachtet.

Um eine Abschätzung darüber zu erhalten, welche Zustände als im Dot gebunden zu betrachten sind, kann man die Rechnungen ohne die trunkierte Pyramide wiederholen. Man erhält so die niedrigste Elektronen- und höchste Loch-Energie des zweidimensionalen Kontinuums der Benetzungsschicht. Diese liegt für die Elektronen bei ca. $E_{2D}^e = 4.79$ eV und für die Löcher bei ca. $E_{2D}^h = 0.32$ eV. Somit sind alle hier diskutierten Energien klar Zuständen zuzuordnen, die im QP gebunden sind. Alle höheren gefundenen Elektronen-Energien liegen oberhalb von E_{2D}^e und können daher als zur Benetzungsschicht zugehörig klassifiziert werden, insofern sie energetisch noch unterhalb der Leitungsbandunterkante des Umgebungsmaterials liegen. Wegen der hohen effektiven Masse der Löcher und des im Vergleich zu anderen QP-Systemen recht großen Valenzbandversatzes von $\Delta E_v = 0.8$ eV sind allerdings außer den hier gezeigten noch viele weitere Lochzustände im QP gebunden.

Beachtet man insbesondere die unterschiedliche Skalierung der Energieachsen, so ist zunächst festzustellen, dass die Ergebnisse aller drei Modelle recht gut übereinstimmen, wobei die beiden Tight-Binding-Modelle ein höheres Maß an Übereinstimmung liefern. Wenn wir, wie im letzten Abschnitt diskutiert, annehmen können, dass die räumliche Auflösung des Einschlusspotentials hinreichend angeglichen wurde, ist der Grund für die Abweichung somit zunächst bei der Parametrisierung der Bandstruktur selbst zu suchen. Obwohl die lateralen Abmessungen der simulierten Struktur recht groß sind,

¹Man bedenke, dass der Potentialtopf für die Löcher nach unten geöffnet ist.

Tabelle 5.1.:

Vergleich der Energiedifferenzen zwischen den Ein-Teilchen-Energien im sp^3 -EBOM und im scp_a^3 -ETBM.

Aufspaltung	sp^3 -EBOM	scp_a^3 -ETBM
$\Delta_{e_1-e_2}$ (meV)	136.5	128.6
$\Delta_{e_2-e_3}$ (meV)	0.0	0.2
$\Delta_{h_1-h_2}$ (meV)	5.6	6.2
$\Delta_{h_2-h_3}$ (meV)	6.2	6.0
$E_g^{\text{QD}} = e_1 - h_1$ (meV)	3670.9	3688.7

ist der QP entlang der Wachstumsrichtung sehr flach (≈ 2 nm). Daher enthalten die gebundenen Elektronen- und Lochzustände Beiträge von höheren k_z -Werten, zumal der Abstand der Leitungsbandenergien bei Γ und X mit 1.17 eV relativ gering ist.² Ein erneuter Blick auf Abb. 4.5 zeigt deutlich, dass am entsprechenden Rand der BZ das scp_a^3 -ETBM und das $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modell vom EBOM abweichen, welches als einziges Modell eine Anpassung an die entsprechenden Band-Energien erlaubt. Ein ähnlicher Effekt wird von Díaz und Bryant in [DB06] anhand von TB-Rechnungen für elektronische und optische Eigenschaften von ähnlich dimensionierten ($\varnothing < 2.5$ nm) GaAs-Nanokristallen diskutiert. Wir können den Einfluss leicht überprüfen; wenn die im EBOM als unabhängige Parameter eingehenden X -Punkt-Energien künstlich verschoben werden, so spiegelt sich dies in einer Verschiebung des Ein-Teilchen-Spektrums wieder, wobei allerdings die relativen Abstände im Wesentlichen unverändert bleiben (hier nicht gezeigt).

In dem in Abb. 5.2 vorliegenden Termschema sind noch keine Unterschiede bei dem Entartungsgrad auszumachen, da in allen drei Modellen lediglich die Zustände e_2 und e_3 entartet scheinen. Da wir im weiteren Verlauf dieses Kapitel speziell die aus den TB-Rechnungen resultierenden optischen Eigenschaften dieses Systems diskutieren wollen, und diese auf einem Unterraum aus den jeweils niedrigsten drei Elektronen- und Lochzuständen berechnen wollen, werden wir uns im Folgenden auf die Diskussion von e_{1-3} und h_{1-3} im sp^3 -EBOM und im scp_a^3 -ETBM beschränken. Tabelle 5.1 zeigt die energetischen Aufspaltungen $\Delta_{\lambda_i-\lambda_j}$ ($\lambda = \{e, h\}$) zwischen diesen Zuständen in beiden Modellen. Natürlich ist die hier benutzte Energieauflösung von 0.1 meV rein quantitativ gesehen nicht sinnvoll, wenn man die bereits diskutierte endliche Ortsauflösung und die höhere Ungenauigkeit der Eingangsparameter betrachtet; allerdings kann an diesem Beispiel der Einfluss von modellbedingten Symmetrien studiert werden, der sich in entsprechenden Entartungen widerspiegelt (mehr dazu im nächsten Abschnitt). Die Tabelle zeigt, dass die Aufspaltungen zwischen den Elektronen-Energien in beiden TB-Modellen maximal um 8 meV voneinander abweichen. Bei den Loch-Energien liegt die

²Der X -Punkt bei $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{a}(1, 0, 0)$ wird durch eine Symmetrioperation der kubischen Punktgruppe O_h auf den äquivalenten Punkt $\frac{2\pi}{a}(0, 0, 1)$ außerhalb der irreduziblen BZ abgebildet.

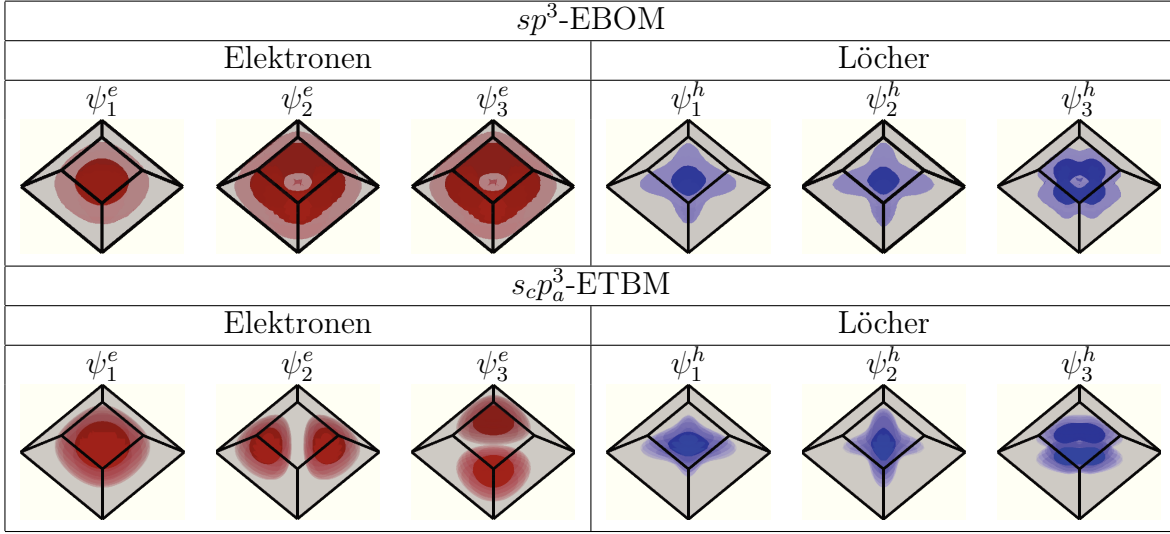
Abweichung sogar unter einem meV. Der absolute Wert der Ein-Teilchen-Energielücke $E_g^{\text{QD}} = e_1 - h_1$ zeigt eine Übereinstimmung innerhalb von 18 meV, was einer relativen Abweichung von nur ca. 0.5% entspricht.

5.3.2. Diskussion der Ein-Teilchen-Zustände

In Abbildung 5.3 findet sich für beide TB-Modelle eine Visualisierung der ersten drei in den GaN/AlN-QP gebundenen Elektronen- und Lochzustände durch Flächen konstanter Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $|\psi_i^\lambda(\mathbf{r})|^2$.

Wir betrachten zunächst die elektronischen Wellenfunktionen. In Analogie zu Eigenzuständen des Gesamtdrehimpulses in radialsymmetrischen Systemen können diese gemäß ihrer räumlichen Verteilung und der Zahl ihrer Knoten klassifiziert werden. Der Grundzustand ψ_1^e ist *s*-artig und rotationssymmetrisch bzgl. Drehungen um die [001]-Achse. Die nächsten beiden Zustände ψ_2^e und ψ_3^e können als *p*-artig bezeichnet werden. Im $s_c p_a^3$ -ETBM ähneln diese p_x - und p_y -Zuständen, welche entlang der (unter C_{2v} -Symmetrie nicht äquivalenten) [110]- bzw. $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtungen orientiert sind und gehören gemäß Tabelle 5.1 zu sich um 200 μeV unterscheidenden Energien. Im EBOM sind diese beiden Richtungen bei einem C_{4v} -symmetrischen Einschlusspotential äquivalent; es bilden sich aus den nunmehr entarteten p_x, p_y -Zuständen komplexwertige Linearkombinationen der Art $p_\pm = (1/\sqrt{2})(p_x \pm ip_y)$. Der Einfluss der Inversionsasymmetrie der Kristallstruktur auf die elektronischen Energien liegt damit interessanterweise in der selben Größenordnung, wie die von Dresselhaus [Dre55] abgeschätzte und im Abschnitt 1.4.1 angesprochene Aufhebung der Kramers-Entartung der Bänder nahe $\mathbf{k} = 0$.

Im Gegensatz zu den Elektronenzuständen können die Lochzustände nicht eindeutig aufgrund ihrer nodalen Struktur klassifiziert werden. Dies liegt daran, dass diese Zustände starken Bandmischungseffekten unterliegen, da sie von drei (jeweils spinentarteten) energetisch nah benachbarten Valenzbändern im Volumenmaterial herrühren. Dieser Effekt ist lange aus Multiband- $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Rechnungen für Quantenfilme und Quantenpunkte bekannt, und wird beispielsweise in [YC05, Kapitel 9] an einem einfachen Beispiel ausführlich diskutiert. Vergleicht man die Resultate der beiden TB-Modelle miteinander, so wird deutlich, dass die ersten beiden Lochzustände im $s_c p_a^3$ -ETBM im Gegensatz zum EBOM eine leichte Anisotropie entlang der [110]- und $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtungen zeigen, was sich wieder auf das fehlende Inversionszentrum der unterliegenden Zinkblende-Struktur zurückführen lässt. Ein erneuter Blick auf Tab. 5.1 zeigt, dass die Energiedifferenzen zwischen den jeweiligen Lochzuständen mit jeweils ca. 6 meV allerdings in beiden Modellen nahezu identisch sind.

**Abbildung 5.3.:**

Visualisierung der ersten drei in den GaN/AlN-QP gebundenen Elektronen- und Lochzustände durch Flächen konstanter Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $|\psi_i^\lambda(\mathbf{r})|^2$, jeweils berechnet mit dem sp^3 -EBOM und dem sp^3_a -ETBM inkl. Spin-Bahn-Wechselwirkung. Die hellen und dunklen Oberflächen entsprechen jeweils einem Wert von 10% und 50% des Maximalwertes.

5.3.3. Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung

In [Sch07] wird die Aufhebung der Entartung von ψ_1^h und ψ_2^h bei diesem Materialsystem dem Einfluss der Brechung der Inversionssymmetrie aufgrund der zweiatomigen Basis zugeschrieben. Dies kann allerdings dadurch ausgeschlossen werden, dass der C_{4v} -symmetrische EBOM-QP diese Aufspaltung in nahezu perfekter Übereinstimmung mit den sp^3_a -ETBM-Resultaten reproduzieren kann. Ein Vergleich mit Resultaten aus $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Rechnungen (ebenfalls mit C_{4v} -Symmetrie) von Fonoberov und Balandin für das selbe Materialsystem [FB03] suggeriert vielmehr, dass die Aufspaltung $\Delta_{h_1-h_2}$ aus der Spin-Bahn-Wechselwirkung resultiert. In letzterer Veröffentlichung wird diese WW unter Hinweis auf die (von uns bereits im Abschnitt 4.4 erläuterte) Kleinheit des Parameters $\Delta_{so} = 17$ meV vernachlässigt, was zur Entartung der Zustände ψ_1^h und ψ_2^h führt.

Diese Vorgehensweise findet sich auch in vielen weiteren Studien über Nitrid-basierte Nanostrukturen [AO00, SA03, BSS⁺05, SSC06], da sich Δ_{so} dort üblicherweise in der Größenordnung von einigen meV bewegt [VM03]. ETBM-Rechnungen für von der Größe mit dem vorliegenden Materialsystem vergleichbare selbstorganisiert gewachsene CdSe/ZnSe-QP zeigen interessanterweise ebenfalls eine Aufspaltung der ersten beiden Loch-Energien im Bereich meV [SC05, SSC07, Mou07], obwohl die Spin-Bahn-Aufspaltung im Volumenmaterial in diesen II-VI-Systemen dort mit $\Delta_{so} \approx 400$ meV deutlich größer ist. In hexagonalen InN/GaN-QP bricht die Spin-Bahn-WW zudem ebenfalls die Entartung zwischen ψ_1^h und ψ_2^h [WSB06, SSC08].

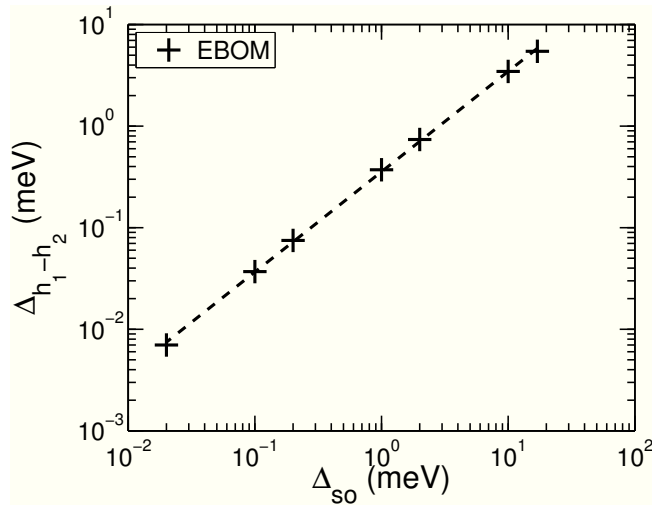


Abbildung 5.4.:

Aufspaltung $\Delta_{h_1-h_2}$ zwischen den ersten beiden Lochzuständen als Funktionen einer künstlich von 0 bis 17 meV über mehrere Größenordnungen variierten Spin-Bahn-Aufspaltung Δ_{so} .

Wir wollen den Einfluss der Spin-Bahn-WW nun untersuchen, indem wir diese systematisch variieren. Da im sp^3 -EBOM alle Materialparameter als voneinander unabhängige Größen eingehen, können wir den Einfluss des Spins hier separat untersuchen; im scp_a^3 -ETBM ist dies nicht der Fall, da hier ein Parameter selbstkonsistent durch Anpassung an die Volumenbandstruktur bestimmt werden muss. Des Weiteren liefert das atomistische ETBM in der vorliegenden Parametrisierung im spinlosen Fall keine verlässlichen Ergebnisse.³

In Abbildung 5.4 findet sich eine Darstellung der Aufspaltung $\Delta_{h_1-h_2}$ als Funktion einer künstlich von 0 bis zum Literaturwert 17 meV für kubisches GaN variierten Spin-Bahn-Aufspaltung Δ_{so} . Da sich die Variation über mehrere Größenordnungen erstreckt, wählen wir aus Übersichtsgründen eine doppelt logarithmische Darstellung. Eine genauere Analyse zeigt, dass das Verhalten über den ganzen Bereich in sehr guter Näherung linear ist. Die Interpretation ist naheliegend: Die Bandstrukturen (und damit auch die daraus resultierenden Hopping-ME) der Volumenmaterialien GaN (und AlN) werden durch die sehr kleine Spin-Bahn-Aufspaltung kaum beeinflusst, so dass der Haupteinfluss des Spins auf die Energieniveaus aus dem gitterplatzdiagonalen Einbau der Spin-Bahn-WW nach Gl. (3.51) resultiert. Bei Materialien wie CdSe oder ZnSe, in denen die Spin-Bahn-Aufspaltung deutlich größer ist, renormiert der Einfluss des Spins auch die Hopping-ME aus der Volumen-Bandstruktur und der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung ist nicht mehr linear.

³Die Zahl der freien Parameter ermöglicht nur eine Anpassung an die effektive Masse des SO-Bandes [Sch04], welche allerdings i. Allg. deutlich kleiner ist, als diejenige der hh/lh-Valenzbänder (siehe Abb. 1.4). Daher fehlen im QP-Spektrum entsprechende Lochzustände nahe der Bandkante.

5.4. Berechnung optischer Eigenschaften: Konfigurationswechselwirkungs-Methode

Wir benutzen nun eine endliche Basis aus den oben diskutierten Ein-Teilchen-Zuständen, um in dieser Darstellung einen Viel-Teilchen-Hamilton-Operator im Formalismus der zweiten Quantisierung aufzustellen. Der entsprechende Viel-Teilchen-Hilbertraum ist dann ebenfalls von endlicher Dimension, wobei die Viel-Teilchen-Zustände als Linearkombination der aus der elementaren Quantenmechanik bekannten antisymmetrisierten Slater-Determinanten dargestellt werden können. Die Coulomb-Wechselwirkung wird zwischen allen innerhalb dieses Unterraums möglichen Konfigurationen von Ladungsträgern berücksichtigt. Dies ist die schon aus der Molekülphysik (vergl. z. B. [WH06, Kapitel 7.8]) bekannte Methode der Konfigurationswechselwirkung (engl. „configuration interaction“, kurz CI).

Wir benutzen vorübergehend die Bezeichnung ϵ_i^λ für die Ein-Teilchen-Energien, um eine Verwechslung mit der in der Literatur üblichen Nomenklatur für Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Elektronen und Löcher zu vermeiden. Der Viel-Teilchen-Hamilton-Operator bezüglich Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren e_i^\dagger (h_i^\dagger) und e_i (h_i) für Elektronen (Löcher) im Ein-Teilchen-Zustand $|\psi_i^e\rangle$ ($|\psi_i^h\rangle$) mit der Energie ϵ_i^e (ϵ_i^h) ist gegeben durch

$$H = H_0 + H_C + H_D. \quad (5.1)$$

Er besteht aus dem diagonalen Ein-Teilchen-Anteil

$$H_0 = \sum_i \epsilon_i^e e_i^\dagger e_i + \sum_i \epsilon_i^h h_i^\dagger h_i, \quad (5.2)$$

dem Anteil der Coulomb-Wechselwirkung

$$\begin{aligned} H_C = & \frac{1}{2} \sum_{ijkl} V_{ijkl}^{ee} e_i^\dagger e_j^\dagger e_k e_l + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} V_{ijkl}^{hh} h_i^\dagger h_j^\dagger h_k h_l \\ & - \sum_{ijkl} V_{ijkl}^{eh} e_i^\dagger h_j^\dagger h_k e_l, \end{aligned} \quad (5.3)$$

und einem Teil, welcher die Kopplung an ein nicht quantisiertes externes elektrisches Feld \mathbf{E} in Dipol-Näherung (siehe z. B. [LL92, LL91]) beschreibt,

$$H_D = \sum_{ij} \left(\langle \psi_i^e | e_0 \mathbf{E} \cdot \mathbf{r} | \psi_j^h \rangle e_i h_j + \langle \psi_j^h | e_0 \mathbf{E} \cdot \mathbf{r} | \psi_i^e \rangle e_i^\dagger h_j^\dagger \right). \quad (5.4)$$

In der hier dargestellten Form von H_C werden Beiträge von Elektron-Loch-Austausch-Termen (entsprechend Beiträgen mit der Operator-Reihenfolge $e_i^\dagger h_j^\dagger e_k h_l$) vernachlässigt, da sie üblicherweise sehr viel kleiner als die anderen Matrixelemente sind (siehe [SCH05] für eine ausführlichere quantitative Diskussion am Beispiel von selbstorganisiert gewachsenen InAs/GaAs-Quantenpunkten). Wir nehmen an dieser Stelle bereits

vorweg, dass dies unter Annahme der Gültigkeit der im folgenden Abschnitt noch einzuführenden Näherungen zur praktischen Berechnung dieser Beiträge auch für das vorliegende GaN/AlN-QP-System gilt.

Befinden sich nur ein Elektron und ein Loch im QP, so fallen die ersten beiden Summen in Gl. (5.3) natürlich ebenfalls weg, und es verbleibt lediglich die Coulomb-WW eines einzelnen gebundenen Elektron-Loch-Paares, welches dem Quasiteilchen **Exziton** zugeordnet wird (vergl. z. B. [Czy07, Kapitel 5.7]):

$$H_C = - \sum_{ijkl} V_{ijkl}^{eh} e_i^\dagger h_j^\dagger h_k e_l. \quad (5.5)$$

Wir wollen uns nun näher mit der Berechnung dieser Beiträge im Rahmen der empirischen Tight-Binding-Modelle beschäftigen.

5.4.1. Berechnung der Coulomb-Matrixelemente

Die Berechnung der Coulomb-Matrixelemente in empirischen TB-Modellen wird in der Literatur z. B. ausführlich in Arbeiten von Lee *et al.* [LKJ⁺02] (angewandt auf InAs-Nanokristalle) und, oben bereits erwähnt, von Sheng *et al.* [SCH05] diskutiert. Wir wollen die Herleitung hier nicht in aller Länge reproduzieren, sondern stattdessen vom Resultat ausgehen und dieses physikalisch motivieren.

Wie in Abschnitt 4.6 gezeigt erhält man die Koeffizienten $c_{\mathbf{R}\alpha}^i$ numerisch als Einträge des i -ten Eigenvektors der TB-Matrix, und diese sind mit den entsprechenden Ein-Teilchen-Wellenfunktionen verknüpft über

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}\alpha} c_{\mathbf{R}\alpha}^i \phi_{\mathbf{R}\alpha}(\mathbf{r}), \quad (5.6)$$

mit $\phi_{\mathbf{R}\alpha}(\mathbf{r})$ als Löwdin-Orbital vom Typ α am Gitterplatz \mathbf{R} . Betrachtet man in einem einfachen Bild die Coulomb-WW im Sinne einer Monopol-Näherung als von Punktladungen verursacht, wobei die Entwicklungskoeffizienten die Wahrscheinlichkeitsamplitude für ein Vorfinden an den Positionen \mathbf{R} darstellen,⁴ so kann man die Matrixelemente $V_{ijkl}^{\lambda\lambda'}$ annähern als

$$V_{ijkl}^{\lambda\lambda'} = \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \sum_{\alpha\alpha'} \left(c_{\mathbf{R}\alpha}^{\lambda,i} \right)^* \left(c_{\mathbf{R}'\alpha'}^{\lambda',j} \right)^* c_{\mathbf{R}'\alpha'}^{\lambda',k} c_{\mathbf{R}\alpha}^{\lambda,l} V(\mathbf{R} - \mathbf{R}'), \quad (5.7)$$

mit

$$V(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} \quad \text{für } \mathbf{R} \neq \mathbf{R}', \quad (5.8)$$

und, im Falle $\mathbf{R} = \mathbf{R}'$,

$$V(0) = \frac{1}{V_{\text{pEZ}}^2} \int_{\text{pEZ}} d^3r d^3r' \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \approx V_0. \quad (5.9)$$

⁴Bei genauerer Betrachtung gilt diese Interpretation streng genommen nur für $i = l$ und $j = k$.

ε_0 ist die Permittivität des Vakuums („elektrische Feldkonstante“), ε_r die relative Permittivität („Dielektrizitätskonstante“) und $V_{\text{pEZ}} = a^3/4$ ist das Volumen der primitiven Einheitszelle des fcc-Bravais-Gitters. Wenn wie beim $s_{cp_a^3}$ -ETBM eine atomare Basis benutzt wird, müssen lediglich \mathbf{R} und \mathbf{R}' über die Atompositionen laufen anstatt über die primitiven Translationen des Bravais-Gitters.

In [SCA02] wird gezeigt, wie die Berechnung des Gitterplatz-diagonalen Anteils $V(0)$ quasi-analytisch durchgeführt werden kann, indem die Coulomb-WW in einer Basis aus Kugelflächenfunktionen entwickelt wird. Obwohl dieser Anteil betragsmäßig sehr groß ist (für die Zinkblende-Struktur ergibt sich $V(0) \approx 13 \text{ eV}/\varepsilon_r$), werden die Coulomb-ME von den langreichweitigen Beiträgen dominiert, so dass der resultierende Wert der $V_{ijkl}^{\lambda\lambda'}$ nicht kritisch von der Art der Näherung für $V(0)$ abhängt.

Bei überwachsenen Strukturen kann wie in [SSC06] für die im QP gebundenen Zustände zumeist die entsprechende Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstante des Volumenmaterials verwendet werden, d. h. die mikroskopische, ortsabhängige *dielektrische Antwort-Funktion* wird effektiv über die vorhandenen Gitterplätze gemittelt. Die Grenzen der überwachsenen GaN-QP-Struktur haben im vorliegenden System keinen nennenswerten Einfluss, da sich die entsprechenden Materialparameter mit $\varepsilon_r^\infty(\text{GaN}) \approx 5.3$ bzw. $\varepsilon_r^\infty(\text{AlN}) \approx 4.6$ nach [LRS01] ohnehin nicht allzu stark unterscheiden (man beachte, dass die Coulomb-ME mit ε_r^{-1} skalieren, $5.3^{-1} \approx 0.19$, $4.6^{-1} \approx 0.22$). In nicht eingebetteten Strukturen mit deutlich weniger Gitterplätzen, wie den später in dieser Arbeit simulierten $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}$ -Se-Nanokristallen, muss die Endlichkeit des Systems allerdings adäquat berücksichtigt werden.

5.4.2. Berechnung der Dipol-Matrixelemente

Wenn die räumliche Variation des betrachteten elektrischen Feldes auf der Längenskala von Gitterkonstanten a vernachlässigt werden kann (dies ist für sichtbares Licht mit Wellenlängen λ_{vis} zwischen 380 bis 780 nm Wellenlänge wegen $2\pi/\lambda_{\text{vis}} \ll 1$ der Fall), befinden wir uns im Gültigkeitsbereich der Dipol-Näherung. Um die Auswahlregeln für optische Übergänge und die entsprechenden Oszillatorstärken zu bekommen, müssen die Matrixelemente $\mathbf{d}_{ij}^{eh} = e_0 \langle \psi_i^e | \mathbf{r} | \psi_j^h \rangle$ des *Dipol-Operators* $e_0 \mathbf{r}$ mit den EBOM-Einteilchen-Wellenfunktionen $\psi_i^\lambda(\mathbf{r})$ berechnet werden. Eine ausführliche Diskussion der entsprechenden Anwendung auf TB-Modelle findet sich z. B. in [LW97], [LKJ⁺02] und [BJ03]. Wir werden uns an dieser Stelle wieder mit einer anschaulichen Diskussion des Resultats begnügen.

In dem die Dipol-Kopplung beschreibenden Teil des Hamilton-Operators, Gl. (5.4), benutzen wir die Näherung

$$\mathbf{r} \approx \sum_{\mathbf{R}\alpha} |\mathbf{R}\alpha\rangle \mathbf{R} \langle \mathbf{R}\alpha|. \quad (5.10)$$

Die Vektoren \mathbf{R} laufen auch hier wieder entweder über das Bravais-Gitter oder die atomaren Positionen. Der Ausdruck (5.10) stellt somit zunächst naiv betrachtet die

intuitive Verallgemeinerung des Ortsoperators \mathbf{r} auf ein TB-Modell dar. Innerhalb dieser Näherung ergeben sich die entsprechenden TB-Dipol-Matrixelemente $d_{ij}^{eh} = \mathbf{p}_E \cdot \mathbf{d}_{ij}^{eh}$ zu

$$d_{ij}^{eh} = e_0 \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \sum_{\alpha\alpha'} (c_{\mathbf{R}\alpha}^{i,e})^* c_{\mathbf{R}'\alpha'}^{j,h} \mathbf{p}_E \cdot \mathbf{R} \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \delta_{\alpha\alpha'}, \quad (5.11)$$

mit $\mathbf{p}_E = \mathbf{E}/|\mathbf{E}|$ als Polarisationsvektor des (elektrischen Anteils) des Lichtfeldes. Streng genommen liefern die oben definierten Ausdrücke für \mathbf{r} und d_{ij}^{eh} nur den von den TB-Entwicklungskoeffizienten $c_{\mathbf{R}\alpha}^{\lambda,i}$ herrührenden „einwickelnden“ Anteil (engl. „envelope part“), und man vernachlässigt somit die räumliche Variation innerhalb der primitiven EZ. Letzterer Anteil, der so genannte „orbitale“ Anteil wird dementsprechend durch die räumliche Struktur der zugrunde liegenden TB-Basisorbitale bestimmt, welche in einem empirischen TB-Modell wie dem sp^3 -EBOM oder dem scp_a^3 -ETBM allein schon durch die Benutzung der Löwdin-orthonormierten Basiszustände **nicht** explizit bekannt ist. Einen in beiden TB-Parametrisierungen möglichen Zugang zu diesem Anteil bietet die in [SSC06] diskutierte Benutzung einer gitterplatz-orthogonalisierten Basis aus atomaren Slater-Orbitalen. Bei einer quantitativen Analyse stellt sich für das betrachtete System und die Polarisationsrichtungen [110], $[1\bar{1}0]$ und [001] heraus, dass der orbitale Anteil vernachlässigbar ist [Sch07, SMC09]. Da die Behandlung der Dipol-ME in dieser Detailstufe konsistent mit der Näherung (5.7) für die Coulomb-ME ist, werden wir sie in dieser Arbeit beibehalten.

5.4.3. Exzitonisches Absorptionsspektrum

Durch die Diagonalisierung des Viel-Teilchen-Hamilton-Operators (5.1) in zweiter Quantisierung kann nun das exzitonische Absorptionsspektrum berechnet werden. Wir beschränken uns auf eine endliche Basis aus den drei Elektronen- und drei Loch-Ein-Teilchen-Zuständen aus Abb. 5.3. Zur Berechnung der Intensität in Abhängigkeit von der Frequenz ω benutzen wir Fermis Goldene Regel:

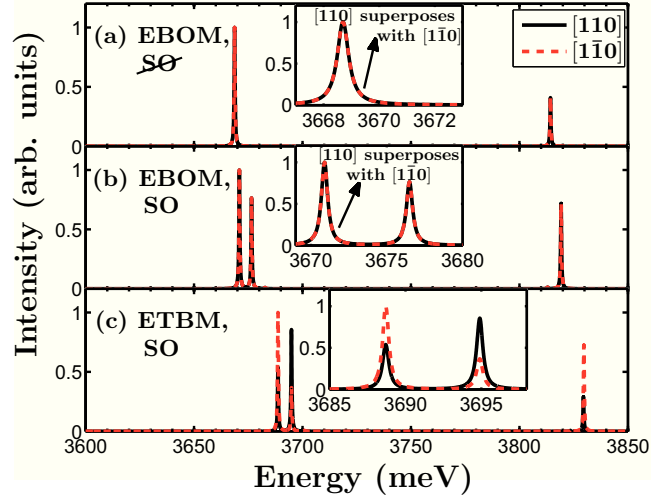
$$I(\omega) = \sum_{i,f} \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | H_D | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_i - E_f - \hbar\omega). \quad (5.12)$$

Hierbei ist $|\psi_i\rangle$ ($|\psi_f\rangle$) der Viel-Teilchen-Anfangszustand (-Endzustand) zur Energie E_i (E_f) (vergl. [LL91]). Weitere Details finden sich z. B. in [BGJ04].

Um den Einfluss der verschiedenen Beiträge zum Spektrum im Detail zu analysieren, gehen wir folgendermaßen vor: Zunächst vernachlässigen wir die Coulomb-WW zwischen den Ladungsträgern komplett und schalten auch die Spin-Bahn-WW künstlich aus (wie bereits diskutiert ist dies nur in der EBOM-Parametrisierung möglich). Im nächsten Schritt wird dann die Spin-Bahn-WW wieder korrekt berücksichtigt. Zuletzt diskutieren wir die Resultate mit Spin-Bahn- und mit Coulomb-WW. Alle Rechnungen werden für zwei verschiedene Polarisationsrichtungen des Lichtfeldes, [110] und $[1\bar{1}0]$, durchgeführt, um zusätzlich isoliert den Einfluss der Inversionsasymmetrie der

Abbildung 5.5.:

Exzitonisches Absorptionsspektrum der trunkierten GaN-Pyramide für zwei verschiedene Polarisationsrichtungen des Lichtes und unter Vernachlässigung der Coulomb-WW. In (a) finden sich die sp^3 -EBOM-Resultate unter Vernachlässigung des Spins, während (b) das entsprechende Spektrum mit eingeschalteter Spin-Bahn-WW zeigt. In (c) findet sich das Ergebnis des scp_a^3 -ETBM inkl. Spin.



Zinkblende-Struktur auf die optischen Eigenschaften in diesem System ohne Translationsinvarianz zu quantifizieren.

Ohne Coulomb-Wechselwirkung

Wir diskutieren zunächst die Resultate unter Vernachlässigung der Coulomb-WW. Abbildung 5.5a zeigt das mit dem sp^3 -EBOM berechnete exzitonische Absorptionsspektrum ohne Spin-Bahn-WW, in Abb. 5.5b ist die Spin-Bahn-WW eingeschaltet. Die Abbildung 5.5c zeigt das entsprechende scp_a^3 -ETBM-Resultat mit Spin. Bei eingeschaltetem Spin entsprechen die beiden Linien pro Polarisationsrichtung auf der niederenergetischen Seite in beiden Modellen jeweils Übergängen zwischen Elektronen im Grundzustand und Löchern in den niedrigsten beiden Zuständen, also $\psi_1^e - \psi_1^h$ und $\psi_1^e - \psi_2^h$, mit exzitonischen Anregungsenergien bei $e_1 - h_1$ und $e_1 - h_2$. Auf der hochenergetischen Seite befinden sich beim scp_a^3 -ETBM zwei mit dem bloßen Auge in dieser Darstellung nicht mehr unterscheidbare Linien, welche den Übergängen $\psi_2^e - \psi_3^h$ und $\psi_3^e - \psi_3^h$ entsprechen. Beim EBOM fallen diese wegen der Entartung von ψ_2^e und ψ_3^e exakt zusammen, weswegen die Intensität dieser resultierenden Linie doppelt so hoch erscheint.

Vergleicht man die Ergebnisse mit (Abb. 5.5a) und ohne (Abb. 5.5b) Spin jeweils miteinander, sieht man, dass die absolute energetische Position der Linien nur unwesentlich von diesem Beitrag beeinflusst wird. Der Grundzustandsübergang $\psi_1^e - \psi_1^h$ im spinlosen Fall stimmt mit demjenigen bei Berücksichtigung des Spins innerhalb von ca. 2 meV überein. Der wesentliche Unterschied ist aber die schon bei der Diskussion der Ein-Teilchen-Eigenschaften genannte und quantifizierte künstliche Entartung im Loch-Spektrum. Ohne die Spin-Bahn-WW beobachtet man infolgedessen nur eine Linie auf der niederenergetischen Seite des Absorptionsspektrums, wo bei korrekter Berücksichtigung des Spins offensichtlich zwei Linien auftreten, die dann energetisch um ca. 6 meV

getrennt sind. Ein ähnlicher Effekt wird in hexagonalen InN/GaN-Quantenpunkten beobachtet [SSC08].

Vergleicht man nun die entsprechenden Ergebnisse des $s_c p_a^3$ -ETBMs und des sp^3 -EBOMs untereinander, so sieht man, dass die Übergangsenergien generell sehr nah beieinander liegen; der Grundzustandsübergang stimmt in beiden Parametrisierungen innerhalb von 18 meV überein. Da die Berechnung der Dipol-ME in beiden Modellen (bis auf die noch zu diskutierende Polarisationsanisotropie) keinen Unterschied hinsichtlich der resultierenden Auswahlregeln zeigt, kann zur Erklärung dieser geringen Diskrepanz auf die Diskussion in Abschnitt 5.3.1 verwiesen werden. Wenn Spektren für weitere Polarisationsrichtungen, wie z. B. die [001]-Richtung berechnet werden (hier nicht separat gezeigt), zeigt sich darüber hinaus in beiden Modellen gleichermaßen eine aufgrund der pyramidalen Geometrie naiv zu erwartende Anisotropie zwischen der [001]-Richtung und den hier diskutierten Einfallrichtungen in der x - y -Ebene.

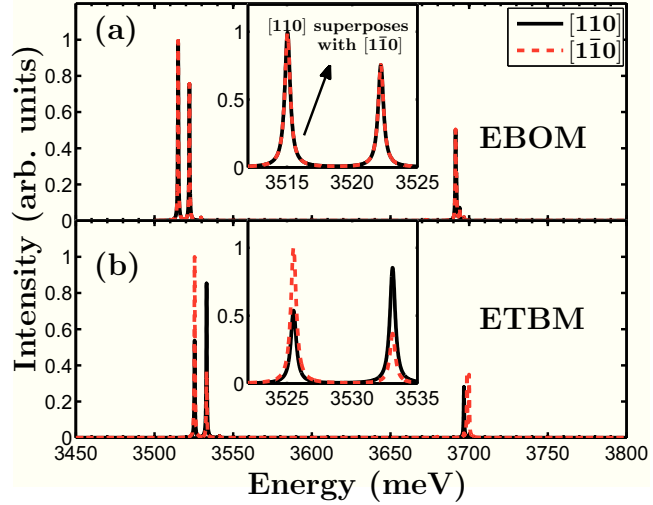
Im Gegensatz zum EBOM zeigt das $s_c p_a^3$ -ETBM im Spektrum eine Anisotropie zwischen der [110]- und $[1\bar{1}0]$ -Richtung (siehe Abb. 5.5c). Diese ist wieder auf die Inversionsasymmetrie der Zinkblende-Struktur zurückzuführen, welche bei dem hier vorliegenden hochsymmetrischen Modell-Quantenpunkt die C_{4v} -Symmetrie des Einschlusspotentials bricht. Die unterschiedlichen Werte der Linienhöhen/Oszillatorstärken für die Polarisation entlang dieser beiden Richtungen sind eine Konsequenz der in Abb. 5.3 visualisierten unterschiedlichen Orientierung der Ein-Teilchen-Zustände. In beiden Modellen ist der Elektronen-Grundzustand nahezu isotrop bezüglich der z -Achse. Der Loch-Grundzustand ist im $s_c p_a^3$ -ETBM deutlich entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung orientiert, so dass der Übergang $\psi_1^e - \psi_1^h$ bei der $[1\bar{1}0]$ -Polarisation favorisiert ist. Im Falle des sp^3 -EBOM sind die ersten beiden Lochzustände gleichermaßen entlang der kristallographischen [110]- und $[1\bar{1}0]$ -Richtungen orientiert, so dass keine entsprechende Polarisationsanisotropie beobachtet wird. Für die Übergänge $\psi_2^e - \psi_3^h$ und $\psi_3^e - \psi_3^h$ kann diese Diskussion analog geführt werden. Hier ist allerdings wegen der nur sehr geringen Aufspaltung zwischen ψ_2^e und ψ_3^e im $s_c p_a^3$ -ETBM der von diesen Zuständen aufgespannte Unterraum auch nahezu mit dem zweifach entarteten Unterraum identisch, den die EBOM-Zustände ψ_2^e und ψ_3^e aufspannen, mit der Konsequenz, dass hier die entsprechende Polarisationsanisotropie deutlich geringer ausfällt.

Mit Coulomb-Wechselwirkung

Wenn nun die Coulomb-Wechselwirkung zusätzlich zum Spin berücksichtigt wird, erhalten wir die in der Abbildung 5.6 dargestellten Absorptionsspektren für das sp^3 -EBOM (Abb. 5.6a) und das $s_c p_a^3$ -ETBM (Abb. 5.6b). Die Coulomb-WW verschiebt die Absorptionslinien aufgrund der Anziehung zwischen Elektronen und Löchern zu niedrigeren Energien hin. Eine genauere Analyse der CI-Resultate zeigt, dass die beiden niederenergetischen Linien von Beiträgen dominiert werden, in denen sich das Elektron im Zustand ψ_1^e befindet, und die Löcher sich in den Zuständen ψ_1^h bzw. ψ_2^h befinden.

Abbildung 5.6.:

Exzitonisches Absorptionsspektrum der trunkierten GaN-Pyramide für zwei verschiedene Polarisationsrichtungen des Lichtes und unter Vernachlässigung der Coulomb-WW. (a) EBOM-Spektrum mit Spin und mit Coulomb-WW. (b) scp_a^3 -ETBM-Spektrum mit Spin und mit Coulomb-WW.



Somit lässt sich beispielsweise die energetische Position dieser Übergänge (welche in den Abb. 5.5a-c noch exakt bei den Energien $e_1 - h_1$ bzw. $e_1 - h_2$ liegen) unter Berücksichtigung der Coulomb-WW dementsprechend durch $e_1 - h_1 - V_{1111}^{eh}$ bzw. $e_1 - h_2 - V_{1221}^{eh}$ annähern; die Beiträge von den übrigen Zuständen liefern kleine Korrekturen zu den Vielteilchen-Energien und -Zuständen. Dies ist ein Beispiel für die Gültigkeit der *diagonalen Näherung* (siehe [BSG⁺07] für eine Diskussion am Beispiel von hexagonalen InN/GaN-Quantenpunkten).⁵

Der Einfluss der Polarisationsanisotropie ist mit Coulomb-WW im Wesentlichen unverändert festzustellen, so dass sich eine erneute Diskussion dieses Effektes an dieser Stelle erübrigt.

5.5. Weitere Diskussion und Ausblick

Um die Polarisationsanisotropie zu quantifizieren, bildet man das Verhältnis A zwischen den Absorptionsintensitäten I für entlang der $[110]$ - und $[1\bar{1}0]$ -Richtung polarisiertes Licht [WKZ99]:

$$A = \frac{I_{[110]}}{I_{[1\bar{1}0]}} \approx \frac{|\langle \psi_1^e | r_{[110]} | \psi_1^h \rangle|^2}{|\langle \psi_1^e | r_{[1\bar{1}0]} | \psi_1^h \rangle|^2}. \quad (5.13)$$

Aus den TB-Absorptionsspektren ergibt sich beim scp_a^3 -ETBM ein Wert von $A = 0.54$ und beim sp^3 -EBOM ein Wert von $A = 1$. Im Allgemeinen können drei Effekte eine entsprechende Symmetriebrechung und somit eine von Eins verschiedene Polarisationsanisotropie A nach obiger Gleichung bewirken:

⁵Wir werden im dritten Teil dieser Arbeit sehen, dass bei Einführung von Unordnung auf mikroskopischer Skala die Benutzung dieser Näherung nicht mehr ohne Weiteres möglich ist, da der Verlust der räumlichen Symmetrien eine eindeutige Klassifizierung der Übergänge verhindert.

1. Die $[110]$ - und $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtungen sind kristallographisch nicht äquivalent. Dies ist in der Zinkblende-Struktur wegen des fehlenden Inversionszentrums der Fall.
2. Die Abmessungen des Quantenpunkts und damit auch des Einschlusspotentials sind entlang der $[110]$ - und $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung verschieden. Dies wird z. B. bei Absorptionsmessungen an einem experimentell realisierten Ensemble aus Quantenpunkten immer in einem gewissen Maße der Fall sein (man betrachte z. B. die experimentellen Geometrien für das vorliegende Materialsystem in [MAC⁺00] und [GEF⁺04]), da die genaue Form einzelner Quantenpunkte letztendlich nicht vollständig zu kontrollieren ist.
3. Das zwar betragsmäßig kleine, in den kubischen GaN/AlN-Quantenpunkten aber dennoch vorhandene piezoelektrische Feld bricht die Symmetrie.

In unserer Tight-Binding-Modellierung des GaN/AlN-Quantenpunkts wurden die letzten beiden Punkte vernachlässigt. Da in unserer EBOM-Parametrisierung die $[110]$ - und $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtungen in der Tat äquivalent sind, kann nur das sp_a^3 -ETBM eine entsprechende Anisotropie reproduzieren.

An dieser Stelle sollte auf einen Punkt hingewiesen werden, der in der Literatur zu Tight-Binding-Modellen oftmals missverständlich oder gar falsch dargestellt wird. Die künstliche Erhöhung der Punktgruppen-Symmetrie von C_{2v} auf C_{4v} beim sp^3 -EBOM ist **nicht** alleine der Diskretisierung auf dem Bravais-Gitter geschuldet, sondern eine Konsequenz der hier benutzten endlichen Basis aus einem s - und drei p -Orbitalen. Wird die Menge der benutzten (Löwdin-)Orbitale um Zustände erweitert, die keine Eigenzustände des Paritätsoperators sind, kann die Inversionsasymmetrie der Zinkblende-Struktur wiederhergestellt werden. Dies ist auch unmittelbar einleuchtend, wenn man bedenkt, dass die im Abschnitt 3.4.1 vorgestellte Wannier-Basis des Festkörpers ebenfalls auf dem Bravais-Gitter definiert ist. Eine entsprechende Erweiterung des EBOM für die Zinkblende-Struktur wurde von Cartoixá *et al.* in [CTM03] vorgenommen.

Weitere Rechnungen mit dem sp^3 -EBOM zeigen, dass schon kleine Variationen von der idealen Pyramidenform ausreichen, um die künstliche Entartung der beiden Polarisationsrichtungen ebenfalls aufzuheben. Wir wollen allerdings an dieser Stelle nicht gesondert auf den Einfluss dieses so genannten *geometrischen Faktors* eingehen. Die Berücksichtigung eines atomistisch berechneten Spannungsfeldes, wie es z. B. von Korkusinski *et al.* [KHZ⁺08] in Verbindung mit sp^3 -EBOM-Rechnungen verwendet wird, bricht natürlich die entsprechende Symmetrie ebenfalls, so dass dann entsprechende Abweichungen von $A = 1$ auftreten. Wie groß der Einfluss der obigen drei Punkte auf die resultierende Polarisationsanisotropie jeweils ist, muss letztlich sorgfältig für jedes Materialsystem und jede Geometrie analysiert werden.

Interessanterweise ist z. B. in hochsymmetrischen InN/GaN Quantenpunkten mit unterliegender Wurtzit-Struktur auch bei Berücksichtigung von Spannungseffekten keine Polarisationsanisotropie beobachtbar [WSR⁺07]; diese Beobachtung gilt auch noch bei einer atomistischen TB-Modellierung [SSC08]. Wir haben in diesem Kapitel

darüber hinaus gesehen, dass die benutzte sp^3 -EBOM-Parametrisierung den Einfluss von einzelnen Parametern wie z. B. der Spin-Bahn-Aufspaltung auf die im Rahmen eines Tight-Binding-Modells berechenbaren elektronischen und optischen Eigenschaften ermöglicht. Daher werden wir im nächsten Kapitel eine eigene Effective-Bond-Orbital-Parametrisierung für Halbleiter mit Wurtzit-Struktur vorstellen, die mit der selben $sp^3 \times (\uparrow, \downarrow)$ -Basis auskommt, aber eine Anpassung der Energien von einem Leitungsband und drei Valenzbändern pro Spinrichtung an fast allen Hochsymmetriepunkten der Brillouin-Zone des hexagonalen Kristallgitters ermöglicht.

Da bei den hier modellierten Quantenpunkten experimentell keine Durchmischung von Ga und Al beobachtbar ist, und überdies schon aufgrund der Größe dieser Strukturen eine numerische Simulation eines sich auf mikroskopischer Skala unterscheidenden Ensembles mit den uns zur Verfügung stehenden Mitteln noch nicht erschöpfend möglich ist, werden wir den Einfluss von Unordnung auf die elektronischen und optischen Eigenschaften von Quantenpunkten in Teil III an einem anderen Materialsystem untersuchen. Hierbei wird es sich um verspannungsfreie, annähernd sphärisch symmetrische $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -Nanokristalle mit Zinkblende-Struktur handeln. Da wir in diesen Systemen für $0 < x < 1$ die räumlichen Symmetrien ohnehin verlieren werden, eignet sich das sp^3 -EBOM trotz der Vernachlässigung der atomistischen Basis gleichermaßen für die Modellierung; wir werden darüber hinaus sogar feststellen, dass die Diskretisierung auf dem Bravais-Gitter im Falle von substitutioneller Unordnung bei Verbindungshalbleitern sogar von Vorteil ist.

6. Entwicklung eines Effective-Bond-Orbital-Modells für die Wurtzit-Struktur

Die meisten binären II-VI und III-V-Halbleiter-Materialien und ihre ternären oder quaternären Verbindungen kristallisieren bekanntlich entweder in der in dieser Arbeit erschöpfend behandelten Zinkblende-Struktur oder in der hexagonalen Wurtzit-Struktur. Ebenso kann die unterliegende Struktur entsprechender Heterostrukturen einer dieser beiden Kristallstrukturen zugeordnet werden. Abhängig vom Materialsystem und dem Parameterbereich bei der experimentellen Realisierung (z. B. Wachstumstemperatur und gewähltes Substrat, oder die chemische Umgebung und Teilchengröße im Falle von kolloidaler Synthese) ist es möglich ein und dasselbe Materialsystem gezielt in einer der beiden Modifikationen herzustellen. Ein Beispiel wurde im letzten Kapitel vorgestellt: Die dort modellierten GaN/AlN-Quantenpunkte sind sowohl mit unterliegender Zinkblende-Struktur als auch mit Wurtzit-Struktur herstellbar [GEF⁺04]. Die kubische Phase von GaN ist dabei metastabil, während die hexagonale Phase die thermodynamisch stabile Konfiguration darstellt. Ebenso verhält es sich z. B. bei dem II-VI-Verbindungshalbleiter CdSe.

In diesem Kapitel werden wir ein selbst entwickeltes empirisches Tight-Binding-Modell für die Wurtzit-Struktur vorstellen. Da dieses auf dem der Wurtzit-Struktur unterliegenden hexagonalen Bravais-Gitter diskretisiert wird, handelt es sich gemäß unserer Kategorisierung ebenfalls um ein Effective-Bond-Orbital-Modell.

Die hier vorgestellte TB-Parametrisierung wurde in Form einer vom Autor dieser Dissertationsschrift konzipierten und betreuten Studienarbeit von Stefan Barthel [Bar08] erfolgreich analytisch umgesetzt. Da dieses Modell anschließend von ihm im Rahmen einer Diplomarbeit [Bar09] auf niederdimensionale Halbleiter-Heterostrukturen mit unterliegender Wurtzit-Struktur angewendet wurde, werden wir uns im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf die Anwendung auf Volumenhalbleiter beschränken. Hier wird eine Basis aus einem s - und drei p -Orbitalen pro Spinrichtung in Verbindung mit SNN-Kopplung ausreichen, um die wesentlichen Eigenschaften der resultierenden Bänder in der gesamten irreduziblen BZ gut zu beschreiben. Darüber hinaus werden dann genügend freie Parameter zur Verfügung stehen, um das Auftreten der im Abschnitt 4.5 diskutierten „spurious solutions“ von vornherein vermeiden zu können.

Allerdings führt die konsequente Übertragung des EBOM-Formalismus auf hexa-

gonale Kristallgitter aufgrund der niedrigeren Symmetrie auf weitaus kompliziertere Ausdrücke als im Falle der Zinkblende-Struktur. Die explizite Abhängigkeit der TB-Hopping-ME von dem benutzten Satz an Materialparametern ist ausgeschrieben so unhandlich, dass sie im Rahmen dieser Arbeit nicht angegeben werden kann; sie ist allerdings online als Teil der Veröffentlichung [MBC10] zugänglich.

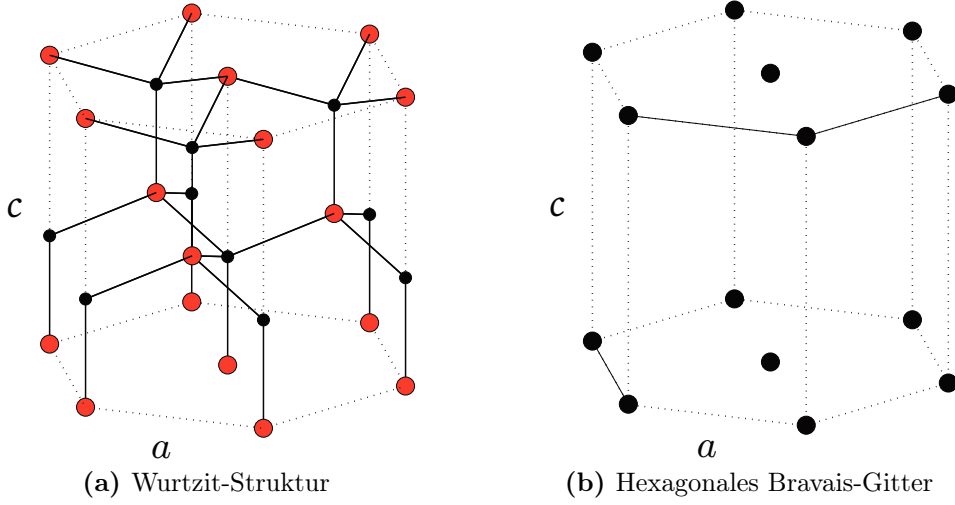
Unseres Wissens nach existiert in der Literatur nur eine EBOM-Parametrisierung für Halbleiter mit Wurtzit-Struktur von Chen [Che04], welche lediglich Hopping-Matrixelemente bis zu nächsten Nachbarn berücksichtigt und im Rahmen dessen nur eine Anpassung an die elektronischen Eigenschaften des Materials am Γ -Punkt ermöglicht. Weitere in der Literatur zu findende Anwendungen des EBOM auf hexagonale Systeme wie in [Gru97] basieren auf der ursprünglichen Nächste-Nachbarn-Parametrisierung von Chang [Cha88] für die Zinkblende-Struktur und versuchen die veränderte Geometrie durch entsprechende Linearkombinationen aus den ursprünglichen Bindungen abzubilden.

Da die prinzipielle Vorgehensweise der ausführlich in den Kapiteln 3.4 und 4 beschriebenen Parametrisierung der Zinkblende-Struktur entspricht und wir das EBOM für die Wurtzit-Struktur im weiteren Verlauf dieser Arbeit nicht zur Modellierung von geordneten oder ungeordneten Nanostrukturen oder ungeordneten Legierungen von Volumenhalbleitern benutzen werden, beschränken wir uns an dieser Stelle auf eine geraffte Darstellung in Abschnitt 6.1. Als Anwendung präsentieren wir im folgenden Abschnitt 6.2 die EBOM-Bandstrukturen von hexagonalem InN, GaN und AlN, welche teilweise unter Verwendung eines Parametersatzes aus aktuellen G_0W_0 @OEPx-Rechnungen (siehe z. B. [RQN⁺05]) berechnet wurden. Dieser wurde uns freundlicherweise von Patrick Rinke vom Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin zur Verfügung gestellt. Der letzte Abschnitt 6.3 liefert neben einer kurzen Diskussion der Relevanz dieses Modells einen kurzen Ausblick auf mögliche Anwendungen.

6.1. Parametrisierung der Bandstruktur

In direkten Verbindungshalbleitern mit Wurtzit-Struktur transformieren sich die Zustände an der Leitungsbandunterkante vorwiegend s -artig mit einem kleinen p_z -artigen Anteil, während sich die entsprechenden Zustände an der Valenzbandoberkante p -artig mit einem s -Anteil verhalten. Dementsprechend benutzen wir, wie schon in der Zinkblende-Struktur, wieder eine Basis aus vier Löwdin-Orbitalen pro Spinrichtung und Gitterplatz, um die Wannier-Zustände anzunähern:

$$|\mathbf{R} s \uparrow\rangle, |\mathbf{R} x \uparrow\rangle, |\mathbf{R} y \uparrow\rangle, |\mathbf{R} z \uparrow\rangle, |\mathbf{R} s \downarrow\rangle, |\mathbf{R} x \downarrow\rangle, |\mathbf{R} y \downarrow\rangle, |\mathbf{R} z \downarrow\rangle. \quad (6.1)$$


Abbildung 6.1.:

(a) Konventionelle Einheitszelle der Wurtzit-Struktur mit farblich unterschiedenen Kationen und Anionen. (b) Konventionelle Einheitszelle des unterliegenden hexagonalen Bravais-Gitters.

\mathbf{R} läuft hier über die N Plätze des hexagonalen Bravais-Gitters. Wie gehabt erfüllt eine daraus gebildete Bloch-Summe,

$$|n\mathbf{k}\rangle = \sum_{\alpha\mathbf{k}} c_{n\alpha}(\mathbf{k}) \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\mathbf{R}\alpha\rangle, \quad (6.2)$$

die Bloch-Bedingung (1.10) und die Bandstruktur $E_n(\mathbf{k})$ ergibt sich aus der Lösung der Säkulargleichung

$$\sum_{\alpha'} H_{\alpha\alpha'}^{\text{TB}} c_{n\alpha'}(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k}) c_{n\alpha}(\mathbf{k}), \quad (6.3)$$

für jeden Wellenvektor \mathbf{k} aus der BZ des hexagonalen Gitters, wobei

$$H_{\alpha\alpha'}^{\text{TB}} = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \langle \mathbf{0}\alpha | H | \mathbf{R}\alpha' \rangle. \quad (6.4)$$

Die Hopping-Matrixelemente bezeichnen wir wieder mit

$$E_{\alpha\alpha'}(klm) = \langle \mathbf{0}\alpha | H | \mathbf{R}\alpha' \rangle, \quad (6.5)$$

wobei im Falle des hexagonalen Gitters allerdings zwischen der konventionellen Gitterkonstanten a (in lateraler Richtung) und c (senkrecht dazu) unterschieden werden muss:

$$\mathbf{R} = \frac{ka}{2} \mathbf{e}_x + \frac{la}{2} \mathbf{e}_y + \frac{mc}{2} \mathbf{e}_z. \quad (6.6)$$

Die konventionelle Einheitszelle sowohl der Wurtzit-Struktur als auch des hexagonalen Gitters ist zur Verdeutlichung in Abbildung 6.1 dargestellt.

Auch der Einbau der Spin-Bahn-Wechselwirkung kann völlig analog zur Zinkblende-Struktur geschehen. Wir beschränken uns wie im Abschnitt 3.4.4 ausführlich diskutiert auf gitterplatz-diagonale Beiträge, welche von den p -Orbitalen herrühren. Zusätzlich wird durch die in Abschnitt 5.1 bereits angesprochene intrinsische spontane Polarisation der Wurtzit-Struktur¹, welche durch eine Abweichung vom idealen c/a -Verhältnis noch verstärkt wird, das p_z -Orbital energetisch von den p_x - und p_y -Orbitalen separiert. Der Einfluss dieser beiden Effekte auf die Bandstruktur bei $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ kann wieder empirisch durch die Einführung der Spin-Bahn-Aufspaltung Δ_{so} und einer entsprechenden *Kristallfeld-Aufspaltung* Δ_{cr} berücksichtigt werden.

Werden die nicht-verschwindenden Matrixelemente aus Gl. (6.5) auf die zweitnächste Nachbar-Ordnung beschränkt, kann die Gleichung (6.3) analytisch für die Punkte hoher Symmetrie in der ersten BZ des hexagonalen Kristallgitters gelöst werden. Dies gibt uns wieder ein zunächst implizites Gleichungssystem für die Hopping-ME als Funktion der energetischen Position der Bänder an diesen kritischen \mathbf{k} -Werten. Wenn man nun die Matrixelemente des Operators $H_{\alpha\alpha'}^{\text{TB}}$ (6.4) um den Γ -Punkt entwickelt und diese Matrixdarstellung mit derjenigen eines entsprechenden $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Hamilton-Operators für die Wurtzit-Struktur vergleicht (eine solche findet sich z. B. in [CC96] oder [WSB06]), kann man wieder zusätzliche Bedingungen erhalten, welche die effektiven Massen des Leitungsbandes und entsprechende Luttinger-artige Valenzband-Parameter festlegen.

Unser Ziel ist es, wie bei der Parametrisierung der Zinkblende-Struktur ein eindeutig lösbares Gleichungssystem zu erhalten, welches eine ausreichende Anzahl an Hopping-ME $E_{\alpha\alpha'}(klm)$ mit dem gewünschten Satz an Bandstruktur-Parametern verknüpft. In der Praxis müssen zu diesem Zwecke bei einer festen maximalen Nachbarordnung erneut einige Hopping-Matrixelemente oder Materialparameter vernachlässigt werden, um die Lösbarkeit zu gewährleisten. Zudem kann wieder die Zwei-Zentren-Näherung aus Abschnitt 4.2 auf einige ME angewendet werden, um die Anzahl der freien Parameter anzupassen. Die niedrigere Symmetrie des hexagonalen Gitters resultiert in einer größeren Anzahl von unabhängigen Matrixelementen und Gleichungen als im Falle des fcc-Gitters. In unserem Fall bleiben 26 EBOM-Hopping-ME übrig, mit denen eine Anpassung an die in Tabelle 6.1 gegebenen Materialparameter ermöglicht wird. Darunter sind die Energien an allen Hochsymmetriepunkten außer dem K -Punkt enthalten. In Analogie zur im Anhang A aufgeführten Behandlung im $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modell für die Zinkblende-Struktur, bei welcher der Kane-Parameter B zu Null gewählt wurde, haben wir auch im hexagonalen System einen entsprechenden Asymmetrie-Parameter A_7 vernachlässigt.

Es würde den Rahmen nicht nur dieses Kapitels, sondern der gesamten Arbeit sprengen, die exakte Parametrisierung im Detail wiederzugeben. Ebenso ist es allein auf-

¹Die ideale Wurtzit-Struktur ist übrigens die höchstsymmetrische Kristallstruktur, in welcher eine spontane Polarisation auftreten kann [PBCR90].

Tabelle 6.1.:

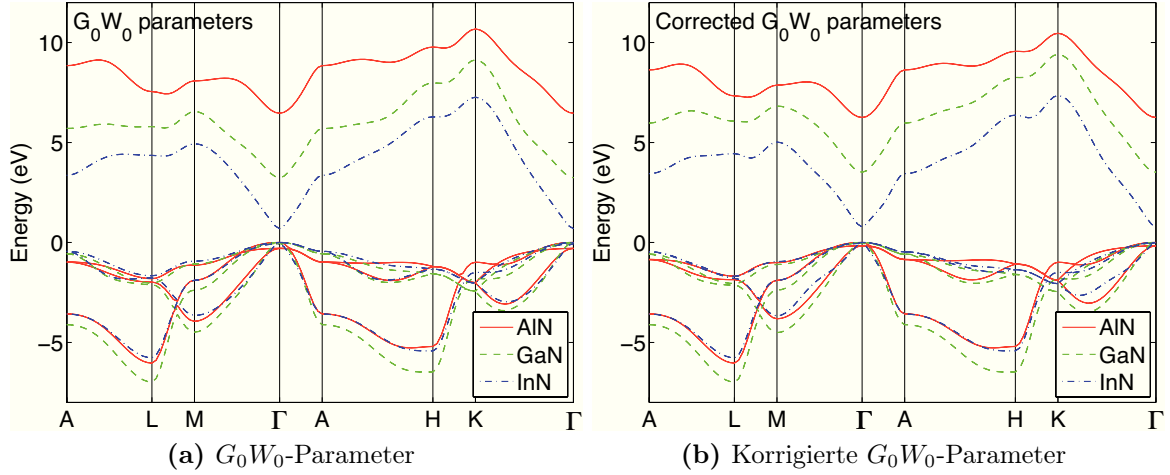
Überblick über die Bandstruktur-Parameter, an welche das vorliegende EBOM angepasst wird. Die Bezeichnung für die Energien folgt wie schon im Fall der Zinkblende-Struktur der üblichen Notation für einfache Gruppen ohne Spin [YCL98].

Materialparameter	Beschreibung
$E_g = \Gamma_1^c - \Gamma_6^v$	direkte Bandlücke bei Γ
$m_c^{\parallel}, m_c^{\perp}$	longitudinale/transversale effektive LB-Massen bei Γ
$A_1, A_2, A_3, A_4, A_5, A_6$	(Luttinger-ähnliche) Valenzband-Parameter
Δ_{so}	Spin-Bahn-Aufspaltung
Δ_{cr}	Kristallfeld-Aufspaltung
$A_{1,3}^c, A_{5,6}^v, A_{1,3}^v$	A-Punkts-Energien der LB/VB
$L_{1,3}^c, L_{1,3}^v, L_{2,4}^v, L_{1,3'}^v$	L-Punkts-Energien – ” –
$M_1^c, M_4^v, M_3^v, M_1^v$	M-Punkts-Energien – ” –
$H_3^c, H_3^v, H_{3'}^v$	H-Punkts-Energien – ” –
$E_p^{\parallel, \perp} = f(E_g, \Delta_{\text{so}}, \Delta_{\text{cr}}, m_c^{\parallel, \perp})$	Kane-Parameter

grund der schiereren Länge der resultierenden Ausdrücke nicht möglich, die explizite Abhängigkeit der $E_{\alpha\alpha'}(klm)$ von den in Tab.6.1 aufgeführten Materialparametern hier anzugeben. Für weitere Details sei daher auf den Anhang und das online verfügbare ergänzende Material zur Veröffentlichung [MBC10] verwiesen. Unter anderem findet sich dort die explizite Lösung des Gleichungssystems in leicht verständlichem Pseudocode, um eine einfache Implementierung der Parametrisierung für jeden Interessierten zu ermöglichen. Eine freie Version ist als .tar.gz-Datei unter der URL <http://arxiv.org/e-print/1001.3784v2> verfügbar.

6.2. Bandstrukturen von AlN, GaN und InN

Die Bandstruktur für diese Parametrisierung erhält man wie gehabt durch die Diagonalisierung der 8×8 -Matrix $H_{\alpha\alpha'}^{\text{TB}}(\mathbf{k})$ (6.4), für jedes $\mathbf{k} \in 1.$ BZ. Wir wollen im Folgenden die Bandstrukturen von hexagonalem AlN, GaN und InN berechnen, wobei wir auf zwei leicht unterschiedliche Sätze von Materialparametern zurückgreifen werden. Der erste Parametersatz stammt aus [RWQ⁺08] so genannten G_0W_0 @OEPx-Rechnungen („exact-exchange optimized effective potential ground states“, siehe [RQN⁺05]), und wurde durch in [RWQ⁺08] nicht veröffentlichte Energien der Bänder an weiteren Hochsymmetriepunkten der BZ ergänzt, die uns von Patrick Rinke freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurden. Diese zusätzlichen Eingangsdaten sind von experimenteller Seite nur schwer oder gar überhaupt nicht ermittelbar. Da die G_0W_0 @OEPx-Bandlücken und Kristallfeldaufspaltungen allerdings noch von etablierten experimentellen Werten abweichen, haben wir uns dazu entschlossen, einen zusätzlichen zweiten Parameter-


Abbildung 6.2.:

sp^3 -EBOM-Bandstruktur mit SNN-Kopplung für AlN, GaN und InN in Wurtzit-Struktur für zwei Parametersätze pro Material (siehe Tab. 6.2). (a) G_0W_0 -Parameter. (b) Korrigierte G_0W_0 -Parameter, bei denen die Bandlücken und Kristallfeld-Aufspaltungen durch Werte aus [VM03] ersetzt wurden. Die Valenzbandoberkante wurde als gemeinsamer willkürlicher Nullpunkt der Energieachse gewählt.

satz zu benutzen, in dem diese Eingangsparameter durch Werte ersetzt werden, die von Vurgaftman und Meyer in ihrem Übersichtsartikel über Materialeigenschaften von III-V-Materialien [VM03] empfohlen wurden.² Um die „korrekten“ Bandlücken benutzen zu können, wurden (nach Rücksprache mit P. Rinke) *alle* Leitungsband-Energien aus den G_0W_0 -Rechnungen im zweiten Parametersatz um die entsprechende Differenz korrigiert. Zusätzlich benutzten wir die Spin-Bahn-Aufspaltungen Δ_{so} aus [VM03] in beiden Sätzen, da die G_0W_0 -Rechnungen den Elektronenspin nicht berücksichtigen. Dies ist ein sicherlich vertretbares Vorgehen, da die entsprechende Aufspaltung in diesen III-Nitriden sehr klein ist und der Einfluss sich somit (analog zur Diskussion in Abschnitt 5.3.3) sicherlich auf eine in Δ_{so} lineare Aufspaltung beschränken wird. Die beiden verwendeten Parametersätze sind in Tab. 6.2 aufgeführt, und werden von nun an einfach als „ G_0W_0 -Parameter“ und „korrigierte G_0W_0 -Parameter“ bezeichnet.

Die resultierenden Bandstrukturen von AlN, InN und GaN finden sich in den Abbildungen 6.2a (G_0W_0 -Parameter) und 6.2b (korrigierte G_0W_0 -Parameter). Der Übersicht halber ist die Oberkante der Valenzbänder bei allen drei Materialien als gemeinsamer Nullpunkt der Energieskala benutzt worden. Man erkennt sofort wieder die direkte

²Es ist in der Literatur weithin bekannt, dass selbst moderne *ab initio*-Verfahren die Bandlücke nicht im Einklang mit den Experimenten wiedergeben; mit dieser Feststellung haben u. a. wir die Vorstellung einfacherer parametrisierter Modelle in Kapitel 3 motiviert.

Tabelle 6.2.:

Materialparameter für die Berechnung der EBOM-Bandstrukturen von AlN, GaN und InN. Dem ersten Satz liegen durch private Kommunikation ergänzte DFT + G_0W_0 -Bandstruktur-Rechnungen von Rinke *et al.* zu Grunde [RWQ⁺08], während der zweite Satz einige Parameter durch Werte ersetzt, die von Vurgaftman *et al.* empfohlen wurden [VM03]. Leere Kästchen zeigen an, dass der selbe Wert wie im jeweils anderen Satz benutzt wurde. Die mit dem Stern gekennzeichneten Größen sind nicht unabhängig voneinander (eine ausführliche Diskussion findet sich im Text).

Satz	G_0W_0 -Parameter			Korrigierte G_0W_0 -Parameter		
	AlN	GaN	InN	AlN	GaN	InN
Material						
a (Å)	3.110	3.190	3.540			
c (Å)	4.980	5.189	5.706			
E_g (eV)	6.464	3.239	0.694	6.25	3.51	0.78
Δ_{so} (eV)				0.019	0.017	0.005
Δ_{cr} (eV)	-0.295	0.034	0.066	-0.169	0.010	0.040
E_p^{\parallel} (eV)	16.972*	17.292*	8.742*	$f(E_g, \Delta_{so}, \Delta_{cr}, m_c^{\parallel})$		
E_p^{\perp} (eV)	18.165*	16.265*	8.809*	$f(E_g, \Delta_{so}, \Delta_{cr}, m_c^{\perp})$		
m_c^{\parallel} (m_0)	0.322*	0.186*	0.065*			
m_c^{\perp} (m_0)	0.329*	0.209*	0.068*			
A_1	-3.991	-5.947	-15.803			
A_2	-0.311	-0.528	-0.497			
A_3	3.671	5.414	15.251			
A_4	-1.147	-2.512	-7.151			
A_5	-1.329	-2.510	-7.060			
A_6	-1.952	-3.202	-10.078			
$A_{1,3}^c$ (eV)	8.844	5.701	3.355	8.631	5.972	3.441
$A_{5,6}^y$ (eV)	-0.686	-0.597	-0.509			
$A_{1,3}^y$ (eV)	-3.573	-4.110	-3.581			
$L_{1,3}^c$ (eV)	7.545	5.798	4.356	7.332	6.069	4.442
$L_{1,3}^y$ (eV)	-1.515	-2.065	-1.732			
$L_{2,4}^y$ (eV)	-1.689	-2.144	-1.838			
$L_{1,3'}^y$ (eV)	-6.033	-6.984	-5.769			
M_1^c (eV)	8.084	6.550	4.934	7.870	6.821	5.020
M_4^y (eV)	-0.837	-1.111	-0.997			
M_3^y (eV)	-1.893	-2.382	-1.889			
M_1^y (eV)	-3.649	-4.518	-3.714			
H_3^c (eV)	9.774	7.982	6.281	9.560	8.253	6.367
H_3^y (eV)	-0.914	-1.609	-1.401			
$H_{3'}^y$ (eV)	-5.202	-6.474	-5.422			

Bandlücke bei Γ , das zweifach spin-entartetete Leitungsband und die drei noch jeweils zweifach spin-entarteten Valenzbänder. Aufgrund der Anpassung an die kritischen Punkte Γ, A, L, M und H weist jedes Band eine realistische endliche Bandbreite auf, welche z. B. in entsprechenden $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Rechnungen mit diesem Satz an Basisfunktionen nicht reproduziert werden kann, weswegen deren Gültigkeit wieder auf das Zentrum der BZ beschränkt bleibt [CC96]. Zusätzlich erweist sich diese aufwändige Parametrisierung durch die vielen Randbedingungen als stabil gegenüber Variationen des verwendeten Parametersatzes, so dass keine wie in Abschnitt 4.5 diskutierten unphysikalischen Lösungen für größere $|\mathbf{k}|$ -Werte zu beobachten sind. Diese stellen auch in $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Rechnungen für Materialien mit hexagonaler Struktur ein bekanntes Problem dar.

Auf den ersten Blick unterscheiden sich die Bandstrukturen für beide Parametersätze nur unwesentlich. Um die Unterschiede zu betonen zeigt Abb. 6.3 die Bandstruktur von InN für beide Parametersätze in der direkten Umgebung des Γ -Punktes. In dieser Darstellung kann man deutlich die Unterschiede in den Γ -Energien des Leitungsbandes und des untersten Valenzbandes identifizieren, welche aus der sich unterscheidenden Bandlücke und Kristallfeld-Aufspaltung resultieren. Auch die Bandkrümmungen sind in beiden Parametersätzen leicht verschieden. Dies folgt aus den in beiden Parametersätzen unterschiedlichen Kane-Parametern E_p^{\parallel} und E_p^{\perp} , da diese Größen unter anderem eine Funktion von der Bandlücke E_g , der Kristallfeldaufspaltung Δ_{cr} und den longitudinalen und transversalen effektiven Massen $m_c^{\parallel}, m_c^{\perp}$ der Elektronen im Leitungsband sind. Es gilt (siehe z. B. [CC96])

$$E_p^{\parallel, \perp} = (P_{\parallel, \perp})^2 \frac{2m_0}{\hbar^2}, \quad (6.7)$$

mit

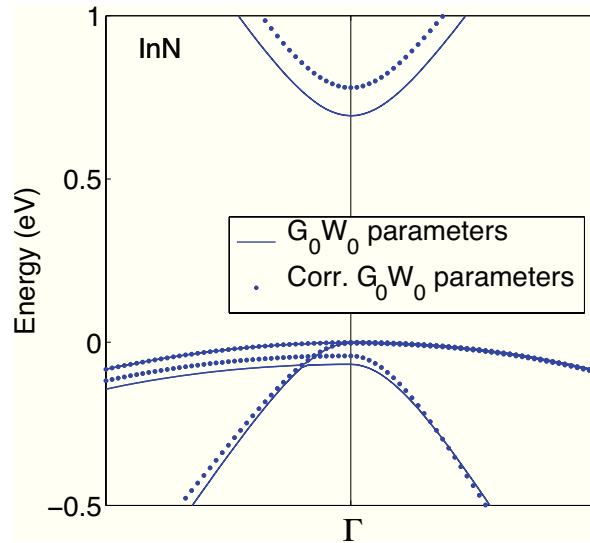
$$P_{\parallel}^2 = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{m_0}{m_c^{\parallel}} - 1 \right) \frac{3E_g(\Delta_{\text{so}} + E_g) + \Delta_{\text{cr}}(2\Delta_{\text{so}} + 3E_g)}{2\Delta_{\text{so}} + 3E_g}, \quad (6.8)$$

$$P_{\perp}^2 = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{m_0}{m_c^{\perp}} - 1 \right) E_g \frac{[3E_g(\Delta_{\text{so}} + E_g) + \Delta_{\text{cr}}(2\Delta_{\text{so}} + 3E_g)]}{\Delta_{\text{cr}}\Delta_{\text{so}} + 3\Delta_{\text{cr}}E_g + 2\Delta_{\text{so}}E_g + 3E_g^2}. \quad (6.9)$$

Für eine gegebene Bandlücke sind E_p^{\parallel} und E_p^{\perp} somit keine unabhängigen Parameter mehr, wenn m_{\parallel}, m_{\perp} gegeben sind. Um eine bessere Übereinstimmung mit der G_0W_0 -Bandstruktur zu erhalten, können $E_p^{\parallel, \perp}$ und $m_c^{\parallel}, m_c^{\perp}$ durch die Minimierung der quadratischen Abweichung angepasst werden, wie in [RWQ⁺08] geschehen. Passt man die Bandlücke aber, wie in unserem Satz mit den korrigierten G_0W_0 -Parametern, im Nachhinein nochmals an, muss der analytische Ausdruck an dieser Stelle erneut benutzt werden.

Abbildung 6.3.:

EBOM-Bandstruktur für InN um Γ für die G_0W_0 -Parameter (durchgezogene Linie) und die korrigierten G_0W_0 -Parameter (Punkte). Weitere Angaben zu diesen Parametersätzen finden sich in Tab. 6.2 und im Text.



6.3. Weitere Diskussion und Ausblick

Da in der Wurtzit-Struktur zwei Kationen und zwei Anionen in jeder primitiven EZ vorhanden sind (Abb. 6.1a), ergäbe z. B. die Verwendung einer sp^3 -Basis an jeder Atomposition natürlich die vierfache Anzahl an Bändern, mit dem Preis, dass die explizite Anpassung an einen vorgegebenen Parametersatz kaum noch handhabbar ist. Das in [SSC06] und [SSC08] von Schulz *et al.* benutzte sp^3 -ETBM für Halbleiter mit Wurtzit-Struktur geht von der Bindungsgeometrie in Zinkblende-Kristallen aus und rechnet diese in entsprechende Bindungen in der Wurtzit-Struktur um. Es verbleiben in diesem Fall lediglich neun freie Parameter, mit denen im Wesentlichen nur die Energien aller Bänder bei Γ angepasst werden können. Obwohl dann die effektiven Massen der Leitungs- und Valenzbänder z. B. für InN mit $m_c^{\parallel} \approx m_c^{\perp} \approx 0.069 m_0$ auch sehr gut wiedergegeben werden [Sch07, Kapitel 9.4], ist es im Endeffekt nicht möglich, diese explizit vorzugeben. Für GaN liegt die relative Abweichung der effektiven Massen der LB-Elektronen von Schulz *et al.* von unseren Eingangsparametern beispielsweise im niedrigen zweistelligen Prozentbereich, so dass aus dieser Diskrepanz im Endeffekt auch merkliche quantitative Abweichungen z. B. für die Ein-Teilchen-Energien der gebundenen Elektronen in entsprechenden Quantenpunkt-Strukturen resultieren werden.

Obwohl zusätzliche Bänder natürlich ebenso in einer EBOM-Parametrisierung für die Wurtzit-Struktur erhalten werden können, indem man die Anzahl der Löwdin-Orbitale pro Einheitszelle erhöht, würde man sich dies dadurch erkaufen, dass die ohnehin unhandliche Parametrisierung noch komplizierter wird. Zudem würde sich bei der Anwendung auf Nanostrukturen der Rechenaufwand vervielfachen. Daher verbleiben wir mit den vier Bändern pro Spinrichtung, welche allerdings durch die Anpassung an 26 freie Parameter eine sehr gute Übereinstimmung mit der *ab initio*-Bandstruktur liefern. Die Verlässlichkeit dieser Basis wurde außerdem in der Literatur durch die

Vielzahl an 8-Band- $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Rechnungen für diese Systeme und entsprechende Vergleiche mit experimentellen Resultaten für die Anwendung auf QP-Systeme etabliert (vergl. z. B. [WSB06, WSR⁺07]). Von Stefan Barthel durchgeführte Modellrechnungen für InN/GaN-Quantenpunkte mit dem hier vorgestellten EBOM samt Diskussion finden sich in [Bar09] und [MBC10].

Die hier vorgestellte EBOM-Parametrisierung ist natürlich nicht auf die hier diskutierten Materialien oder Parametersätze beschränkt. Mit diesem Modell ist (in Analogie zum Abschnitt 5.3.3, in welchem wir den Einfluss von Δ_{so} auf die kubischen GaN/AlN-QP untersucht haben) prinzipiell eine systematische Untersuchung des Einflusses von einzelnen Parametern auf die elektronischen oder auch optischen Eigenschaften von niederdimensionalen Systemen möglich. Die Stabilität der Parametrisierung gegenüber kleinen Variationen in den Eingangsgrößen lässt sich direkt auf die Anwendung auf Nanostrukturen oder Mischkristalle übertragen, da z. B. unphysikalische Lösungen in der Bandlücke des Volumenmaterials zu entsprechenden Zuständen in der Region verbotener Energien von solchen Systemen führen.

Trotz des erheblichen Fortschritts sowohl auf dem Gebiet von modernen *ab-initio*-Verfahren als auch von immer weiter verfeinerten Experimenten, ist ein solches „robustes“ parametrisiertes Modell sicherlich von großem Nutzen, da gewisse Größen wie die Luttinger-Parameter oder auch Übergangsmatrixelemente zwischen Ein-Teilchen-Zuständen des Volumenmaterials im Endeffekt schwer eindeutig zu bestimmen sind, da sie nur indirekt messbar sind und/oder auf Modellannahmen beruhen.

Teil III.

Modellierung und Resultate für
ungeordnete Systeme

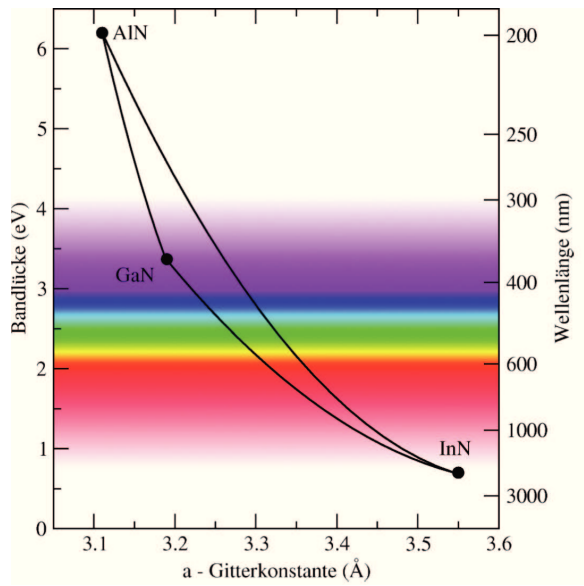
7. Tight-Binding-Modellierung von Systemen mit Substitutionsunordnung

Für eine breite Klasse der in dieser Arbeit diskutierten Verbindungshalbleiter ist es experimentell möglich, *ungeordnete Legierungen* vom Typ A_xB_{1-x} zu realisieren, bei denen entweder das Kation oder seltener das Anion des A-Materials zu einem gewissen Maße durch dasjenige des B-Materials ausgetauscht wird. Einige Beispiele sind $Cd_xZn_{1-x}Se$, $Cd_xZn_{1-x}S$, CdS_xSe_{1-x} , $Ga_xAl_{1-x}As$, $Ga_xAl_{1-x}N$ u. v. a..

Da beispielsweise die Bandlücke des jeweiligen Volumenmaterials kontinuierlich von der Konzentration x bzw. $1 - x$ abhängt, ist es im Prinzip möglich, die elektronischen und optischen Eigenschaften durch eine geschickte Kombination der Materialien maßzuschneidern. Diese Legierungen besitzen ein breites Anwendungspotential, das sich nicht nur auf die Verwendung als Volumenkristalle beschränkt, sondern auch in Quantenfilmen, Quantendrähten und Quantenpunkten, sowie Nanosäulen zum Tragen kommt. Einige Materialbeispiele für QP-Systeme wurden bereits im Abschnitt 2.3 genannt. Zusätzlich sollte nicht unerwähnt bleiben, dass es z. B. bei im Stranski-Krastanov-Modus selbstorganisiert gewachsenen QP-Strukturen oftmals zu einer Interdiffusion durch die Grenzflächen zwischen QP- und Barrierenmaterial kommt, die ebenfalls zu einer mehr oder weniger ausgeprägten Entstehung von Bereichen aus ungeordnetem und „legiertem“ Material führt.¹

Im ersten Abschnitt 7.1 stellen wir als kurze Motivation die Konzentrationsabhängigkeit der Bandlücke bestimmter Halbleiter-Mischkristalle vor. Abschnitt 7.2 enthält ohne Anspruch auf Vollständigkeit eine Klassifizierung ausgewählter Arten von Unordnung in Festkörpern. In Abschnitt 7.3 stellen wir mit der Virtual Crystal Approximation, der Coherent Potential Approximation und der Superzellen-Methode drei verschiedene Ansätze vor, die wir in dieser Arbeit mit TB-Modellen kombinieren, um die Eigenschaften ungeordneter Legierungen zu berechnen. Diese Ansätze werden dann in einzelnen Abschnitten (7.4 bis 7.6) näher vorgestellt. Als erstes Anwendungsbeispiel für die verschiedenen Modelle, aber auch um die numerische Umsetzung an diesem Beispiel vorzustellen, liefern wir in Abschnitt 7.7 eine qualitative Diskussion der TB-Zustandsdichte von $Cd_{0.5}Zn_{0.5}Se$.

¹In seiner ursprünglichen Bedeutung wurde der Begriff naturgemäß nur für Volumenkristalle benutzt, allerdings sollten in diesem Zusammenhang Missverständnisse ausgeschlossen sein.


Abbildung 7.1.:

Nichtlineare Variation der Bandlücke und der dieser Energie entsprechenden Lichtwellenlänge mit der Gitterkonstante am Beispiel der III-Nitride AlN, GaN und InN mit Wurtzit-Struktur. Die Materialdaten entstammen DFT+LDA-Rechnungen von Dridi *et al.* [DBR03]. Bild freundlicherweise überlassen von Hanno Kröncke, Institut für Festkörperphysik (AG Hommel), Universität Bremen.

7.1. Motivation: Nichtlineare Konzentrationsabhängigkeit der Bandlücke

Die meisten legierten Halbleiter-Volumenkristalle zeigen experimentell ein mehr oder weniger ausgeprägtes „Durchbiegen“ (engl. „bowing“) der Bandlücke als Funktion der Konzentration. In der Literatur ist es oftmals üblich, die Abweichung vom linearen Verlauf mit Hilfe eines einzigen *Bowing-Parameters* b zu charakterisieren. Die konzentrationsabhängige Bandlücke $E_g(x)$ ist bei einer binären A_xB_{1-x} -Legierung dann näherungsweise gegeben durch

$$E_g(x) = x E_g^A + (1 - x) E_g^B - x(1 - x) b, \quad (7.1)$$

wobei E_g^A und E_g^B die entsprechenden Bandlücken des reinen A- oder B-Materials sind. Die Absorptions-/Emissionslinien von aus diesen Materialien hergestellten niederdimensionalen Strukturen zeigen ein qualitativ vergleichbares Verhalten in Abhängigkeit von der Konzentration (siehe z. B. [ZXZ⁺05, ZF08]).

Da im Allgemeinen bei konstanter Temperatur für Legierungen aus zwei binären Verbindungshalbleitern in sehr guter Näherung die *Vegardsche Regel* [Veg21] gilt, nach der die mittlere Gitterkonstante a_{AB} eines solchen Mischkristalls linear von der Konzentration abhängt gemäß

$$a_{AB} = x a_A + (1 - x) a_B, \quad (7.2)$$

ist bisweilen auch eine Auftragung der Bandlücke als Funktion von a_{AB} üblich. Ein Beispiel findet sich in Abb. 7.1.

Es sollte nicht unerwähnt bleiben, dass die Abweichung von einem parabolischen Verhalten wie in Gl. (7.1) umso ausgeprägter ist, desto mehr sich die Gitterkonstanten des reinen A- oder B-Materials unterscheiden [RH73]. Eine parabolische Anpassung des Bandlückenverlaufes von Materialien wie $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ oder $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ mit einer Gitterfehlanspassung von ca. 10 % ist in der Literatur allerdings trotzdem noch gemeinhin üblich (siehe z. B. [VMR01, VLC06]) und spiegelt sich dementsprechend in großen Fehlerbereichen für die durch eine Regression erhaltenen Werte von b wieder; alternativ wird die Gültigkeit eines bestimmten Bowing-Wertes b auch oft auf einen bestimmten Konzentrationsbereich beschränkt, so dass mathematisch im Prinzip eine (meist schwache) Konzentrationsabhängigkeit von b eingeführt wird (siehe z. B. [VLC06] u. v. a.).

Allgemein bleibt zu sagen, dass die experimentell bestimmten Literaturwerte für b im Falle der meisten gemischten Verbindungshalbleiter selbst für augenscheinlich vergleichbare experimentelle Bedingungen zumeist eine erstaunliche Bandbreite aufweisen; der Leser kann sich dessen beispielsweise anhand einschlägiger Übersichtsartikel wie [VM03] für stickstoffhaltige Halbleiter überzeugen. Als ein konkretes Beispiel sei an dieser Stelle zusätzlich der legierte II-VI-Halbleiter $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ genannt, dessen Bandlückenverlauf wir in der vorliegenden Arbeit ausführlich mit Hilfe von TB-Modellierungen als auch experimentellen Daten bestimmen wollen; hier findet sich allein im Bereich der Veröffentlichungen aus den letzten 15 Jahren ein Wertebereich zwischen $b = 0$ und $b = 1.26$ eV [GMM⁺95, Amm01, VLC06, TOA09a].

Somit ist es sicherlich interessant und von aktuellem Interesse, die Anwendbarkeit unserer TB-Modelle auf Volumenkristalle und niederdimensionale Systeme aus solchen Materialien in verschiedenen Detailstufen zu erproben, und vor allem durch den Vergleich mit verlässlichen experimentellen Daten die Gültigkeit der von uns getroffenen Modellannahmen zu verifizieren. In der Literatur findet sich ein breites Spektrum an theoretischen Methoden zur Berechnung der Bandlücke von gemischten II-VI und III-V-Systemen, von ausgereiften empirischen Pseudopotential-Modellen [BZ86] und DFT+LDA-Rechnungen [BZ87], TB-Modellen in Kombination mit verschiedenen Näherungen [HEV83, LP87, BKkk07, TOA09b, TOA09a] bis hinunter zu einfachen zwei-Band-Schemata [VB70].

Zunächst wollen wir uns aber näher mit der Klassifizierung und theoretischen Behandlung der Unordnung auf mikroskopischen Längenskalen befassen, welche wiederum eine Konsequenz der Legierung ist.

7.2. Klassifizierung von Unordnung

In allen vorhergehenden Kapiteln hatten wir es bei unserer Modellierung mit zwei Arten von Systemen zu tun:

1. Halbleiter-Systeme, die translationsinvariant bezüglich der Vektoren \mathbf{R} des unterliegenden Bravais-Gitters sind (perfekte Halbleiter-Volumenkristalle).

2. Systeme, deren unterliegende Struktur durch die Kristallstruktur eines Volumenmaterials bestimmt ist, aber in denen die Translationsinvarianz durch räumlich scharf begrenzte Bereiche verschiedenen Materials gezielt entlang aller drei Raumrichtungen aufgehoben wurde (ungemischte Halbleiter-Quantenpunkte).

Darüber hinaus weisen beide Systemtypen zusätzliche räumliche Symmetrien auf, welche im Falle der Volumenkristalle durch die Punktgruppe der Kristallstruktur gegeben ist; im Falle der Quantenpunkte kann ein Einschlusspotential mit niedrigerer Symmetrie die Gesamtsymmetrie gegebenenmaßen reduzieren. Dabei gehen wir natürlich insgesamt wieder davon aus, dass Auslenkungen der Ionen von ihren Gleichgewichtspositionen vernachlässigbar sind.

Diese beiden Arten von Systemen teilen als zusätzliche Gemeinsamkeit die Eigenschaft, dass sie nur durch eine einzige mikroskopische Konfiguration charakterisiert werden können. Wenn wir im Folgenden von *Unordnung* sprechen, so soll damit nicht nur gemeint sein, dass die Periodizität des Systems in einer oder mehreren Raumrichtungen auf größeren Längenskalen gestört ist (dies träfe streng betrachtet auch für ungemischte niederdimensionale Halbleiter-Heterostrukturen zu), sondern dass insbesondere auf einer mikroskopischen Längenskala unterscheidbare *Mikrozustände* des Systems existieren.

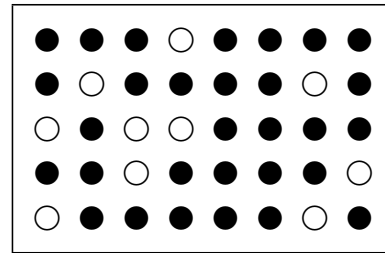
Obgleich Unordnung in vielfältigen Formen in der Festkörperphysik klassifiziert wird, werden wir uns auf einen relativ einfachen Typ beschränken, welcher für die in dieser Arbeit betrachteten Materialsysteme maßgeblich ist, nämlich auf den der **Substitutionsunordnung**. Wir verstehen darunter die Unordnung, die entsteht, wenn die Plätze eines Gitters zufällig mit jeweils einer von zwei (oder mehreren) Materialsorten besetzt werden, so dass sie chemisch unterscheidbar werden. Eine Illustration findet sich in Abb. 7.2. Die Substitutionsunordnung bei legierten Materialien z. B. der Art A_xB_{1-x} kommt daher zustande, dass nur für bestimmte stöchiometrische Verhältnisse $x/(1-x)$ der Konstituenten überhaupt geordnete Überstrukturen des unterliegenden Kristallgitters möglich sind; im Allgemeinen wird sich bei einem beliebigen Mischverhältnis immer eine Konfiguration einstellen, die keine Translationsinvarianz aufweist.

Die Substitutionsunordnung hat streng genommen zwei wesentliche Konsequenzen. Durch die zufällige Verteilung entsteht einerseits **Konfigurationsunordnung** in einem A_xB_{1-x} -Kristall. Ein weiterer, gern übersehener Punkt ist zudem das Vorhandensein von **Konzentrationsunordnung**. Selbst wenn das stöchiometrische Verhältnis z. B. durch eine beliebig genaue Justierung der beim Wachstum zur Verfügung stehenden Stoffmengen in einer makroskopischen Probe exakt eingestellt werden kann, wird die Konzentration auf einem willkürlich herausgeschnittenen mikroskopischen Gebiet immer leicht fluktuieren.² Experimentelle Verfahren zur Konzentrationsbestimmung (z. B. über die Bestimmung der mittleren Gitterkonstanten nach Gl. (7.2) mittels Röntgenbeugung) mitteln oftmals über makroskopische Raumbereiche. Sowohl in Volumen-

²Streng genommen setzt schon der Begriff der Konzentration voraus, dass man die Stoffmenge auf ein wie auch immer definiertes Volumen bezieht.

Abbildung 7.2.:

Schematische Darstellung von Substitutionsunordnung in einer binären A_xB_{1-x} -Legierung.



kristallen als auch in niederdimensionalen Strukturen kann der Einfluss der Konzentrationsunordnung den Einfluss der Konfigurationsunordnung auf die elektronischen Eigenschaften übertreffen [OKB⁺03].

Andere Arten von Unordnung sind zum Beispiel die *strukturelle Unordnung* (Verlust jeglicher unterliegenden periodischen Struktur, wie bei amorphen Materialien) oder die *topologische Unordnung* (Beibehaltung der Koordinationszahl unter Verlust der Bindungsgeometrie und Fernordnung). Dazu kommt noch die große Vielfalt der gängigerweise und nicht scharf abgrenzbar als *Kristalldefekte* bezeichneten Erscheinungen wie Korngrenzen, Stapelfehler oder Phasengrenzen, sowie allerlei denkbar mögliche Mischtypen. An dieser Stelle sei lediglich wieder auf die gängigen Lehrbücher zur Festkörperphysik verwiesen, die sich alle in einem mehr oder weniger ausführlichen Rahmen mit der Klassifizierung von mikroskopischen und makroskopischen Fehlern beschäftigen.

7.3. Ansätze zur Behandlung von Substitutionsunordnung

Im Folgenden werden wir uns damit beschäftigen, wie man mit Hilfe empirischer Tight-Binding-Modelle die elektronischen Eigenschaften solcher substitutionell ungeordneter Systeme berechnen kann. Wir werden uns dabei auf den Fall binär legierter Systeme beschränken, also Materialien der Art A_xB_{1-x} , wobei A und B jeweils wieder Verbindungshalbleiter sind und x und $1 - x$ die auf Eins normierte Konzentration des A bzw. B-Materials. Unter der Annahme, dass die Besetzungen der Gitterplätze *unkorreliert* erfolgt, d. h. benachbarte Gitterplätze sollen sich weder bevorzugt gleichen noch unterscheiden, geben x und $1 - x$ somit auch die Wahrscheinlichkeit für das Vorfinden einer Spezies an einem zufällig ausgewählten Gitterplatz an. In dieser Arbeit werden dafür im Prinzip drei verschiedene Methoden benutzt, die im Folgenden gemäß ihrem numerischen Aufwand geordnet aufgeführt sind:

1. Die **Virtual Crystal Approximation (VCA)**, bei der angenommen wird, dass ein Mischkristall ein Verhalten zeigt, dass im einfachsten Fall aus einer linearen Interpolation der Eigenschaften der Konstituenten beschrieben werden kann.

Modifizierte VCA-Ansätze („modified VCA“) benutzen ein erweitertes Interpolationsschema mit z. B. einer quadratischen Abhängigkeit dieser Eigenschaften von der Konzentration x . Das Verhalten des Mischsystems wird dem Namen entsprechend somit auf dasjenige eines repräsentativen „virtuellen Kristalls“ abgebildet, und das entsprechende VCA-Potential trägt wieder die Symmetrie des entsprechenden ungemischten und somit geordneten Systems. Die VCA gehört zur Klasse der *Molekularfeldnäherungen*.

2. Die **Coherent Potential Approximation (CPA)**, welche eine ausgereifte Greenfunktions-Methode darstellt und intrinsisch Effekte reproduzieren kann, die über die Resultate von einfachen Interpolationsschemata hinausgehen. Die Grundidee der CPA ist die selbstkonsistente Bestimmung eines komplexen Potentials, welches dann wieder die Translationssymmetrie des ursprünglichen Gitters ohne Unordnung trägt. Die CPA ist eine *dynamische Molekularfeldnäherung*. Die VCA ist in der CPA als Grenzfall enthalten.
3. Die **Superzellen-Methode mit exakter Unordnung**, bei der wir ein repräsentatives endliches Ensemble aus mikroskopisch unterschiedlichen Konfigurationen betrachten, welches für jede Konfiguration einzeln auf einer geeigneten Superzelle modelliert wird. Da jedem Gitterplatz in jeder Konfiguration eine Besetzung mit dem A- oder B-Material mit einer durch die Konzentration festgelegten Wahrscheinlichkeit x bzw. $1 - x$ eindeutig zugeordnet wird, kann dieses Modell die Substitutionsunordnung im Prinzip exakt abbilden. Des Weiteren lässt sich auf intuitive Weise sowohl Konfigurations- als auch Konzentrationsunordnung simulieren. Man kann diese Methode trotz oder gerade wegen ihrer konzeptionellen Einfachheit der Klasse der Computersimulationen zuordnen, welche heutzutage oftmals auch (in Pseudolatein) als *in silico*-Experimente [sic!] bezeichnet werden.

In den nachfolgenden Abschnitten werden wir die einzelnen Methoden näher vorstellen, speziell im Hinblick auf die Anwendung in Kombination mit unseren empirischen TB-Modellen. Wir werden dabei mit der sehr einfachen VCA beginnen. Es folgt eine Herleitung der CPA, aus der wir dann die VCA wieder als Grenzfall bekommen. Die Superzellen-Methode stellen wir dann als letztes vor.

7.4. Virtual Crystal Approximation (VCA)

Die Virtual Crystal Approximation ist sicherlich die einfachste Näherung, die für die Behandlung gemischter Systeme gemacht werden kann und geht auf eine Arbeit von Nordheim zurück [Nor31]. Hierbei werden keine Korrelationen irgendwelcher Art berücksichtigt und angenommen, dass sich die Eigenschaften eines Mischkristalls als lineare Interpolation der Eigenschaften seiner Konstituenten ergeben, so dass sich

das Mischsystem wieder als ein „virtueller“ Kristall mit vollständig wiederhergestellter Translationsinvarianz ergibt. Somit ergeben sich die TB-Hopping-ME des A_xB_{1-x} -Systems in der VCA einfach zu

$$E_{\alpha\alpha'}^{\text{VCA}}(lmn) = x [E_{\alpha\alpha'}^{\text{A}}(lmn)] + (1 - x) [E_{\alpha\alpha'}^{\text{B}}(lmn)], \quad (7.3)$$

wobei $E_{\alpha\alpha'}^{\text{A/B}}(lmn)$ die entsprechenden ME des reinen A- bzw. B-Systems sind. Wir werden im nächsten Abschnitt sehen, dass sich die VCA als ein Grenzfall der CPA ergibt. Die selbe Näherung kann natürlich auch sinngemäß auf die ME einer $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Hamilton-Matrix übertragen werden.

Die VCA kann in dieser Form im Rahmen der üblichen ETBM-Modellierung keinen nichtlinearen Verlauf der Bandlücke reproduzieren. Dies sieht man beispielsweise bei Diagonalisierung der TB-Matrix (4.8) am Γ -Punkt: Die Eigenwerte Γ_1^{c} und Γ_{15}^{v} , explizit gegeben in den Gln. (4.14) und (4.15), sind linear in den Hopping-ME, und somit gilt dies auch für die Bandlücke $E_{\text{g}} = \Gamma_1^{\text{c}} - \Gamma_{15}^{\text{v}}$. In Kombination mit Gl. (7.3) ergibt sich als Konsequenz eine lineare Funktion $E_{\text{g}}^{\text{VCA}}(x) = x E_{\text{g}}^{\text{A}} + (1 - x) E_{\text{g}}^{\text{B}}$.

Um ein realistisches nichtlineares Verhalten im Rahmen der VCA zu reproduzieren, behilft man sich üblicherweise damit, den Bowing-Parameter b einfach als empirische Größe in den Diagonalelementen zu berücksichtigen. Diesen Ansatz bezeichnet man als **modifizierte VCA** (engl. „modified VCA“) [Car03], hier kurz MVCA. Die entsprechenden TB-Hopping-ME sind dann gegeben durch:

$$\begin{aligned} E_{\alpha\alpha'}^{\text{MVCA}}(000) &= x [E_{\alpha\alpha'}^{\text{A}}(000)] + (1 - x) [E_{\alpha\alpha'}^{\text{B}}(000)] - b x(1 - x), \quad (7.4) \\ E_{\alpha\alpha'}^{\text{MVCA}}(lmn) &= E_{\alpha\alpha'}^{\text{VCA}}(lmn), \quad (lmn) \neq (000). \end{aligned}$$

Auch die MVCA kann keine Effekte simulieren, die auf Unordnung oder Korrelationen beruhen, sondern lediglich das Bowing direkt über den freien externen Parameter b abbilden. Zwar existieren durchaus Arbeiten (z. B. [LCNK90]), die im Rahmen verschiedener TB-Parametrisierungen versuchen, die Größe b über die anderen TB-Parameter des betreffenden Materialsystems zu berechnen, und ihr somit im Rahmen der VCA eine mikroskopische Bedeutung zu verschaffen; letztendlich können diese Versuche aber experimentelle Bowing-Verläufe nicht zufriedenstellend reproduzieren [FBZ⁺96], so dass die Anpassung an ein anderweitig über Messungen oder theoretische Resultate gewonnenes Bowing in der MVCA unerlässlich bleibt.

Ein weiteres konzeptionelles Problem in der MVCA ist die fragwürdige Übertragbarkeit auf das Bowing-Verhalten in niederdimensionalen Strukturen. Di Carlo suggeriert in seinem Übersichtsartikel [Car03], dass im Sinne der MVCA berechnete Matrixelemente im Prinzip auch einfach für Nanostruktur-Rechnungen verwendet werden können, und in der Literatur finden sich entsprechende Arbeiten, die diese Idee aufgreifen. In [WSB06] benutzen Winkelkemper *et al.* für die Berechnung der elektronischen und optischen Eigenschaften von linsenförmigen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -QP mit einem $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modell einen entsprechenden Bowing-Parameter aus dem $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Volumen-Mischkristall. Abgesehen davon, dass der verwendete Wert von b aus [VM03] nicht

gänzlich unumstritten ist (siehe selbige Quelle), bleibt natürlich das Problem, dass es an sich keinen Grund zu der Annahme gibt, dass das Bowing-Verhalten des Volumenkristalls auf das Bowing z. B. der Ein-Teilchen-Anregungslücke in einer Nanostruktur aus dem selben Material übertragbar ist. Wir werden dieser interessanten Frage noch explizit an einem konkreten Materialbeispiel nachgehen, wenn wir die elektronischen und optischen Eigenschaften von $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -Nanokristallen für verschiedene Größen diskutieren.

Darüber hinaus existieren weitere VCA-Ansätze, die zusätzliche freie Parameter benutzen, um z. B. die Abweichung des Bowings von einem parabelförmigen Verlauf empirisch abzubilden. Im Rahmen dieser Arbeit werden wir darauf nicht weiter eingehen, da auch dieses Vorgehen natürlich keine wirklichen physikalischen Erkenntnisse bringt (siehe [MKH10] für eine vergnügliche und physikhistorisch interessante Analogie).

7.5. Coherent Potential Approximation (CPA)

Das Grundprinzip der Coherent Potential Approximation wurde Ende der sechziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts im Prinzip unabhängig voneinander von verschiedenen Gruppen entwickelt. Die meistzitierte Arbeit (und sicherlich prägnanteste Formulierung) stammt dabei von Soven [Sov67], in welcher er sich explizit mit dem Problem der elektronischen Zustandsdichte eines eindimensionalen Systems mit Substitutionsunordnung befasst; nahezu zeitgleich erschienen die Arbeiten von Taylor [Tay67] sowie von Onodera und Toyozawa [OT68].

Die CPA ist auf eine Vielzahl von physikalischen Problemen anwendbar und nicht darauf beschränkt, die Ein-Teilchen-Eigenschaften von Elektronen in ungeordneten Systemen zu beschreiben. Weitere elementare Anregungen, auf welche die CPA anwendbar ist, sind z. B. Exzitonen, Phononen und Magnonen. Gemäß unserer Zielsetzung werden wir uns hier allerdings auf die Anwendung auf die elektronischen Eigenschaften beschränken und die Herleitung der CPA-Gleichung zu diesem Zwecke vorstellen. Eine sehr empfehlenswerte und viel weiter gefasste Einführung in den CPA-Formalismus und seine Grenzfälle findet sich in dem Artikel von Yonezawa in [MMM⁺82]. Weitere Darstellungen bieten z. B. [Czy07] und [Nol09].

7.5.1. Herleitung der CPA-Gleichungen im Ein-Band-Modell

Ausgangspunkt unserer Überlegungen ist der Hamilton-Operator der Festkörper-Elektronen im periodischen Potential in Wannier-Darstellung, Gl. (3.30):

$$H = \sum_{n\mathbf{R}} t_n^{\mathbf{R}\mathbf{R}} |n\mathbf{R}\rangle \langle n\mathbf{R}| + \sum_{\substack{n\mathbf{R}\mathbf{R}' \\ \mathbf{R} \neq \mathbf{R}'}} t_n^{\mathbf{R}\mathbf{R}'} |n\mathbf{R}\rangle \langle n\mathbf{R}'|.$$

Wir wollen den Bandindex n zunächst unterdrücken, da die Verallgemeinerung der resultierenden CPA-Gleichungen auf mehrere Bänder konzeptionell unproblematisch

ist. Des Weiteren benutzen wir mit

$$\begin{aligned} v^{\mathbf{R}} &\equiv t^{\mathbf{R}\mathbf{R}}, \\ V &\equiv \sum_{\mathbf{R}} t^{\mathbf{R}\mathbf{R}} |\mathbf{R}\rangle \langle \mathbf{R}|, \\ W &\equiv \sum_{\substack{\mathbf{R}\mathbf{R}' \\ \mathbf{R} \neq \mathbf{R}'}} t^{\mathbf{R}\mathbf{R}'} |\mathbf{R}\rangle \langle \mathbf{R}'|, \end{aligned}$$

eine prägnantere und in der Literatur zur CPA so oder ähnlich oft anzutreffende Schreibweise, um den diagonalen Anteil in Wannier-Darstellung besser vom nicht-diagonalen Anteil unterscheiden zu können.³

Die nachfolgende Herleitung der CPA beschränkt sich nun auf den Fall der *diagonalen Unordnung*. Unter der Annahme, dass der Unterschied in den Diagonalelementen $t^{\mathbf{R}\mathbf{R}}$ bzw. $v^{\mathbf{R}}$ zweier Konstituenten einer binären Legierung $A_x B_{1-x}$ deutlich größer ist, als der Unterschied in den „echten“ Hopping-Matrixelementen, ergibt sich somit der Tight-Binding-Hamilton-Operator

$$H = V + W = \sum_{\mathbf{R}} v^{\mathbf{R}} |\mathbf{R}\rangle \langle \mathbf{R}| + \sum_{\substack{\mathbf{R}\mathbf{R}' \\ \mathbf{R} \neq \mathbf{R}'}} t^{\mathbf{R}\mathbf{R}'} |\mathbf{R}\rangle \langle \mathbf{R}'|, \quad (7.5)$$

und am Gitterplatz \mathbf{R} gilt

$$v^{\mathbf{R}} = \begin{cases} v_A & \text{mit Wahrscheinlichkeit } x \\ v_B & \text{mit Wahrscheinlichkeit } 1 - x. \end{cases} \quad (7.6)$$

Da W im Gegensatz zu V noch die Translationsinvarianz des unterliegenden Gitters trägt, ist W diagonal bzgl. der Bloch-Zustände $|\mathbf{k}\rangle$, während V natürlich diagonal in Wannier-Darstellung bleibt.

Die Annahme diagonalen Unordnung wird üblicherweise für die in dieser Arbeit vorherrschenden Mischungen von Materialien mit gemeinsamen Anionen mit ähnlichen physikalischen Eigenschaften und einer qualitativ ähnlichen Bandstruktur gerechtfertigt [MMM⁺82], welche sich in der elektronischen Struktur vornehmlich in der Bandlücke und dem Valenzbandversatz unterscheiden. Ursprünglich entstammt sie der Vorstellung, dass die Diagonalelemente im Sinne der TB-Näherung vornehmlich auf die jeweiligen atomaren Niveaus zurückführbar sind, während die Nicht-Diagonalelemente durch die Bindungsgeometrie dominiert werden, welche im Falle von Substitutionsunordnung nicht wesentlich beeinflusst wird. Obgleich eine solche Interpretation im Falle einer empirischen TB-Modellierung nicht mehr direkt möglich ist, zeigt sich z. B. im Falle der EBOM-Parametrisierung für die in dieser Arbeit betrachteten Materialien

³Eine Verwechslung mit dem translationsinvarianten Potential $V(\mathbf{r})$ des Bravais-Gitters sollte in diesem Zusammenhang ausgeschlossen sein.

mit Zinkblende-Struktur, dass der Unterschied in den Diagonalelementen von der Größenordnung eV sein kann, während sich die Nicht-Diagonalelemente im Bereich von einigen 10 meV und weniger unterscheiden (siehe Tab. B.5 in Anhang B). Auf den quantitativen Einfluss der diagonalen Näherung auf die Ergebnisse der CPA werden wir bei der Anwendung auf konkrete Materialsysteme im nächsten Kapitel am Beispiel der Bandlücke detailliert eingehen.

Da die mit der Observablen C verknüpften beobachtbaren Eigenschaften in einem makroskopischen Systemen wie einem Kristall (oder analog auch einem makroskopischem Ensemble aus Quantenpunkten) nicht von der mikroskopischen Konfiguration abhängen, genügt die Kenntnis des entsprechenden *Konfigurationsmittels* $\langle C \rangle$, welches wir durch die eckigen Klammern $\langle \dots \rangle$ kennzeichnen werden.⁴ Das Konfigurationsmittel des Operators V lautet somit z. B.

$$\langle V \rangle = x v_A \mathbb{1} + (1 - x) v_B \mathbb{1}, \quad \mathbb{1} = \sum_{\mathbf{R}} |\mathbf{R}\rangle \langle \mathbf{R}|. \quad (7.7)$$

In Gl. (1.53) haben wir bereits die Resolvente R zum Hamilton-Operator H eingeführt,

$$R = (z\mathbb{1} - H)^{-1} = (z\mathbb{1} - V - W)^{-1}, \quad z \in \mathbb{C}. \quad (7.8)$$

Anhand ihres Konfigurationsmittels $\langle R \rangle$ definieren wir einen *effektiven Hamilton-Operator* H_{eff} über

$$\begin{aligned} \langle R \rangle = \langle (z\mathbb{1} - H)^{-1} \rangle &\equiv (z\mathbb{1} - H_{\text{eff}})^{-1}, \\ &\equiv (z\mathbb{1} - \Sigma(z) - W)^{-1}. \end{aligned} \quad (7.9)$$

Die komplexwertige Größe $\Sigma(z)$ ist die sogenannte **Selbstenergie**. Sie ist ebenfalls über die Bedingung (7.9) definiert und absorbiert hier den Einfluss der Unordnung auf der mikroskopischen Skala. Ein Beispiel für eine mit H_{eff} verknüpfte Ein-Teilchen-Eigenschaft ergibt sich durch den Vergleich mit Gl. (1.59) als die über das Ensemble gemittelte Zustandsdichte des makroskopischen Systems:

$$\begin{aligned} g(E) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \lim_{z \rightarrow E^+} \text{Sp} \{ \langle (z\mathbb{1} - H)^{-1} \rangle \} \\ &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \lim_{z \rightarrow E^+} \text{Sp} \{ (z\mathbb{1} - H_{\text{eff}})^{-1} \} \\ &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \lim_{z \rightarrow E^+} \text{Sp} \{ (z\mathbb{1} - \Sigma(z) - W)^{-1} \}. \end{aligned} \quad (7.10)$$

⁴Formal wurde diese intuitiv sicherlich einsichtige Annahme durch Luttinger und Kohn in [KL57, Anhang B] behandelt. Vereinfacht gesagt wird im makroskopischen Limes derjenige Anteil an mikroskopischen Konfigurationen, welcher sich durch große Abweichungen vom Ensemble-Mittel auszeichnet, beliebig klein.

Wir definieren nun $V^{\text{rel}} \equiv V - \Sigma(z)$ als das Relativ-Potential zwischen dem der Zufallsverteilung unterliegenden gitterplatz-diagonalen Anteil V und der noch zu bestimmenden Selbstenergie Σ . Mit ihr lässt sich die Resolvente R folgendermaßen schreiben:

$$\begin{aligned}
 R = (z\mathbb{1} - \Sigma - W - V + \Sigma)^{-1} &= (\langle R \rangle^{-1} - V^{\text{rel}})^{-1} \\
 &= \langle R \rangle (\mathbb{1} - V^{\text{rel}} \langle R \rangle)^{-1} \\
 &= \langle R \rangle + \langle R \rangle (\mathbb{1} - V^{\text{rel}} \langle R \rangle)^{-1} V^{\text{rel}} \langle R \rangle \\
 &\equiv \langle R \rangle + \langle R \rangle T \langle R \rangle.
 \end{aligned} \tag{7.11}$$

Im letzten Schritt haben wir die *Streumatrix*⁵ (auch *T-Matrix*) definiert über:

$$T \equiv (\mathbb{1} - V^{\text{rel}} \langle R \rangle)^{-1} V^{\text{rel}}. \tag{7.12}$$

Die Streumatrix enthält die Informationen über alle möglichen Streuprozesse am Relativ-Potential. Mittelt man Gl.(7.11), so sieht man, dass das Konfigurationsmittel der Streumatrix verschwindet:

$$\langle R \rangle = \langle R \rangle + \langle R \rangle \langle T \rangle \langle R \rangle \Rightarrow \langle T \rangle = 0. \tag{7.13}$$

Durch Anwendung des Projektionsoperators $P_{\mathbf{R}} = |\mathbf{R}\rangle \langle \mathbf{R}|$ auf einen festen Gitterplatz \mathbf{R} auf T erhält man

$$\begin{aligned}
 P_{\mathbf{R}} T &= P_{\mathbf{R}} (\mathbb{1} - V^{\text{rel}} \langle R \rangle)^{-1} V^{\text{rel}} \\
 &= (\mathbb{1} - P_{\mathbf{R}} V^{\text{rel}} \langle R \rangle)^{-1} (\mathbb{1} - P_{\mathbf{R}} V^{\text{rel}} \langle R \rangle) P_{\mathbf{R}} (\mathbb{1} - V^{\text{rel}} \langle R \rangle)^{-1} V^{\text{rel}} \\
 &= (\mathbb{1} - P_{\mathbf{R}} V^{\text{rel}} \langle R \rangle)^{-1} P_{\mathbf{R}} (\mathbb{1} - V^{\text{rel}} \langle R \rangle) P_{\mathbf{R}} (\mathbb{1} - V^{\text{rel}} \langle R \rangle)^{-1} V^{\text{rel}} \\
 &= (\mathbb{1} - P_{\mathbf{R}} V^{\text{rel}} \langle R \rangle)^{-1} P_{\mathbf{R}} [V^{\text{rel}} + V^{\text{rel}} \langle R \rangle (\mathbb{1} - P_{\mathbf{R}}) (\mathbb{1} - V^{\text{rel}} \langle R \rangle)^{-1} V^{\text{rel}}] \\
 &\equiv T_{\mathbf{R}}^{\text{loc}} [\mathbb{1} + \langle R \rangle (\mathbb{1} - P_{\mathbf{R}}) T].
 \end{aligned} \tag{7.14}$$

Hierbei ist

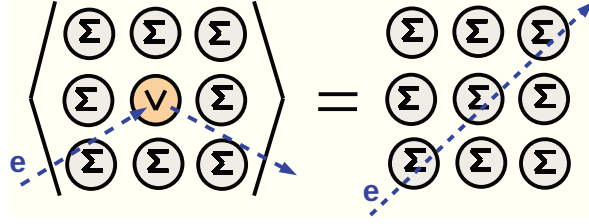
$$\begin{aligned}
 T_{\mathbf{R}}^{\text{loc}} &\equiv (\mathbb{1} - P_{\mathbf{R}} V^{\text{rel}} \langle R \rangle)^{-1} P_{\mathbf{R}} V^{\text{rel}} \\
 &\equiv (\mathbb{1} - V_{\mathbf{R}}^{\text{rel}} \langle R \rangle)^{-1} V_{\mathbf{R}}^{\text{rel}}
 \end{aligned} \tag{7.15}$$

die *lokale Streumatrix*, welche entsprechend die Streuung eines Elektrons am Relativ-potential $V_{\mathbf{R}}^{\text{rel}} \equiv P_{\mathbf{R}} V^{\text{rel}}$ an einem festen Gitterplatz \mathbf{R} beschreibt.

Mittelt man nun Gl.(7.14), so ergibt sich nach Benutzen von $\langle T \rangle = 0$, Gl. (7.13), der Zusammenhang:

$$P_{\mathbf{R}} \langle T \rangle = 0 = \langle T_{\mathbf{R}}^{\text{loc}} \rangle + \langle T_{\mathbf{R}}^{\text{loc}} \langle R \rangle (\mathbb{1} - P_{\mathbf{R}}) T \rangle. \tag{7.16}$$

⁵Natürlich handelt es sich an dieser Stelle streng genommen noch um einen Operator, da wir noch keine Darstellung gewählt haben.


Abbildung 7.3.:

Anschauliche Darstellung der CPA-Näherung. Das effektive Medium wird über die geeignete Wahl der Selbstenergie $\Sigma(z)$ so definiert, dass die mittlere Streuung am Relativpotential an einem festen Gitterplatz \mathbf{R} (rot gefüllter Kreis) verschwindet.

Die **CPA-Näherung** besteht nun darin, dass anstelle des Verschwindens der kompletten Streumatrix im Konfigurationsmittel nur gefordert wird, dass das Konfigurationsmittel der lokalen Streumatrix verschwindet:

$$\langle T_{\mathbf{R}}^{\text{loc}} \rangle = \langle (\mathbb{1} - V_{\mathbf{R}}^{\text{rel}} \langle R \rangle)^{-1} V_{\mathbf{R}}^{\text{rel}} \rangle \stackrel{!}{=} 0. \quad (7.17)$$

Der Vergleich mit Gl. (7.16) zeigt, dass diese Forderung äquivalent zur Entkopplung der Streuung am Gitterplatz \mathbf{R} von der Gesamtstreuung ist:

$$\langle T_{\mathbf{R}}^{\text{loc}} \langle R \rangle (\mathbb{1} - P_{\mathbf{R}}) T \rangle \approx \langle T_{\mathbf{R}}^{\text{loc}} \rangle \langle R \rangle (\mathbb{1} - P_{\mathbf{R}}) \langle T \rangle = 0. \quad (7.18)$$

Wegen $V_{\mathbf{R}}^{\text{rel}} = P_{\mathbf{R}} V^{\text{rel}} = P_{\mathbf{R}} (V - \Sigma)$ entspricht die Bestimmung des die CPA-Bedingung (7.17) erfüllenden effektiven Mediums der Bestimmung der entsprechenden Selbstenergie $\Sigma(z)$. In der Abbildung 7.3 ist die grundlegende Idee der CPA-Näherung noch einmal grafisch dargestellt.

Die Translationsinvarianz des makroskopischen Systems ist nach Mittelung $\langle \dots \rangle$ über *alle* mikroskopisch unterschiedlichen (und nicht translationsinvarianten) Konfigurationen wiederhergestellt. Aus diesem Grund müssen der effektive Hamilton-Operator $H_{\text{eff}}(z) = \Sigma(z) + W$ und auch $\Sigma(z)$ selbst diagonal bezüglich der Bloch-Zustände $|\mathbf{k}\rangle$ sein. Zudem kann eine über die CPA-Bedingung (7.17) bestimmte Selbstenergie keine Nicht-Diagonalelemente in Wannier-Darstellung haben, so dass gilt:

$$\Sigma(z) = \sum_{\mathbf{R}} \Sigma^0(z) |\mathbf{R}\rangle \langle \mathbf{R}|. \quad (7.19)$$

Dies ist eine direkte Konsequenz der Forderung Gl. (7.17), die den Charakter einer *Einzelplatznäherung* trägt. Man kann zeigen, dass die CPA die bestmögliche Einzelplatznäherung darstellt [Nol09]. In jeder Einzelplatznäherung (nicht nur der CPA) gilt zudem (siehe z. B. [MMM⁺82]):

Selbstenergie in Einzelplatznäherungen. *Die Selbstenergie $\Sigma(z)$ ist im Rahmen einer Einzelplatznäherung in jeder Darstellung diagonal. Die Selbstenergie ist dann*

zudem in Wannier-Darstellung nicht vom Gitterplatz \mathbf{R} und in Bloch-Darstellung nicht von der Wellenzahl \mathbf{k} abhängig, falls der zugehörige effektive Hamilton-Operator $H_{\text{eff}}(z)$ translationsinvariant ist.⁶

Demzufolge gilt für die Selbstenergie in Bloch-Darstellung:

$$\Sigma(z) = \sum_{\mathbf{k}} \Sigma^0(z) |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}|. \quad (7.20)$$

Wegen (7.19) ergibt sich zunächst

$$\langle \mathbf{R} | V_{\mathbf{R}}^{\text{rel}} \langle R | \mathbf{R} \rangle = \langle \mathbf{R} | [V - \Sigma] \langle R | \mathbf{R} \rangle \equiv [v_{\mathbf{R}} - \Sigma^0] G_{\mathbf{R}}, \quad (7.21)$$

wobei wir analog zu Gl. (1.54) die *konfigurationsgemittelte Ein-Teilchen-Greenfunktion* in Wannier-Darstellung definiert haben:

$$G_{\mathbf{R}}(z) = \langle \mathbf{R} | \langle R | \mathbf{R} \rangle = \langle \mathbf{R} | (z\mathbf{1} - H_{\text{eff}})^{-1} | \mathbf{R} \rangle. \quad (7.22)$$

Bildet man nun die Matrixelemente der CPA-Gleichung (7.17) bezüglich der Wannier-Zustände, so erhält man mit (7.21) die skalare Form

$$\left\langle \frac{v_{\mathbf{R}} - \Sigma(z)}{1 - [v_{\mathbf{R}} - \Sigma(z)] G_{\mathbf{R}}(z)} \right\rangle = 0. \quad (7.23)$$

Im Falle des von uns betrachteten zweikomponentigen $A_x B_{1-x}$ -Systems ergibt sich daraus explizit die **skalare CPA-Gleichung für eine binäre Legierung**:

$$\boxed{\frac{x [v_A - \Sigma(z)]}{1 - [v_A - \Sigma(z)] G_{\mathbf{R}}(z)} + \frac{(1-x) [v_B - \Sigma(z)]}{1 - [v_B - \Sigma(z)] G_{\mathbf{R}}(z)} = 0.} \quad (7.24)$$

Da die Wannier- und Blochzustände gemäß den Gleichungen (3.22) und (3.23) über eine diskrete Fourier-Transformation ineinander übergehen, kann man die Greenfunktion $G_{\mathbf{R}}(z)$ wie folgt über eine diskrete Summe über die N \mathbf{k} -Werte der 1. BZ des entsprechenden Gitters bestimmen:

$$\begin{aligned} G_{\mathbf{R}}(z) = \langle \mathbf{R} | \langle R | \mathbf{R} \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k} | \langle R | \mathbf{k} \rangle \\ &\equiv \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}}(z) \\ &\equiv \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{z - \Sigma^0(z) - \langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle}. \end{aligned} \quad (7.25)$$

⁶Im Prinzip kann die CPA auch auf niederdimensionale 2D/1D/0D-Systeme angewendet werden, so dass die Selbstenergie dann von Schicht/lateraler Position/Gitterplatz abhängig ist.

Die konfigurationsgemittelte Greenfunktion in Bloch-Darstellung $G_{\mathbf{k}}$ ist natürlich wieder \mathbf{k} -diagonal, ebenso wie der Nicht-Diagonalanteil W des TB-Hamilton-Operators. Mit der Einführung einer hinreichend glatten z -unabhängigen Zustandsdichte g_W für den „ungestörten“ Teil W des Hamilton-Operators über

$$g_W(E) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \delta(E - \langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle) \quad (7.26)$$

lässt sich die Berechnung von $G_{\mathbf{R}}(z)$ für verschiedene z und $\Sigma(z)$ auf eine eindimensionale Integration nach Gl. (1.49) zurückführen:

$$\begin{aligned} G_{\mathbf{R}}(z) &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{z - \Sigma^0(z) - \langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle} = \int dE g_W(E) \frac{1}{z - \Sigma^0(z) - E} \\ &\approx \sum_i g_W(E_i) \Delta E_i \frac{1}{z - \Sigma^0(z) - E_i} \approx \sum_i g_W(E_i) \int_{E_i}^{E_{i+1}} dE \frac{1}{z - \Sigma^0(z) - E} \\ &= \sum_i g_W(E_i) [-\ln(z - \Sigma^0(z) - E_i) - \ln(z - \Sigma^0(z) - E_{i+1})]. \end{aligned} \quad (7.27)$$

Das zweite Rundungszeichen gilt, wenn g_W auf dem Intervall $[E_i, E_{i+1}]$ näherungsweise konstant ist.

Das effektive Medium ist eindeutig durch die skalare Selbstenergie $\Sigma^0(z)$ definiert, welche sich für jede feste Konzentration x aus der selbstkonsistenten Lösung der Gleichungen (7.24) und wahlweise (7.25) oder (7.27) ergibt. Aus der konfigurationsgemittelten Greenfunktion lässt sich nun z. B. nach Gl. (7.10) die entsprechende konfigurationsgemittelte Zustandsdichte $g(E)$ des makroskopischen Ensembles berechnen:

$$g(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im } G_{\mathbf{R}}(E + i0^+). \quad (7.28)$$

7.5.2. Ausgewählte Eigenschaften und Grenzfälle der CPA

Bevor wir im nächsten Abschnitt die CPA-Gleichungen auf den konkreten Fall unserer Multiband-Hamilton-Matrix aus dem EBOM verallgemeinern, wollen wir noch einige interessante Eigenschaften und Grenzfälle der CPA aufzählen:

- Die elektronischen Anregungen des effektiven Mediums können entsprechenden *Quasiteilchen* zugeordnet werden, die sich formal wie Bloch-Elektronen mit modifizierter Dispersion

$$E^Q(\mathbf{k}) = \langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle + \text{Re } \Sigma^0(E^Q) \quad (7.29)$$

verhalten. Die zugehörige konfigurationsgemittelte Ein-Teilchen-Spektraldichte

$$S_{\mathbf{k}}(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im } G_{\mathbf{k}}(E + i0^+) \quad (7.30)$$

ist dann im Gegensatz zur Spektraldichte der „echten“ Bloch-Elektronen, Gl. (1.64), i. Allg. keine Delta-Distribution mehr. Der endliche Imaginärteil der Selbstenergie $\Sigma^0(z)$ sorgt für die spektrale Verbreiterung der Zustände im ungeordneten System ($0 < x < 1$). Ebenso kann man den Quasiteilchen über

$$\tau \propto \frac{1}{\text{Im } \Sigma^0(E)} \quad (7.31)$$

eine endliche Lebensdauer τ zuordnen (siehe z. B. [Nol09]).

- Im Grenzfall verschwindender Unordnung ($x = 0$ oder $x = 1$) liefert die CPA die korrekten Grenzfälle $\Sigma^0 \rightarrow v_{A/B}$ und somit $H_{\text{eff}} = \Sigma(z) + W \rightarrow H_{A/B} = V_{A/B} + W$. Aus der oben genannten Quasiteilchen-Dispersion ergibt sich wieder die Dispersion des reinen A/B-Systems $E^{A/B}(\mathbf{k}) = \langle \mathbf{k} | V_{A/B} + W | \mathbf{k} \rangle$.
- Die CPA-Gleichungen sind symmetrisch bezüglich ihrer Konstituenten. Man sieht dies besonders einfach an der Form der Gleichung (7.24), die unverändert bleibt, wenn man gleichzeitig x und $1 - x$ und A und B vertauscht.
- Bildet man die zu Gl. (7.24) vollständig äquivalente Form

$$G_{\mathbf{R}}(z) = x G_{\mathbf{R}}^A(z) + (1 - x) G_{\mathbf{R}}^B(z), \quad G_{\mathbf{R}}^{A/B} \equiv (G_{\mathbf{R}}^{-1} - v_{A/B} + \Sigma^0)^{-1}, \quad (7.32)$$

so sieht man, dass die hierdurch eingeführten konfigurationsgemittelten Greenfunktionen des A- und B-Untersystems mit x bzw. $1 - x$ gewichtet werden. Wenn die aus $G_{\mathbf{R}}^{A/B}$ resultierenden Teil-Zustandsdichten $g_{A/B}(E)$ nicht überlappen, gilt

$$\frac{\int dE g_A(E)}{\int dE g_B(E)} = \frac{x}{1 - x}. \quad (7.33)$$

- Wenn die Differenz der Diagonalelemente der reinen Systeme $|v_A - v_B|$ deutlich kleiner als die vorkommenden Bandbreiten ist, kommen wir in den Geltungsbereich der Virtual Crystal Approximation; die Selbstenergie in der VCA ergibt sich dann einfach als lineare Interpolation der Diagonalelemente:

$$\Sigma^0(z) \xrightarrow{\text{VCA}} x v_A + (1 - x) v_B. \quad (7.34)$$

- Da wir die Konzentration x fest vorgeben, kann die CPA zwar Konfigurationsunordnung, aber keine Konzentrationsunordnung simulieren.

7.5.3. Verallgemeinerung auf mehrere Bänder: 8-Band-EBOM in der CPA

Die formale Verallgemeinerung der CPA auf empirische TB-Modelle unter Berücksichtigung mehrerer Bänder ist leicht möglich, und wurde in der Literatur in verschiedenen Detailstufen benutzt, um die elektronischen Eigenschaften ungeordneter Systeme vor allem qualitativ zu untersuchen (vergl. [SE70, KSC86] für $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$, [Fau76] für $\text{Pd}_x\text{H}_{1-x}$, [HEV83] für $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ oder [LP87] für Palladium-Edelmetall-Verbindungen).

Im selben Sinne können wir die CPA mit dem in Kapitel 4 vorgestellten 8-Band-EBOM für die Zinkblende-Struktur kombinieren. Die lokalisierte Basis ist nun durch die Zustände $|\mathbf{R}\alpha\rangle$ gegeben, aus denen wieder über Gl.(3.39) die Bloch-Zustände $|n\mathbf{k}\rangle$ zum Bandindex n angenähert werden. In der sp^3 -Basis gibt es zwei nicht-verschwindende gitterplatz-diagonale TB-Matrixelemente, die wir über

$$\begin{aligned} E_{ss}^{A/B}(000) &\xrightarrow{\text{CPA}} \Sigma_{ss}(z), \\ E_{xx}^{A/B}(000) &\xrightarrow{\text{CPA}} \Sigma_{xx}(z), \end{aligned} \quad (7.35)$$

entsprechenden CPA-Selbstenergien zuordnen können. Sie legen dann die Elemente einer diagonalen 4×4 -Selbstenergie-Matrix $\underline{\underline{\Sigma}}(z)$ pro Spinrichtung fest. Im selben Sinne ersetzt man die Diagonalelemente $v_{A/B}$ durch eine entsprechende 4×4 Matrix pro Spinrichtung:

$$v_{A/B} \rightarrow \underline{\underline{v}}_{A/B} = \begin{pmatrix} E_{ss}^{A/B}(000) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_{xx}^{A/B}(000) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_{xx}^{A/B}(000) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_{xx}^{A/B}(000) \end{pmatrix}. \quad (7.36)$$

Die Matrixdarstellung des „ungestörten“ Hamilton-Operators $H_{A/B}$ ist durch die EBOM-Matrix $\underline{\underline{H}}_{A/B}^{\text{EBOM}}$ gegeben, deren Einträge wie gehabt über die Gleichungen (4.13) und (4.39) durch die A/B-Materialparameter erhalten werden. Die entsprechende Matrixdarstellung der Greenfunktion in der $sp^3 \times (\uparrow, \downarrow)$ -Basis ergibt sich dann analog zu Gl. (7.25) als

$$\underline{\underline{G}}_{\mathbf{R}}^{sp^3}(z) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \left[z - \underline{\underline{H}}_{\text{eff}}^{\text{EBOM}}(z) \right]^{-1}, \quad \left(\underline{\underline{G}}_{\mathbf{R}}^{sp^3} \right)_{ij} \equiv G_{\mathbf{R}}^{\alpha\alpha'}. \quad (7.37)$$

Hierbei ist $\underline{\underline{H}}_{\text{eff}}^{\text{EBOM}}(z)$ die TB-Matrix, die sich nach den Ersetzungen (7.35) ergibt. Sie ist wegen der komplexen Selbstenergien i. Allg. nicht hermitesch. Natürlich unterscheiden sich i. Allg. auch die Hopping-ME von A oder B mehr oder weniger stark, und eine korrekte Reproduktion der Grenzfälle $x = 0$ und $x = 1$ ist für diese wünschenswert. Daher nähern wir in $\underline{\underline{H}}_{\text{eff}}^{\text{EBOM}}$ die nicht-gitterplatz-diagonalen Hopping-ME auf dem Niveau der VCA durch

$$E_{\alpha\alpha'}^{\text{VCA}}(lmn) = x \left[E_{\alpha\alpha'}^{\text{A}}(lmn) \right] + (1-x) \left[E_{\alpha\alpha'}^{\text{B}}(lmn) \right], \quad (lmn) \neq (000). \quad (7.38)$$

Die CPA-Gleichungen (7.24) oder alternativ (7.32) gelten äußerlich unverändert mit der Ersetzung der entsprechenden Größen durch Matrizen.

Alternativ lässt sich die Berechnung der konfigurationsgemittelten Greenfunktion auch wieder auf eine numerisch einfachere Integration über die Zustandsdichte wie in Gl. (7.27) zurückführen; da hierzu allerdings eine band-diagonale Darstellung erforderlich ist, werden anstelle der $E_{\alpha\alpha}(000)$ die ersten Momente („Schwerpunkte“) der Bänder des ungestörten A- bzw. B-Systems durch entsprechende Selbstenergien ersetzt:

$$E_n^{0,A/B} \equiv \frac{1}{N} \int dE E \sum_{\mathbf{k}} \delta(E - E_n^{A/B}(\mathbf{k})) \xrightarrow{\text{CPA}} \Sigma_n(z). \quad (7.39)$$

Die entsprechende konfigurationsgemittelte Greenfunktion des n -ten Bandes ist dann nach Diskretisierung der Energieachse

$$G_{\mathbf{R}}^{nn'}(z) \approx \sum_i g_{\mathbf{W}}^n(E_{n,i}) [-\ln(z - \Sigma_n(z) - E_{n,i}) - \ln(z - \Sigma_n(z) - E_{n,i+1})] \delta_{nn'}, \quad (7.40)$$

mit dem Diskretisierungs-Index i für die Energie und der um $-E_n^0$ verschobenen Zustandsdichte des n -ten Bandes

$$g_{\mathbf{W}}^n(E_{n,i}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \delta(E_n - \langle n\mathbf{k} | W | n\mathbf{k} \rangle) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \delta(E_n - E_n(\mathbf{k}) + E_n^0). \quad (7.41)$$

Natürlich liefern beide Ansätze nach Spurbildung wieder die selbe konfigurationsgemittelte Zustandsdichte

$$g(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_n G_{\mathbf{R}}^{nn}(E + i0^+) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_{\alpha} G_{\mathbf{R}}^{\alpha\alpha}(E + i0^+). \quad (7.42)$$

7.6. Superzellen-Methode mit exakter Unordnung

Eine weitere Möglichkeit, Substitutionsunordnung im Rahmen von TB-Modellen zu simulieren, ist die in Abschnitt 4.6 beschriebene Modellierung auf endlichen Superzellen, die wir bereits für die Berechnung der elektronischen und optischen Eigenschaften von ungemischten QP in Kapitel 5 genutzt haben. Eine Veranschaulichung der Superzellen-Geometrie für einen festen Mikrozustand einer binären, ungeordneten A_xB_{1-x} -Volumen-Legierung fand sich ebenfalls bereits in der Abb. 4.8a. Da mit Hilfe der Superzellen-Methode wirklich eine endliche Anzahl verschiedener Mikrozustände abgebildet werden kann, wird sie oft mit dem Zusatz versehen, dass sie die substitutionelle Unordnung exakt behandelt. Natürlich sollte dabei im Hinterkopf behalten werden, dass wir dabei immer auf eine Abbildung auf ein endliches Ensemble und auf die Modellierung eines endlichen Raumgebiets beschränkt sind.

Die Anwendung dieses Konzeptes auf realistische Gitterstrukturen mit Substitutionsunordnung ist mitnichten trivial; vertiefende Betrachtungen liefern dabei diverse

Veröffentlichungen von T. Boykin unter Beteiligung verschiedener Co-Autoren [BK05, BKKK07, BLS⁺07, BKK07, BKK09]. Des Weiteren werden wir noch feststellen, dass der Rechenaufwand selbst für einfache Anwendungen wie die Bestimmung der Einzelteilchen-Bandlücke eines Mischsystems sehr hoch ist.

Wir wollen nun speziell einige für diese Arbeit interessante Eigenschaften solcher Superzellen-Modellierungen erarbeiten, und dabei im Sinne einer kompakten Darstellung auf mathematische Strenge verzichten. Eine detailliertere Betrachtung findet der interessierte Leser insbesondere in [BK05].

Der Einfachheit halber fangen wir dabei zunächst mit dem Grenzfall eines komplett ungemischten Systems an. Seien \mathbf{a}_i , $i = 1, 2, 3$, wieder die primitiven Translationen des direkten Gitters, und \mathbf{b}_i entsprechende reziproke Gittervektoren. Ein idealer Kristall mit $M_i N_i$ primitiven Einheitszellen entlang der \mathbf{a}_i -Richtung weist folgende \mathbf{k} -Werte innerhalb der 1. BZ auf:

$$\mathbf{k} = \sum_{j=1}^3 \frac{p_j}{M_j N_j} \mathbf{b}_j, \quad p_j = q(M_j N_j) \in \mathbb{Z}, \quad (7.43)$$

wobei die Funktion q gegeben ist durch

$$q(Q) = \begin{cases} -\frac{Q-2}{2}, \dots, -1, 0, 1, \dots, \frac{Q}{2}, & Q \text{ gerade} \\ -\frac{Q-1}{2}, \dots, -1, 0, 1, \dots, \frac{Q-1}{2}, & Q \text{ ungerade.} \end{cases} \quad (7.44)$$

Der untere Fall Q gerade entspricht dem bekannten Lehrbuchbeispiel aus Gl. (1.13). Bei der Modellierung auf einer endlichen Superzelle aus N_i primitiven Zellen entlang \mathbf{a}_i können dieser die Gittervektoren

$$\mathbf{A}_i = N_i \mathbf{a}_i \quad (7.45)$$

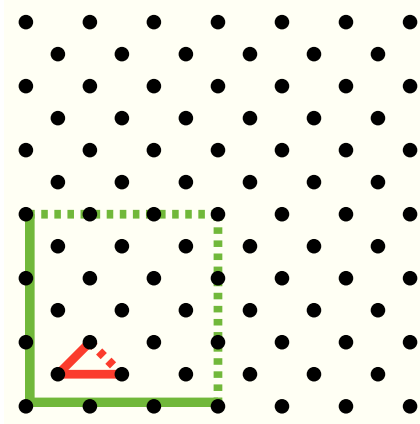
zugeordnet werden. Somit enthält der Kristall M_i Superzellen entlang der Richtung \mathbf{A}_i . Dieser Superzelle können analog zur primitiven Zelle wieder eine Brillouin-Zone, reziproke Gittervektoren \mathbf{B}_i und entsprechende Wellenvektoren \mathbf{K} zugeordnet werden. Für die entsprechenden Wellenvektoren gilt dann:

$$\mathbf{K} = \sum_{j=1}^3 \frac{m_j}{M_j} \mathbf{B}_j = \sum_{j=1}^3 \frac{m_j}{N_j M_j} \mathbf{b}_j, \quad \mathbf{B}_j = \frac{1}{N_j} \mathbf{b}_j, \quad m_j = q(M_j), \quad (7.46)$$

mit der Funktion q aus Gl. (7.44). Aus Gl. (7.46) folgt, dass der Γ -Punkt ($\mathbf{K} = \mathbf{k} = 0$) immer auch ein Wellenvektor der Superzellen-BZ ist, unabhängig davon, ob die Zahl N_i gerade oder ungerade ist. Die übrigen \mathbf{K} -Werte sind durch die Geometrie der Superzelle festgelegt.

Abbildung 7.4.:

Zweidimensionale Darstellung des Zusammenhanges zwischen Kristall (ganzes Bild), Superzelle (grün) und primitiver Einheitszelle (rot) in einem flächenzentrierten Gitter. Die Superzelle wird durch zueinander senkrechte Gittervektoren aufgespannt, von denen aber nur einer parallel zu einem Gittervektor der primitiven Einheitszelle ist.



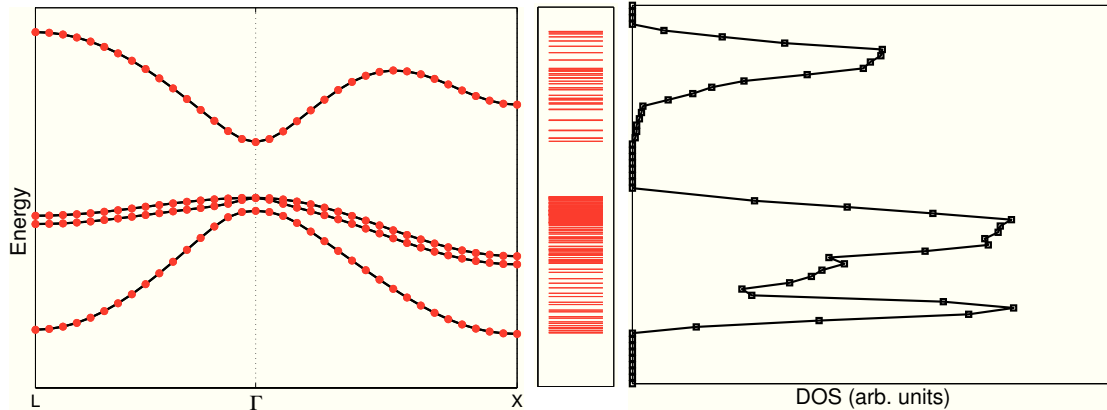
Bei genauerer Betrachtung ist allerdings die Annahme (7.45) eine erhebliche Einschränkung. Im Falle eines fcc-Gitters und einer rechteckigen Superzelle sind die primitiven Translationen \mathbf{a}_i nicht parallel zu den Vektoren \mathbf{A}_i ; es gilt stattdessen

$$\mathbf{A}_i = \sum_{j=1}^3 c_{ij} \mathbf{a}_j, \quad c_{ij} \in \mathbb{Z}. \quad (7.47)$$

Eine Veranschaulichung findet sich in Abb. 7.4. In einem solchen Fall muss der einfache Zusammenhang (7.46) zwischen \mathbf{K} und den \mathbf{b}_j durch weitaus kompliziertere Auswahlregeln ersetzt werden [BKK09]; die Tatsache, dass $\mathbf{K} = 0$ auch immer ein Wellenvektor der Superzellen-BZ ist, bleibt jedoch bestehen.

Besetzen wir nun also jeden der N Gitterplätze unserer fcc-Superzelle mit der selben Materialsorte, so bekommen wir nach der Diagonalisierung der entsprechenden $8N \times 8N$ -EBOM-Matrix entsprechend $8N$ Eigenwerte E_i , die auf jeden Fall die Energien der LB-Unterkante und VB-Oberkante enthalten, so dass aus einer entsprechenden Zustandsdichte die vorgegebene Bandlücke wieder abgelesen werden kann. Die Rekonstruktion einer Bandstruktur $E_n(\mathbf{k})$ aus der Menge der Eigenwerte E_i ist eindeutig möglich, im Falle realistischer Gitter aber nicht trivial (siehe [BK05]). Jeder Eigenwert ist wieder zweifach Kramers-entartet. Zudem zeigen alle Energien, die *nicht* zum Γ -Punkt gehören, eine zusätzliche 48-fache Entartung, welche eine Folge der 48 Symmetrieelemente der Punktgruppe O_h ist (siehe Abschnitt 1.1). Wie fein die „echte“ BZ im Rahmen der Superzellen-Modellierung in einer Richtung im \mathbf{k} -Raum abgerastert wird, ist allerdings von der Anzahl der primitiven Zellen in der Superzelle entlang der entsprechenden Realraum-Richtung abhängig. So erfordert z. B. eine hohe Auflösung entlang des Weges $\Gamma \rightarrow X$ eine Superzelle, die eine große Ausdehnung in Richtung des direkten Gittervektors \mathbf{a}_x aufweist. Der Zusammenhang wird noch einmal in Abb. 7.5 schematisch verdeutlicht.

Wenn wir nun ein ungeordnetes $A_x B_{1-x}$ -System realisieren, indem wir einige Gitterplätze zufällig mit einer durch x festgelegten Wahrscheinlichkeit mit einer zweiten


Abbildung 7.5.:

Schematischer Zusammenhang zwischen der ursprünglichen Bandstruktur (links, schwarz) und den diskreten Eigenwerten (links u. Mitte, rot) bei der Modellierung auf endlichen Supercellen. Aus den Eigenwerten kann die Zustandsdichte (DOS) des Volumenmaterials (rechts) näherungsweise bestimmt werden. Die Dichte der roten Punkte entlang eines Weges in der BZ nimmt mit der Größe der Supercelle in der entsprechenden Realraum-Richtung zu und legt auch die Auflösung der Zustandsdichte fest.

Materialsorte besetzen, dann verlieren wir natürlich die Translationssymmetrie. Die Wellenzahlen \mathbf{k} bzw. \mathbf{K} sind dann keine guten Quantenzahlen mehr und eine Bandstruktur $E_n(\mathbf{k})$ existiert nicht. Als einzige Entartung des Eigenwertspektrums verbleibt nach Brechung der räumlichen Symmetrien die zweifache Kramers-Entartung jedes Eigenwertes. Kommt jedoch lediglich substitutionelle Unordnung vor, dann lässt sich im Allgemeinen noch eine Funktion $E_n^Q(\mathbf{k})$ konstruieren, die einer Quasi-Bandstruktur des gemischten Materials entspricht [BK05]. Wir haben bereits in Gl. (7.29) eine entsprechende Größe in der CPA definiert. Die einzelnen Einheitszellen in der Supercelle sind nun nicht mehr äquivalent, und es muss i. Allg. auch ein endliches Ensemble mit sich in der konkreten Besetzung der Gitterplätze unterscheidenden Supercellen benutzt werden. Allerdings kann man sich nun mit der Vorstellung behelfen, dass diese endliche Anzahl von Supercellen nun den Mischkristall simuliert. Die Rekonstruktion einer Quasi-Bandstruktur aus den Eigenwerten eines endlichen Ensembles von Supercellen erfordert jedoch sehr aufwändige Projektionsalgorithmen [BK07], und soll daher im Rahmen dieser Arbeit weder vorgestellt noch durchgeführt werden.

Supercellen-Modellierung legierter Verbindungshalbleiter

Aufgrund seiner Diskretisierung auf dem unterliegenden Bravais-Gitter eignet sich gerade das EBOM sehr gut für die TB-Modellierung der in dieser Arbeit betrachteten Mischsysteme aus Verbindungshalbleitern auf endlichen Supercellen. Schreiben wir die Stöchiometrie eines solchen Mischsystem als $\tilde{A}_x\tilde{B}_{1-x}\tilde{C}$, um die Kationen \tilde{A} und \tilde{B} von den Anionen \tilde{C} zu unterscheiden (bei anionischer Unordnung gilt das im Folgen-

den gesagte natürlich entsprechend), so ist jeder Platz des unterliegenden Bravais-Gitters eindeutig mit der Materialsorte $\tilde{A}\tilde{B}$ oder $\tilde{A}\tilde{C}$ besetzt. Eine Zuordnung der entsprechenden gitterplatz-diagonalen TB-ME aus der Parametrisierung der $\tilde{A}\tilde{B}$ - oder $\tilde{A}\tilde{C}$ -Bandstruktur ist eindeutig möglich; nur der Wert für die Nicht-Diagonalelemente zwischen verschiedenen Materialsorten muss, wie schon bei der Modellierung von QP-Grenzflächen in Kapitel 5, durch eine zusätzliche Näherung wie beispielsweise die Verwendung des arithmetischen Mittels behandelt werden.

Verwendet man für Supercellen-Rechnungen dagegen ein auf den Atompositionen diskretisiertes ETBM (wie z. B. das sp_a^3 -ETBM), welches die Anionen und Kationen unterscheidet, so ist eine eindeutige Zuordnung dieser Diagonalelemente zur $\tilde{A}\tilde{B}$ - oder $\tilde{A}\tilde{C}$ -Bandstruktur nicht mehr möglich, da ein \tilde{A} -Atom von einer unterschiedlichen Anzahl von \tilde{B} -Atomen umgeben sein kann und umgekehrt. Dafür können die Nicht-Diagonalelemente eindeutig zugeordnet werden. Die gängige Vorgehensweise ist es, die Diagonalelemente entweder durch einen mit der Gesamtkonzentration gewichteten VCA-Mittelwert oder durch ein lokal mit der Zahl der entsprechenden Nachbarn gewichtetes Mittel zu ersetzen [BKkk07, TOA09b]. Allerdings unterscheiden sich auch im mikroskopischen ETBM die Diagonalelemente für gängige II-VI- oder III-V-Verbindungshalbleiter weit stärker als die Nicht-Diagonalelemente (vergl. wieder Tab. B.5, sowie [Sch07, Anhang]), so dass diese Behandlung effektiv die Rechengenauigkeit herabsetzt.

Im nächsten Abschnitt werden wir die Resultate der EBOM-Modellierung auf endlichen Supercellen mit den Resultaten der VCA und der CPA an einem konkreten Beispiel vergleichen.

7.7. Beispiel: Elektronische Struktur von $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Se}$

Als Anwendungsbeispiel für die in den vorigen Abschnitten vorgestellten Verfahren zur Modellierung von Substitutionsunordnung im Rahmen des sp^3 -EBOM für die Zinkblende-Struktur wollen wir in diesem Abschnitt das elektronische Ein-Teilchen-Spektrum von $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Se}$ -Volumenkristallen vergleichen. Wir werden uns hier auf eine qualitative Diskussion vor allem der resultierenden Zustandsdichte des Mischkristalls beschränken. Zudem wollen wir anhand dieses Modellsystems näher auf die numerische Implementierung und die Bedeutung kritischer Modellparameter eingehen. Eine vertiefende quantitative Diskussion wird in eigenen Kapiteln folgen, in welchen wir die Resultate für die Konzentrationsabhängigkeit der Bandlücke von $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ aus den verschiedenen Modellierungen kritisch untereinander vergleichen und auch experimentelle Resultate heranziehen werden.

Bevor wir nun die Resultate für den $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Se}$ -Mischkristall diskutieren, sollen zunächst noch einige Worte über die numerische Umsetzung verloren werden.

7.7.1. Numerische Umsetzung und Modellparameter

VCA

Im Falle der VCA ist die numerische Umsetzung trivial, da lediglich die Hopping-ME durch ihre VCA-Näherung aus Gl. (7.3) ersetzt werden müssen, bevor die EBOM-Matrix wie gehabt für beliebig viele \mathbf{k} aus der irreduziblen BZ diagonalisiert wird. In vorliegendem Fall von $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Se}$ ergeben sich die Matrixelemente des Mischkristalls einfach als arithmetisches Mittel der Matrixelemente der Konstituenten. Die Zustandsdichte ergibt sich dann aus einer einfachen Auszählung des Eigenwertspektrums.

CPA

Bei der CPA in Kombination mit dem EBOM muss die CPA-Gleichung (7.24), oder alternativ (7.32), in Matrixform zusammen mit der Bestimmung der konfigurationsgemittelten Greenfunktion nach Gl. (7.37) oder (7.40) selbstkonsistent gelöst werden. Letztere Variante der Berechnung der Greenfunktion ist dabei numerisch von geringerem Aufwand, weil eine dreidimensionale Integration über die irreduzible Brillouin-Zone für jedes Band nur einmal durchgeführt werden muss, und die selbstkonsistente Bestimmung der CPA-Greenfunktion bzw. der CPA-Selbstenergie danach auf eine eindimensionale Integration zurück geführt wird.

Für die praktische numerische Umsetzung muss zunächst ein endlicher Imaginärteil δ der komplexen Energie $z = E + i\delta$ gewählt werden, welche für eine künstliche Verbreiterung der Pole auch der „ungestörten“ A/B-Greenfunktion sorgt. Zudem ist auch bei Benutzung der banddiagonalen Formel (7.40) für die Greenfunktion eine Diskretisierung der irreduziblen BZ des fcc-Bravais-Gitters, siehe Gl. (1.6), erforderlich. Es hat sich bei der praktischen Umsetzung interessanterweise herausgestellt, dass im Zuge der heutzutage verfügbaren Rechnerkapazitäten auf die zusätzliche Implementation von semi-analytischen Verfahren zur BZ-Integration wie den Algorithmus von Monkhorst und Pack [MP76] mittlerweile verzichtet werden kann. Stattdessen kann die Summation über die irreduzible BZ über eine ausreichend feine äquidistante Diskretisierung derselben erfolgen, ohne dass numerische Artefakte wegen der näherungsweisen Zerlegung des irreduziblen Keils aus Abb. 1.2 in Würfel auftauchen. Dies gilt sogar noch, wenn die CPA-Greenfunktion explizit über die \mathbf{k} -Summation aus Gl. (7.37) berechnet wird.

Gleichwohl bedingt gerade die Kombination der CPA mit den realistischen Multiband-Zustandsdichten aus dem sp^3 -EBOM ein teilweise schwieriges Konvergenzverhalten der zu lösenden Gleichungen. Insbesondere Stellen, an denen $dg(E)/dE$ große Werte annimmt, bereiten in der Praxis Probleme. Für bestimmte Anwendungen, wie z. B. die Bestimmung der Bandlücke aus der CPA-Zustandsdichte, liegen diese Bereiche jedoch meist in einem nicht interessierenden Bereich des Spektrums. In der vorliegenden Arbeit wurde daher das Konvergenzkriterium so umgesetzt, dass die CPA-Zustandsdichte $g(E) = -1/\pi \text{Im Sp } \underline{\underline{G}}_{\mathbf{R}}$ und die CPA-Selbstenergie-Matrix $\underline{\underline{\Sigma}}(z)$ für

jedes feste $z = E + i\delta$ konvergieren müssen, im Gegensatz z. B. zur Umsetzung in [Gre08], bei der die Konvergenzbedingung über die gesamte Bandbreite auferlegt wurde. Konvergenz gilt bei uns als erreicht, wenn die Elemente von $\underline{\underline{\Sigma}}(z)$ sich bei jedem Iterationsschritt nur noch um einen Wert ändern, der kleiner als eine vorgegebene Rechengenauigkeit Δ_Σ ist.

Die Rechengenauigkeit kann dabei beliebig variiert werden; eine feinere Auflösung $\Delta E \approx dE$ der Energieachse sollte natürlich mit einer entsprechenden Reduzierung von δ und Δ_Σ sowie einer Erhöhung der Zahl der \mathbf{k} -Werte einhergehen. Für die hier folgende qualitative Diskussion der CPA-Zustandsdichte von $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Se}$ reicht eine relativ grobe Auflösung. Wir wählen hierfür $dE = 0.08$ eV, $\delta = 0.02$ eV, eine Konvergenzgenauigkeit $\Delta_\Sigma = 0.005$ eV und eine Anzahl von $\#\mathbf{k} \approx 11000$ Werten in der irreduziblen BZ.

Superzellen-Methode

Bei der Superzellen-Methode gibt es zwei verschiedene Modellparameter, nämlich zum einen die Abmessungen der Superzelle, und zum anderen die Anzahl der unterschiedlichen Mikrozustände, welche zum endlichen Ensemble beitragen. Um die Freiheitsgrade der Unordnung nicht künstlich zu beschränken, werden wir bei allen Rechnungen für Volumen-Mischkristalle in der vorliegenden Arbeit eine würfelförmige Superzelle benutzen, so dass die Abmessungen eindeutig durch die Zahl der Gitterplätze festgelegt sind. Da sowohl für die Zahl der Realisierungen als auch für die Zahl der Gitterplätze der Buchstabe N in der Literatur gebräuchlich ist, werden wir die Zahl der Gitterplätze von nun an durch einen Index unterscheiden und mit $N_{\mathbf{R}}$ bezeichnen. Bei einer würfelförmigen Superzelle mit Kantenlänge A und periodischen Randbedingungen gilt bei unterliegender fcc-Struktur

$$N_{\mathbf{R}} = \frac{[(2A/a) + 1]^3}{2}, \quad (7.48)$$

wobei a wieder die konventionelle Gitterkonstante des fcc-Gitters ist.

Sowohl die Zahl der Realisierungen N als auch die über $N_{\mathbf{R}}$ festgelegte Zellengröße müssen je nach Zweck sorgfältig gewählt werden. Da wir gewissermaßen auf kleinen Längenskalen die lokal unterschiedliche Konfiguration eines „echten“ Mischkristalls mit Substitutionsunordnung dadurch annähern, dass wir ein endliches Raumgebiet simulieren und dafür unterschiedliche Konfigurationen zulassen, könnte man versucht sein, $N_{\mathbf{R}}$ möglichst klein und N dafür recht groß zu wählen. Die Diagonalisierungszeit von Matrizen steigt zudem bei den meisten numerischen Verfahren (z. B. dem in den ARPACK-Bibliotheken benutzten Lanczos-Algorithmus) ungefähr mit der dritten Potenz der Matrixdimension, welche bei uns proportional zu $N_{\mathbf{R}}$ ist, während die Gesamt-Rechenzeit natürlich direkt proportional zur Zahl der Wiederholungen N ist.

Allerdings handelt man sich durch zu kleine Zellen sogenannte „Finite-Size-Effekte“ ein, d. h. Artefakte, die auf der künstlichen Begrenzung des Raumgebietes beruhen. So

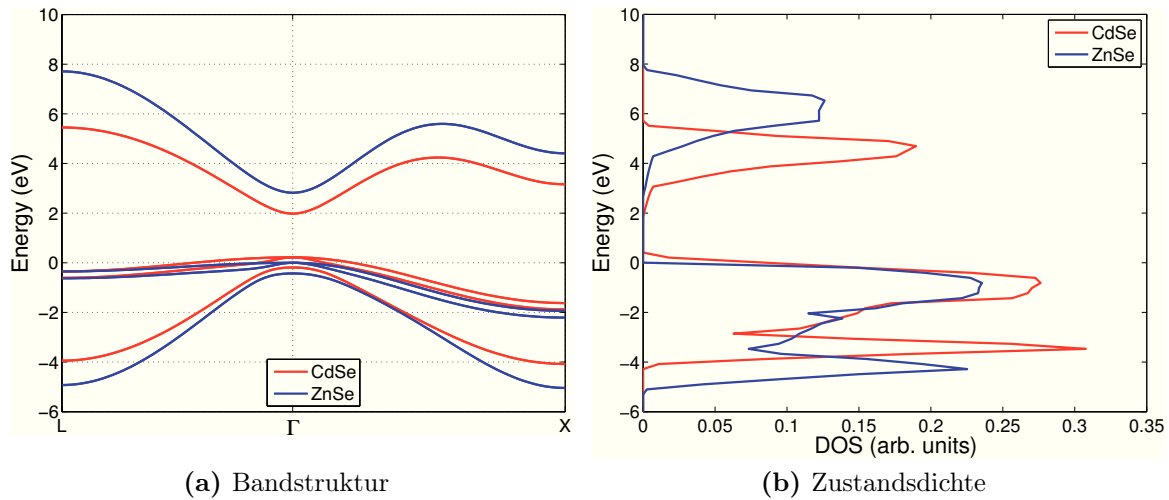
lassen sich z. B. bei einer zu geringen Zahl an Gitterplätzen in der Superzelle auch bei niedrigem N und niedriger Konzentration x in A_xB_{1-x} Konfigurationen erzeugen, bei denen sich zusammenhängende Gebiete („Cluster“) aus reinem A-Material bilden. Bei zunehmendem $N_{\mathbf{R}}$ werden solche Cluster für eine wirklich unkorrelierte Besetzung der Gitterplätze für kleine x rasch sehr unwahrscheinlich. Wir werden den Einfluss der Finite-Size-Effekte später auch quantitativ erfassen. Für die qualitative Diskussion der $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Se}$ -Zustandsdichte werden wir uns hier zunächst mit der Wahl $N_{\mathbf{R}} = 2048$ (entsprechend einer Kantenlänge von $7.5a$) und $N = 20$ begnügen. Dies erlaubt bereits eine auch bei erneuter Berechnung reproduzierbare Zustandsdichte; allerdings ist hierfür der Rechenaufwand bereits recht hoch, da für jede Konfiguration die $8N_{\mathbf{R}} = 16384$ Eigenwerte der zugehörigen $8N \times 8N$ -TB-Matrix bestimmt werden müssen. Dies kann bei Vorhandensein entsprechender Ressourcen natürlich parallelisiert erfolgen, z. B. über Benutzung der PARPACK-Bibliotheken. Um die Zustandsdichte zunächst von denjenigen Finite-Size-Effekten zu bereinigen, die lediglich von der Diskretisierung des eigentlich quasi-kontinuierlichen Eigenwertspektrums herrühren, wählen wir eine recht grobe Energieauflösung von $dE \approx 0.2$ eV.

Ein weiterer Finite-Size-Effekt, der nicht verschwiegen werden sollte, ist die Tatsache, dass die Gesamtkonzentration x in einem endlichen Gebiet mit $N_{\mathbf{R}}$ Gitterplätzen natürlich nur exakt eingestellt werden kann, wenn $N_{\mathbf{R}}/x \in \mathbb{N}$ gilt. Da wir in der vorliegenden Arbeit immer Schritte von $\Delta x = 0.1$ wählen wollen, ist diese Bedingung streng genommen nicht für alle $N_{\mathbf{R}}$ erfüllt. Bei einer ausreichenden Anzahl an Gitterplätzen wird der hierdurch gemachte Fehler allerdings rasch sehr klein, und kann im Prinzip als eine schwach ausgeprägte Konzentrationsunordnung angesehen werden.

Ein davon weitgehend unabhängiges numerisches Problem ist, dass das eigentliche Diagonalisieren der TB-Matrix im ungeordneten Fall problematisch sein kann. Dies ist leicht verständlich, wenn man beachtet, dass die zugrundeliegenden Verfahren umso stabiler sind, je größer die Differenzen zwischen den gesuchten Eigenwerten sind; ein „dichtes“⁷ Eigenwertspektrum bereitet oft Probleme. Da alle Eigenwerte in einem reinen kubischen System zusätzlich zur zweifachen Kramers-Entartung zunächst 48-fach entartet sind, wird bei einer kleinen Störung der Translationsinvarianz, also für kleine Konzentrationen x oder $1 - x$ in A_xB_{1-x} , die Entartung zunächst nur in einem sehr geringen Maße aufgehoben. Dies kann sogar dazu führen, dass die TB-Matrizen so schlecht konditioniert sind, dass fehlerhafte oder nicht auskonvergierte Eigenwerte von der benutzten Diagonalisierungsroutine ausgegeben werden, welche z. B. nicht die grundlegende zweifache Spin-Entartung aufweisen.

Eine besonders kritische Prüfung, ob die erhaltenen Eigenlösungen wirklich die TB-Matrix diagonalisieren, sowie eine Überprüfung der Reproduktion der bekannten Grenzfälle $x \rightarrow 0$ und $x \rightarrow 1$ ist somit erforderlich und wurde auch bei allen im Rahmen der Superzellen-Methode erhaltenen Resultate für Mischsysteme sorgfältig

⁷Dies ist nicht auf die mathematische Wortbedeutung bezogen, sondern soll nur bezeichnen, dass die Eigenwerte vergleichsweise nah beieinander liegen

**Abbildung 7.6.:**

Vergleich der elektronischen Struktur von reinem CdSe (rot) und reinem ZnSe (blau), berechnet mit dem EBOM. (a) Bandstruktur. (b) Zustandsdichte. Als gemeinsamer Nullpunkt der Energieskala wurde die Valenzbandoberkante von ZnSe gewählt.

durchgeführt.

7.7.2. Vergleich der VCA-, CPA- und Superezellen-Resultate

In Abb. 7.6a ist zunächst die mit dem EBOM berechnete Bandstruktur und in Abb. 7.6b die entsprechende Zustandsdichte $g(E)$ (im Bild DOS, von engl. „density of states“) von reinem kubischen CdSe und ZnSe abgebildet. Die verwendeten Materialparameter finden sich wieder in Anhang B. Bis auf die unterschiedlichen Energien an den kritischen Punkten der BZ und die unterschiedliche Krümmung sind sich die Bandstrukturen von CdSe und ZnSe untereinander offensichtlich sehr ähnlich. Qualitativ ähnelt die Bandstruktur dieser II-VI-Verbindungshalbleiter der in Abschnitt 4.4 diskutierten Bandstruktur von GaN. Ein deutlich sichtbarer Unterschied ist allerdings, dass die im Vergleich zu GaN um eine Größenordnung größere Spin-Bahn-WW ($\Delta_{\text{so}} \approx 0.4 \text{ eV}$) dafür sorgt, dass sowohl die Aufhebung der Entartung der hh- und lh-Valenzbänder als auch die Spin-Bahn-Aufspaltung der hh- und lh-Bänder vom Split-Off-VB bei Γ deutlich erkennbar sind.

Die Zustandsdichten wurden so normiert, dass das Integral über alle Bänder Eins ergibt; diese Normierung werden wir in der vorliegenden Arbeit beibehalten. Auch die Zustandsdichten von CdSe und ZnSe sind sich untereinander qualitativ ähnlich, und weisen eine charakteristische Struktur auf; durch die unterschiedliche energetische Lage der Bänder sind sie allerdings gegeneinander verschoben. Zudem spiegeln sich die unterschiedlichen effektiven Massen/Luttinger-Parameter in den Krümmungen und

dadurch auch in der Zustandsdichte wieder; durch die leicht flacheren Bandverläufe bei CdSe sind die Maxima der Zustandsdichte von CdSe im Vergleich zum ZnSe stärker ausgeprägt.

Die aus den verschiedenen Modellen resultierenden (Quasi-)Bandstrukturen und Zustandsdichten von $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Se}$ finden sich in Abb. 7.7. Auf der linken Seite befindet sich in 7.7a und 7.7c jeweils die (Quasi-)Bandstruktur. Da wir aus dem Eigenwertspektrum aus den Superzellen-Rechnungen aufgrund des hohen Aufwands keine approximative Bandstruktur konstruieren, zeigen wir hier stattdessen in 7.7e das aus den $N = 20$ verschiedenen Realisierungen gewonnene komplette Eigenwertspektrum. Auf der rechten Seite (Abb. 7.7b,d,f) befinden sich die entsprechenden Zustandsdichten. Zusätzlich zeigt Abb. 7.8 einen direkten Vergleich der VCA-, CPA-, und Superzellen-Zustandsdichte in einem Bild. Wir wollen nun die wesentlichen Eigenschaften, Unterschiede und Gemeinsamkeiten aufzählen:

1. **VCA:**

Im Falle der VCA ergibt sich die resultierende Bandstruktur und Zustandsdichte in guter Näherung einfach als lineare Interpolation der in Abb. 7.6 gezeigten Bandstrukturen und Zustandsdichten von reinem CdSe und ZnSe. Der qualitative Verlauf sowohl der VCA-Bandstruktur als auch der VCA-Zustandsdichte entspricht dem im reinen CdSe- oder ZnSe-Material, mit dem Unterschied, dass die energetischen Positionen der Schwerpunkte $E_n^0 = \int dE g_n(E)E$ der VCA-Bänder sich als arithmetisches Mittel der Schwerpunkte der Ausgangsmaterialien ergeben.

2. **CPA:**

Im Gegensatz zur VCA liefert die CPA Resultate, die weit über ein simples Interpolationsschema hinausgehen. Die Quasiteilchen-Bandstruktur ist teilweise deutlich verbreitert; dies ist ein Resultat der Unordnung, welche sich in einem endlichen Imaginärteil $\text{Im } \Sigma(E)$ der Selbstenergie und damit gemäß den Gln. (7.30) und (7.31) in einer verbreiteten Spektraldichte und endlichen Lebensdauer der Quasiteilchen mit der entsprechenden Energie widerspiegelt. Offensichtlich ist die Verbreiterung an der Oberkante der hh/lh-Valenzbänder am geringsten ausgeprägt; wird der künstliche Imaginärteil weiter reduziert und die Energieauflösung erhöht, zeigt sich, dass die VB-Oberkante in der CPA im Rahmen der Rechengenauigkeit annähernd δ -förmig zu sein scheint. Auch die LB-Unterkante zeigt eine nur schwach ausgeprägte Verbreiterung. Dies bestätigt Vermutungen aus älteren CPA-Rechnungen für ähnliche II-VI-Mischsysteme mit kationischer Substitutionsunordnung (vergl. z. B. [HEV83]), welche aber noch nicht die notwendige Rechnerkapazität zur Verfügung hatten, um dies mit letzter Sicherheit zu konstatieren.

Die Substitutionsunordnung bei den Kationen des Materials spiegelt sich besonders deutlich im Leitungsband wieder; es ist eine deutliche Aufspaltung in zwei

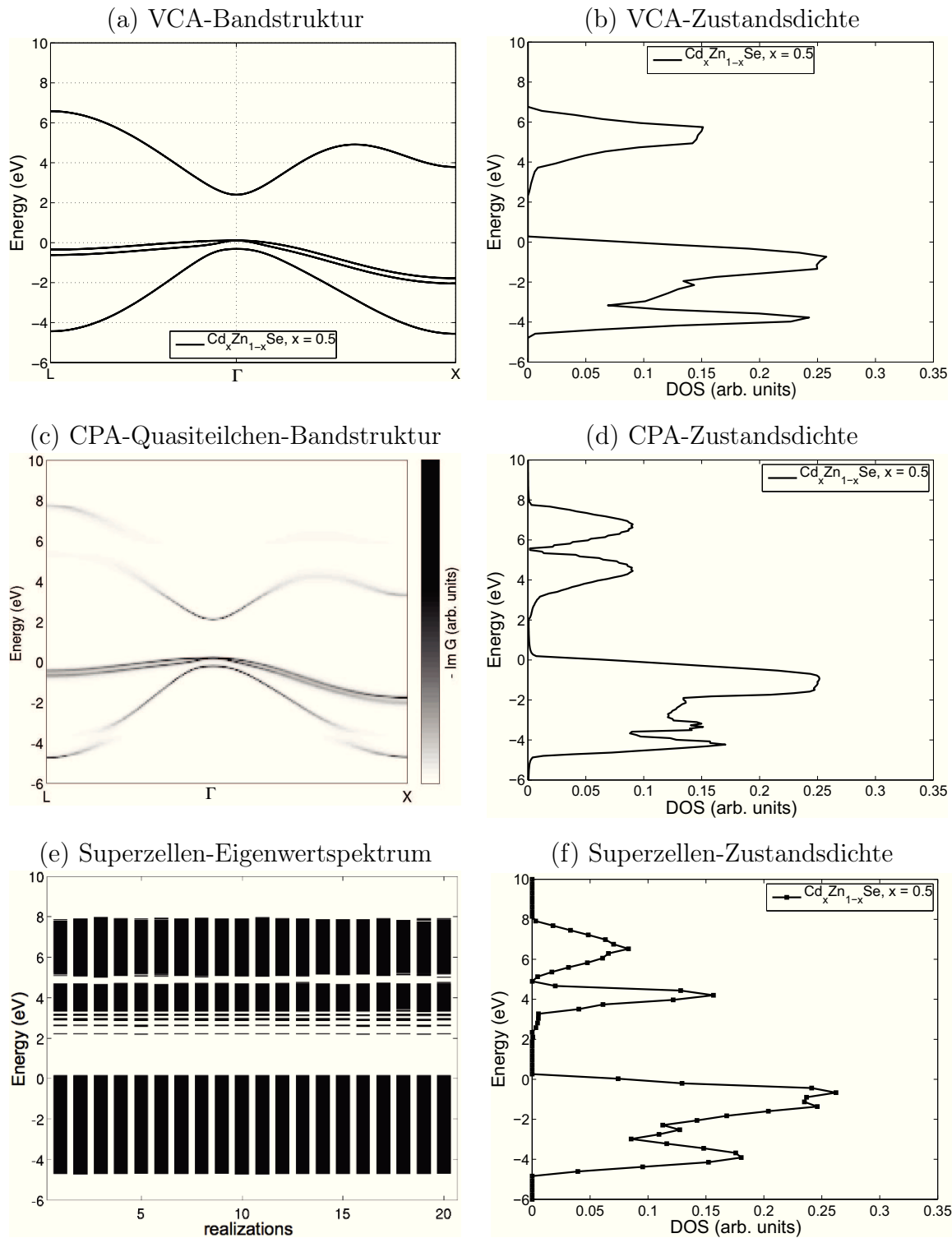


Abbildung 7.7.:

Vergleich der elektronischen Struktur von $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Se}$ -Volumenkristallen aus dem EBOM. (a) + (b): VCA + EBOM. (c) + (d): CPA + EBOM. (e) + (f): Superzellen-Methode + EBOM. Weitere Details und die jeweiligen Modellparameter finden sich im Text.

Unterbänder⁸ zu sehen, von denen gemäß Gl. (7.33) eines dem CdSe und eines dem ZnSe zugeordnet werden kann. Die Zustandsdichte sinkt zwischen diesen beiden Bändern auf Null. Das spektrale Gewicht der beiden Unterbänder sollte durch das Konzentrationsverhältnis $x/(1-x)$ gegeben sein, und ergibt sich in unserem Falle von $x = 0.5$ auch numerisch folgerichtig genau zu Eins.

3. Superzellen-Methode:

Bei der die Unordnung exakt abbildenden Superzellen-Methode ergibt sich wie schon bei der CPA eine Zustandsdichte, die in ihrer Struktur komplizierter ist, als die Zustandsdichte der beiden Ausgangsmaterialien. Auch hier zeigt sich die Aufspaltung des Leitungsbandes in zwei Unterbänder; die Auszählung des entsprechenden spektralen Gewichtes ergibt wieder ein Verhältnis von exakt $0.5/0.5 = 1$. Im Gegensatz zur CPA lassen sich die Zustandsdichten dieser Unterbänder allerdings auch anhand ihrer Form unterscheiden. Wir werden darauf im nächsten Punkt eingehen.

Wenn wir die in Abb. 7.7e gemeinsam aufgetragenen Eigenwerte aus allen 20 Realisierungen vergleichen, so wird die auf der Endlichkeit der Superzelle beruhende künstliche Diskretisierung deutlich: Neben der deutlich ausgeprägten Bandlücke des Mischkristalls zwischen ca. 0 und 2 eV und der Quasi-Bandlücke bei ca. 4.8 eV zeigen sich weitere Lücken im Spektrum, zum Beispiel zwischen dem ersten und dem zweiten Eigenwert der LB-Unterkante. Diese Aufspaltung von ca. 0.4 eV Breite nimmt mit der Größe der Superzelle ab und ist somit klar als Finite-Size-Effekt identifizierbar, genau wie die ebenfalls sichtbaren Aufspaltungen zwischen den (vielfach entarteten) nächsthöheren Zuständen. Weite Bereiche des übrigen Spektrums sind dagegen energetisch so dicht, dass eine Unterscheidung der Niveaus in der hier gezeigten Abbildung nicht mehr möglich ist.

Die in der CPA vorhergesagte geringe Unordnung in den Energien der LB-Unterkante und VB-Oberkante finden wir auch in den Resultaten aus den Superzellen-Rechnungen wieder: Die Streuung der entsprechenden Werte für die einzelnen Realisierungen scheint recht gering. Wir werden dies allerdings bei der systematischen Berechnung der konzentrationsabhängigen Ein-Teilchen-Bandlücke dieses Systems noch genauer und mit Hilfe einer geeigneteren graphischen Darstellung untersuchen.

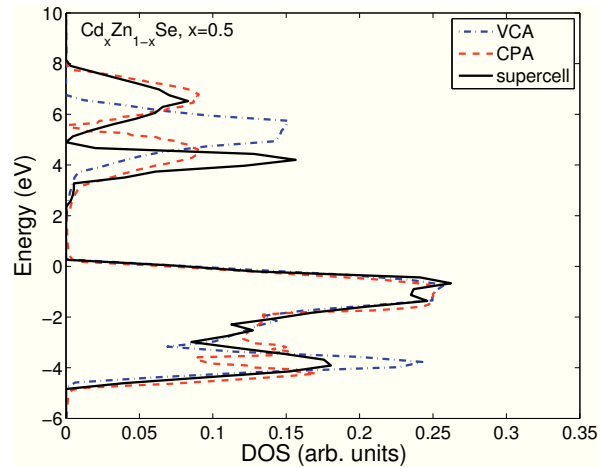
4. Direkter Vergleich der Zustandsdichten:

Betrachten wir Abb. 7.8, so wird besonders deutlich, dass die Valenzband-Zustandsdichte in allen drei Modellen recht gut übereinstimmt. Dies ist eine Konsequenz des gemeinsamen Anions in $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$, da die entsprechenden Valenzband-Zustände hauptsächlich von atomaren Se-*p*-Orbitalen herrühren [SC05].

⁸Wir wählen hier bewusst nicht die Bezeichnung *Subbänder*, da man damit üblicherweise Bänder in niederdimensionalen Strukturen bezeichnet, vergl. Abschnitt 2.2.

Abbildung 7.8.:

Direkter Vergleich der Zustandsdichte von $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Se}$ -Volumenkristallen mit der VCA (blau), CPA (rot) und der Superzellen-Methode (schwarz).



Wie bereits erwähnt, kann eine Aufspaltung des Leitungsbandes in einen vom CdSe und einen vom ZnSe herrührenden Anteil nur von der CPA- und der Superzellen-Methode reproduziert werden; im direkten Vergleich ist allerdings besonders auffällig, dass sich sowohl die Lage der Quasi-Bandlücke, als auch die Bandbreite und der Maximalwert in diesen Modellen unterscheiden. Dies ist ein direktes Resultat der Verwendung der VCA für die nicht-gitterplatz-diagonale Hopping-ME. Die CPA behandelt somit im Gegensatz zur Superzellen-Methode die Unordnung in diesen Elementen nur auf dem Niveau einer Molekularfeld-Näherung. Die Nicht-Diagonalelemente bestimmen allerdings in TB-Modellen die Bandbreite (vergl. [Czy07, Kapitel 4.4]), so dass die Verwendung gemeinsamer VCA-ME in der CPA-Greenfunktion die künstlich symmetrische Form der Zustandsdichte der beiden Unterbänder zur Folge hat.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass die VCA weder quantitativ noch qualitativ in der Lage ist, den Einfluss der Substitutionsunordnung auf die elektronischen Eigenschaften des $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Se}$ -Mischkristalls zu beschreiben; dies gilt insbesondere für die Form des Leitungsbandes. Die CPA und die Superzellen-Methode liefern qualitativ recht gut übereinstimmende Aussagen über die Zustandsdichte des Mischsystems, allerdings sorgt die Beschränkung auf gitterplatz-diagonale Unordnung in der CPA für eine artifizielle (Quasi-)Symmetrie in der Leitungsband-Zustandsdichte. Die Superzellen-Methode kann, wenngleich unter enormem Rechenaufwand, auch Effekte abbilden, welche nachweislich aus der Unordnung der Nicht-Diagonalelemente herrühren. Allerdings spiegelt sich die endliche Zahl der Gitterplätze in der Superzelle in zusätzlichen Lücken im Spektrum wieder. Um diese Lücken zu verringern, kann man natürlich die Zahl der Gitterplätze erhöhen; für das hier vorliegende Materialsystem ergibt sich bei Extrapolation des Ressourcenverbrauchs allerdings, dass die Reduzierung des mittleren energetischen Abstands zwischen dem ersten und dem zweiten LB-Eigenwert auf 0,1 eV Arbeitsspeicher von der Größenordnung Terabyte pro Konfiguration belegen würde,

selbst bei Beschränkung der Diagonalisierung auf wenige Zustände um die Bandlücke herum.

Freilich lässt sich die Dichte des Spektrums bei geringerem Rechenaufwand erhöhen, wenn, wie in Abschnitt 7.6 für reine Systeme angedeutet, die Superzelle nur entlang bestimmter Raumrichtungen vergrößert wird. So benutzen Boykin *et al.* in [BKKK07] eine $40a \times 2a \times 2a$ -Superzelle, um eine mittlere effektive Masse von $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ entlang $\Gamma \rightarrow X$ zu bestimmen. Abgesehen davon, dass dadurch natürlich die Unordnung entlang zweier Raumrichtungen eingeschränkt wird, werden wir noch sehen, dass man sich durch eine solch niedrige Zahl an Gitterplätzen Finite-Size-Effekte anderer Natur einhandeln kann.

8. Bestimmung der Bandlücke von A_xB_{1-x} -Volumenkristallen am Beispiel $Cd_xZn_{1-x}Se$

In diesem Kapitel wollen wir die Konzentrationsabhängigkeit der Bandlücke $E_g(x)$ von A_xB_{1-x} -Volumenkristallen berechnen und mit verschiedenen experimentellen Ergebnissen vergleichen. Wir wählen dazu als Beispielsystem $Cd_xZn_{1-x}Se$, nicht zuletzt deswegen, weil für dieses System experimentelle Resultate aus dem Institut für Festkörperphysik, Abteilung Halbleiterepitaxie (AG Hommel) der Universität Bremen, also „aus eigenem Hause“ verfügbar sind. Zudem werden wir in einem nachfolgenden eigenen Kapitel Quantenpunkte aus dem selben Materialsystem systematisch untersuchen und ebenfalls mit experimentellen Resultaten vergleichen.

Wir erwähnten bereits in Abschnitt 7.1, dass experimentell bestimmte Bowling-Parameter üblicherweise eine breite Streuung aufweisen; im Falle von $Cd_xZn_{1-x}Se$ lassen sich Werte zwischen $b = 0$ und $b = 1.26$ eV finden [Amm01, VLC06, TOA09a, GMM⁺95]. Von experimenteller Seite her gesehen ist diese Diskrepanz u. a. dadurch erklärbar, dass die thermodynamisch stabile Konfiguration von purem CdSe die Wurtzit-Struktur besitzt, während pures ZnSe in der kubischen Zinkblende-Struktur kristallisiert. Die Herstellung von homogen gemischten $Cd_xZn_{1-x}Se$ -Proben ist somit sehr schwer, da oftmals lokal entmischte Bereiche auftreten können, obwohl CdSe und ZnSe keine *Mischbarkeitslücke* (vergl. z. B. [KH07, Kapitel 7]) aufweisen [VRR94], d. h. sie können prinzipiell über den gesamten Konzentrationsbereich gemischt werden. Die Schwierigkeit, kubisches CdSe in guter kristalliner Qualität herzustellen, hat auch einen direkten Einfluss auf die theoretische Modellierung, da die experimentelle Bestimmung notwendiger Materialparameter sehr schwierig ist, und oftmals experimentellen Randbedingungen unterliegt, wie beispielsweise dem verwendeten Substrat beim epitaktischen Wachstum [Ada04].

Wir wollen zunächst allerdings systematisch untersuchen, welches der im letzten Kapitel vorgestellten Modelle (VCA, CPA, Superzellen-Methode) überhaupt am besten geeignet ist, um die Bandlücke dieses Mischsystems unter der Annahme substituierteller Unordnung im TB-Modell zu berechnen, und wie die entsprechenden Modellparameter dann zu wählen sind, um Artefakte der Modellierung möglichst zu vermeiden. Obwohl wir uns auf die Präsentation der Resultate für $Cd_xZn_{1-x}Se$ beschränken, sind die dabei gewonnenen Erkenntnisse im Prinzip auch auf andere binäre Mischsysteme

me aus Verbindungshalbleitern übertragbar. Eine vergleichbare ausführliche Studie im Rahmen einer TB-Modellierung ist dem Autor der vorliegenden Arbeit nicht bekannt, sei es für $Cd_xZn_{1-x}Se$ oder vergleichbare Systeme. Für $Cd_xZn_{1-x}Se$ selber existiert eine Arbeit von Tit *et al.* aus dem Jahr 2009, die den Anspruch hat, das Bowing der Bandlücke mit Hilfe einer Kombination von Supercellen-Modellierungen und einem mikroskopischen sp^3s^* -ETBM zu berechnen. Bei genauerer Betrachtung stellt sich aber heraus, dass eine Überstruktur realisiert worden ist, d. h. es wurde weder echte Konfigurations- noch Konzentrationsunordnung betrachtet. Zudem enthält diese Studie offensichtliche handwerkliche Fehler, da z. B. ein ausgeprägtes nichtlineares Verhalten ihrer theoretisch ermittelten Bandlücke durch eine lineare Regression beschrieben wird, woraus die Autoren den zweifelhaften Schluss ziehen, dass das Bowing für $Cd_xZn_{1-x}Se$ zu vernachlässigen sei. Wir werden sehen, dass dies im klaren Widerspruch zu unseren Resultaten steht.

Wir werden in Abschnitt 8.1 zunächst einige wenige Worte über das Materialsystem verlieren; Abschnitt 8.2 befasst sich dann ausführlich mit dem Einfluss von Finite-Size-Effekten auf die mit Hilfe der Supercellen-Methode berechnete Bandlücke von $Cd_xZn_{1-x}Se$ und vergleicht dann die Resultate dieser Methode mit denen aus der VCA und der CPA. In Abschnitt 8.3 liefern wir einen ausführlichen Vergleich der Resultate der Modellierung auf endlichen Supercellen mit experimentell bestimmten Daten für die Bandlücke von $Cd_xZn_{1-x}Se$. Wir schließen dann dieses Kapitel in Abschnitt 8.4 mit einer kurzen Zusammenfassung und sprechen eine Empfehlung für den Wert des Bowing-Parameters b für das $Cd_xZn_{1-x}Se$ -Volumenmaterial aus.

8.1. Materialsystem

II-VI-Halbleitersysteme mit einer vergleichsweise großen Bandlücke wie CdSe und ZnSe sind ein technologisch vielversprechendes Material, nicht nur wenn es speziell um die Anwendung niederdimensionaler Strukturen wie selbstorganisiert gewachsener CdSe/ZnSe-QP [GMR⁺02, LKS⁺06] oder die im nächsten Abschnitt noch näher betrachteten CdSe-, ZnSe- und $Cd_xZn_{1-x}Se$ -NK geht.

Auch das gemischte $Cd_xZn_{1-x}Se$ -Volumenmaterial ist von technologischem Interesse, da es beispielsweise als Quantenfilm-Material in ZnSe-Laserdioden auf InP-Substrat benutzt werden kann, um die kompressive Verspannung zu reduzieren. Bei $x \approx 0.5$ passt die Gitterkonstante von $Cd_xZn_{1-x}Se$ zudem zu der von InP als Substrat [VLC06], so dass ein Quantenfilm aus dem legierten Material ohne den Einfluss von Verspannungseffekten zur Lichtemission genutzt werden kann. Das zusätzliche Einbringen von Mg ergibt legierte $Cd_xZn_yMg_{1-x-y}Se$ -Schichten, die in Kombination mit $Cd_xZn_{1-x}Se$ als aktivem Material eine Lichtemission über dem gesamten sichtbaren Spektralbereich erlauben [TCZ⁺96, TLG⁺00].

8.2. Theoretische Resultate

Von den drei vorgestellten Methoden ist die sehr simple VCA die einzige, die praktisch ohne zusätzliche Modellierungsparameter auskommt – mit dem Nachteil, dass sie ohne die triviale Anpassung über einen freien Parameter b immer einen exakt linearen Verlauf der Bandlücke über der Konzentration als Ergebnis liefert. Die Resultate der CPA hängen von der Diskretisierung der Energieachse und der BZ ab, sowie von der Rechengenauigkeit bei der Bestimmung der Selbstenergie über die selbstkonsistente Lösung der CPA-Gleichungen. Mit den aktuell verfügbaren Rechnerkapazitäten kann der Einfluss dieser Modellparameter allerdings nahezu eliminiert werden, und die CPA-Bandlücke des Mischsystems kann selbst auf handelsüblichen Computern mit ausreichendem Arbeitsspeicher mit großer Genauigkeit bestimmt werden.

Bei der Superzellen-Methode ist dies noch nicht der Fall. Obwohl die Bestimmung der Bandlücke aus der Menge der Eigenwerte für ein endliches Ensemble im Prinzip nur die explizite Berechnung von jeweils zwei Energien pro Konfiguration erfordert, um die LB-Unterkante und VB-Oberkante zu bestimmen, ist der Rechenaufwand selbst bei einer parallelisierten Diagonalisierung der TB-Matrizen immer noch recht hoch. Wir wollen uns deswegen zunächst damit beschäftigen, wie die Anzahl der Gitterplätze $N_{\mathbf{R}}$ und die Zahl der Realisierungen pro Konfiguration N gewählt werden müssen, um Finite-Size-Effekte möglichst zu vermeiden.

Alle Energien sollen von nun an mit einer maximalen Genauigkeit von 0.01 eV angegeben werden. Dies entspricht der Genauigkeit der meisten der verwendeten und im Anhang B angegebenen Materialparameter. Aufgrund der Tatsache, dass diese selbst in der Literatur oftmals noch recht umstritten sind, wird die wirkliche Unsicherheit größer sein, und es ist im Prinzip nicht möglich, einen alle Einflüsse abdeckenden Fehlerbereich anzugeben; unsere Wahl ist so gesehen sicherlich noch recht optimistisch.

Bevor wir auf die Größenabhängigkeit zu sprechen kommen, muss zunächst geklärt werden, was wir unter der Bandlücke des Mischsystems verstehen. Eine reale makroskopische Mischkristall-Probe stellt natürlich streng betrachtet nur eine einzige Realisierung dar; teilen wir diese jedoch in einzelne kleine Raumbereiche auf, so werden sich diese hinsichtlich ihrer Konfiguration auf einer mikroskopischen Skala unterscheiden. Dies versuchen wir durch ein endliches Ensemble von endlichen Superzellen abzubilden, wobei jede Realisierung ein mehr oder weniger unterschiedliches Eigenwertspektrum liefert und so beispielsweise zur Verbreiterung der LB-Unterkante und VB-Oberkante beiträgt. Die **Bandlücke des Ensembles** $E_g(x)$ ergibt sich dann als der Bereich, in dem keine Zustände mehr vorkommen. Bezeichnen wir die entsprechende niedrigste/höchste LB/VB-Energie der i -ten Realisierung mit $E_{c/v}^i$, so ergibt sich demnach

$$E_g(x) = \min \{ E_c^i(x) \} - \max \{ E_v^i(x) \}. \quad (8.1)$$

Dieser Wert fällt wegen der Streuung der einzelnen Energien i. Allg. **nicht** mit dem

Mittelwert

$$E_g^{\text{av}}(x) = \frac{1}{N} \sum_i E_g^i(x) = \frac{1}{N} \sum_i [E_c^i(x) - E_v^i(x)] \quad (8.2)$$

der „Bandlücken“ $E_g^i(x)$ für eine feste Konfiguration zusammen. Des Weiteren gilt streng genommen

$$E_g(x) \neq \min \{E_g^i(x)\}, \quad (8.3)$$

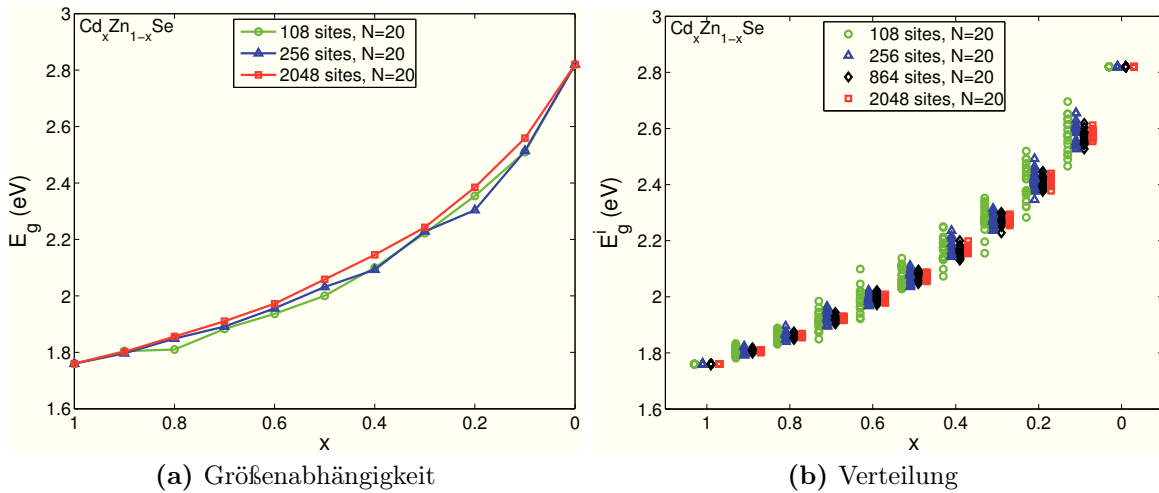
da die energetisch niedrigsten LB- bzw. höchsten VB-Zustände bei der obigen Definition der Bandlücke auch von unterschiedlichen Realisierungen herrühren können. Im selben Sinne wird in der CPA die Bandlücke aus der Zustandsdichte bestimmt (vergl. [MMM⁺82]); die CPA-Bandlücke ergibt sich als der Bereich, in dem die Zustandsdichte für $z \rightarrow E^+$ verschwindet.

8.2.1. Wahl der Superzellen-Größe und der Anzahl der Konfigurationen

Um den Einfluss der Größe der Superzelle auf die Berechnung der Bandlücke zu verifizieren, halten wir die Zahl der Realisierungen zunächst fest. Die Resultate für $N = 20$ und verschiedene $N_{\mathbf{R}} = \{108, 256, 864, 2048\}$, entsprechend jeweils einer würfelförmigen Superzelle mit Kantenlänge $A = \{3a, 4a, 6a, 8a\}$, finden sich in Abb. 8.1. Die Rechnung erfolgt für jeweils 11 verschiedene, um $\Delta x = 0.1$ auseinander liegende Konzentrationen. Da wir zunächst nur an der Darstellung der Größenabhängigkeit interessiert sind, vernachlässigen wir in diesen Rechnungen zunächst den Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung, was den Rechenaufwand erheblich reduziert.

Wir betrachten zunächst die Größenabhängigkeit von $E_g(x)$, welche in Abb. 8.1a dargestellt ist. Man kann deutlich erkennen, dass der Verlauf der Bandlücke mit größer werdenden Superzellen gegen einen bestimmten Kurvenverlauf konvergiert; bei einer zu geringen Anzahl an Gitterplätzen wird die Bandlücke des Ensembles i. Allg. unterschätzt. Zudem ist der Verlauf von $E_g(x)$ bei kleineren Zellen noch recht unregelmäßig.

Abbildung 8.1b zeigt die Streuung der Bandlücken E_g^i für die einzelnen Konfigurationen. Man erkennt deutlich, dass bei kleinen Zellen auch bei der relativ niedrigen Zahl von $N = 20$ die Streuung der Resultate sehr hoch ist. Für den reinen Grenzfall $x = 0$ und $x = 1$ verschwinden die Streuungen natürlich, da alle Mikrozustände äquivalent sind. Je größer die Zelle gewählt wird, desto weniger weichen die einzelnen Werte von E_g^i voneinander ab. Die Streuung ist insgesamt umso ausgeprägter, je niedriger die Konzentration x des Materials mit der kleineren Bandlücke (hier CdSe) ist. Wir haben eine wesentliche Ursache dieses Effektes bereits in Abschnitt 7.7.1 angesprochen: In zu kleinen Superzellen treten mit höherer Wahrscheinlichkeit Konfigurationen auf, in welche auch bei kleiner Cd-Konzentration größere zusammenhängende Cluster aus CdSe vorkommen. Diese tragen dann Zustände zur Zustandsdichte bei, die nahe der

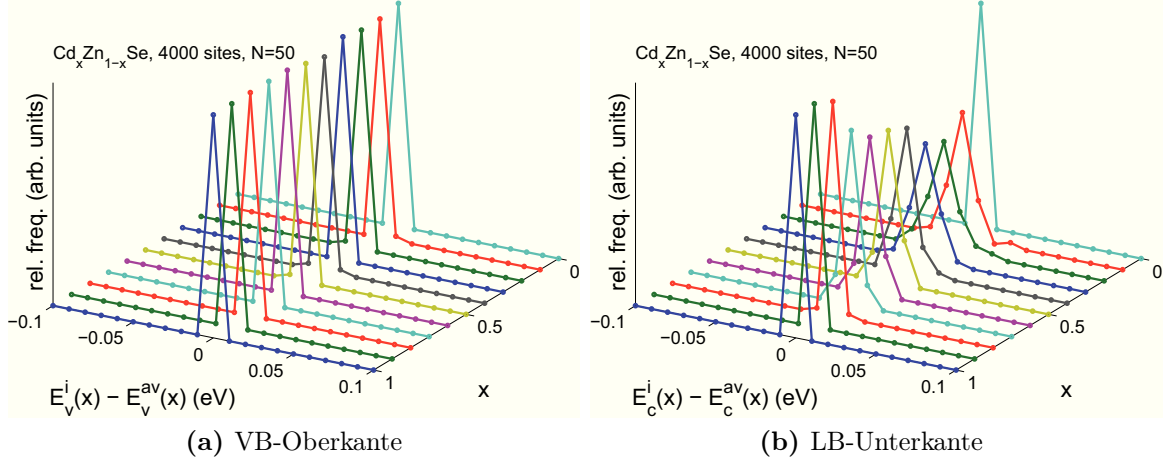
**Abbildung 8.1.:**

(a) Abhängigkeit der Bandlücke $E_g(x)$ von $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ von der Zahl der Gitterplätze (engl. „sites“) $N_{\mathbf{R}}$ für $N = 20$ Realisierungen und 11 verschiedene Konzentrationen. (b) Verteilung der Bandlücken E_g^i der einzelnen Realisierungen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde in (a) die Größe $N_{\mathbf{R}} = 864$ aus der Darstellung genommen. Des Weiteren wurden die Werte in (b) zu festen Konzentration x , aber unterschiedlichen $N_{\mathbf{R}}$, jeweils leicht gespreizt.

Bandkante des reinen CdSe-Volumenmaterials liegen. Eine Erhöhung der Zahl der Realisierungen N kann diesen Effekt nicht kompensieren, da gerade die Konfigurationen mit den Clustern aus Material kleinerer Bandlücke die energetische Lage der Bandkante festlegen. Bei einer hinreichend großen Superzelle wird das Auftreten solcher CdSe-Cluster bei geringen Cd-Konzentrationen in einem endlichen Ensemble schnell sehr unwahrscheinlich.

Ein weiterer Effekt, der für eine kleinere Bandlücke bei zu kleinen Superzellen sorgen kann, ist die Konzentrationsunordnung. Kleine Fluktuationen des „wahren“ A/B-Stoffmengenverhältnisses des i -ten Mikrozustandes um die über die Besetzungswahrscheinlichkeit x festgelegte Konzentration sorgen nach unserer Definition (8.1) der Bandlücke des Ensembles für eine Verschiebung zu kleineren Werten. Diese Fluktuationen sind natürlich umso stärker ausgeprägt, desto weniger Gitterplätze zufällig besetzt werden.

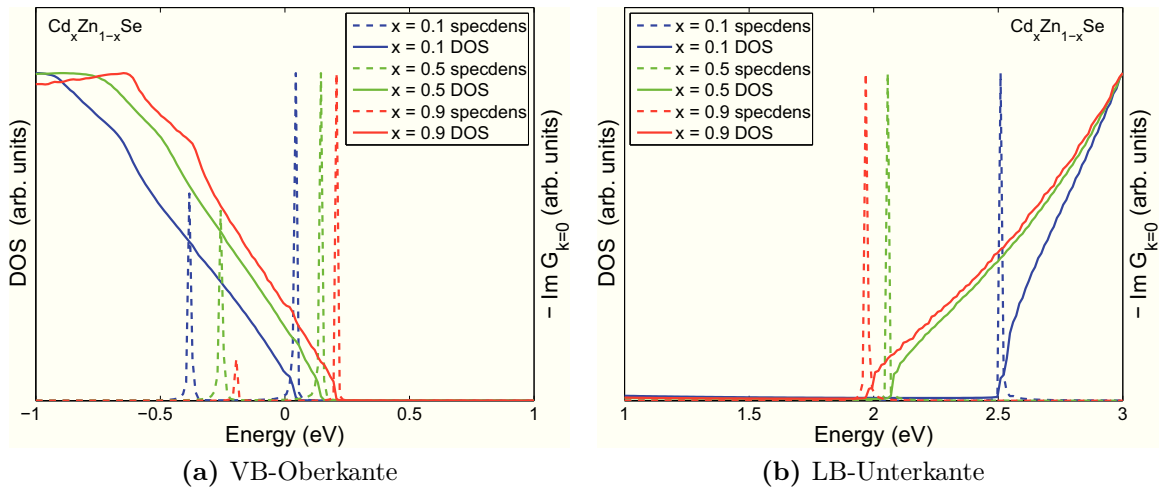
Da wir immer nur eine endliche Stichprobe pro Konzentration betrachten, wird sich die Kurve $E_g(x)$ natürlich gerade für kleinere Superzellen bei Wiederholung des „Experiments“ leicht unterscheiden. Diesem Effekt kann man durch eine entsprechende Erhöhung von N Rechnung tragen. Wir wollen den Verlauf der Bandlücke nun als auskonvergiert betrachten, wenn die Änderung der Werte für E_g für festes x bei Änderung von $N_{\mathbf{R}}$ und/oder N nur noch weniger als 0.01 eV beträgt, da dies unserer oben festgelegten Ablesegenauigkeit der Energien entspricht. Dies ist bei dem vorliegenden $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -Materialsystem bei einer Anzahl von $N_{\mathbf{R}} = 4000$ Gitterplätzen,


Abbildung 8.2.:

Relative Häufigkeit (engl. „relative frequency“) der Abweichung der einzelnen Bandkanten-Energien $E_{c/v}^i(x)$ vom jeweiligen Mittelwert $E_{c/v}^{av}(x)$ für $Cd_xZn_{1-x}Se$. (a) VB-Oberkante. (b) LB-Unterkante.

entsprechend einer Kantenlänge von $A = 10a$, sowie $N = 50$ Wiederholungen sicher und auch reproduzierbar der Fall. Obwohl dieses Konvergenzkriterium im Prinzip für jedes Materialsystem einzeln überprüft werden muss, darf sicherlich zumindest vorsichtig angezweifelt werden, ob in der Literatur häufig verwendete kleinere Superzellen verlässliche Ergebnisse liefern. Die z. B. von Boykin *et al.* für $Ga_xAl_{1-x}As$ benutzte Superzelle mit den Abmessungen $40a \times 2a \times 2a$ [BKKK07] enthält lediglich 640 Gitterplätze, und schränkt zudem durch die elongierte Form die Unordnung entlang zweier Raumrichtungen erheblich ein. Eine endgültige Aussage darüber erfordert allerdings weitere sorgfältige Studien, zumal in $Ga_xAl_{1-x}As$ ein komplizierteres Verhalten wegen eines Übergangs von einer indirekten zu einer direkten Bandlücke bei einem bestimmten Mischungsverhältnis vorliegt.

Zuletzt wollen wir uns noch die Verteilung der einzelnen LB-Unterkanten $E_c^i(x)$ und VB-Oberkanten $E_v^i(x)$ für diese Wahl der Modellparameter ansehen. Hierzu wurde in Abb. 8.2 für eine bessere Vergleichbarkeit die relative Häufigkeit der Abweichung $E_{c/v}^i(x) - E_{c/v}^{av}(x)$ vom Mittelwert für alle betrachteten Konzentrationen x aufgetragen. Während die LB-Unterkanten (Abb. 8.2b) im ungeordneten Fall $0 < x < 1$ für die niedrigeren Konzentrationen noch einer gewissen Streuung auf einem Intervall von einer Breite der Größenordnung 0.01 eV unterliegen, ist die Verteilung der VB-Oberkanten (Abb. 8.2a) im Rahmen der zugrunde gelegten Auflösung nahezu δ -förmig. Somit gilt hier insgesamt in guter Näherung $E_g(x) \approx \min \{E_g^i(x)\}$.

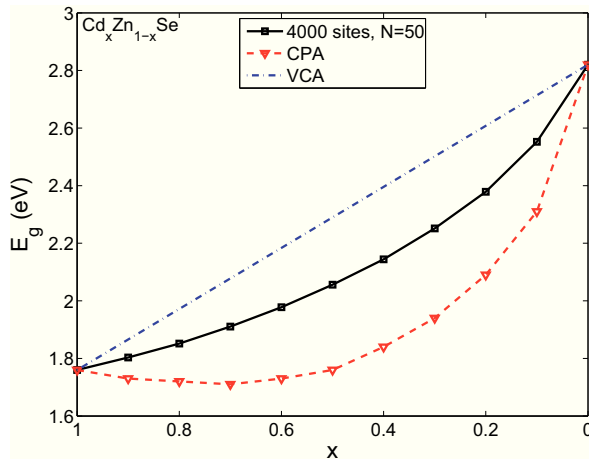
**Abbildung 8.3.:**

Mit der CPA berechnete Zustandsdichte von $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ für $x = \{0.1, 0.5, 0.7\}$ nahe der Bandlücke (durchgezogene Linien). Zusätzlich ist die Spektraldichte der entsprechenden Quasiteilchen-Zustände mit $\mathbf{k} = 0$ eingezeichnet (gestrichelte Linien). (a) Valenzbandoberkante. (b) Leitungsbandunterkante. Die CPA-Modellparameter lauten $dE \approx 0.01$ eV, $\delta = 10^{-3}$ eV, $\Delta_\Sigma = 10^{-4}$ eV und $\#\mathbf{k} \approx 10^6$.

8.2.2. Vergleich zwischen VCA-, CPA- und Superzellen-Resultaten

In diesem Kapitel wollen wir zunächst die Resultate für die Bestimmung der Bandlücke aus den VCA-, CPA- und Superzellen-Rechnungen untereinander vergleichen. Da wir von vornherein wissen, dass die VCA nur einen linearen Verlauf der Bandlücke über der Konzentration liefert, ist natürlich insbesondere der Vergleich der CPA mit der Superzellen-Methode interessant – speziell deswegen, weil die Realisierung exakter Unordnung auf den endlichen Superzellen nach Bereinigung von Finite-Size-Effekten gewissermaßen das Computerexperiment ist, an dem sich die CPA messen lassen muss. In der Literatur sind solche Vergleiche anfangs nur für eindimensionale Systeme möglich gewesen [MMM⁺82]; ähnliche Arbeiten existieren vereinzelt auch für dreidimensionale Systeme, allerdings für andere Materialien und mit einer durch die zum Zeitpunkt der Veröffentlichung vorhandenen numerischen Möglichkeiten begrenzten geringen Auflösung [ARJS98].

In Abb. 8.3 findet sich die mit der CPA berechnete Zustandsdichte von $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ für $x = \{0.1, 0.5, 0.7\}$ nahe der VB-Oberkante (Abb. 8.3a) und LB-Unterkante (Abb. 8.3b). Zusätzlich ist die Spektraldichte der entsprechenden Quasiteilchen-Zustände des Leitungsbandes und des lh/hh- und SO-Valenzbandes bei $\mathbf{k} = 0$ eingezeichnet, welche sich als $-\text{Im } G_{\mathbf{k}=0}$ ergibt. Da das komplexe Potential in der CPA wieder translations-


Abbildung 8.4.:

Verlauf der Bandlücke von $Cd_xZn_{1-x}Se$ in Abhängigkeit von der Konzentration x , berechnet mit der VCA (blau), der CPA (rot) und der Superzellen-Methode (schwarz), jeweils ohne Spin-Bahn-WW.

invariant ist, bleibt auch die Entartung des lh/hh-VB bei Γ bestehen. Bei dem hier verwendeten kleinen Imaginärteil $\delta = 10^{-3}$ eV ist die Spektraldichte der entsprechenden Zustände durch die Unordnung nur schwach verbreitert (für andere \mathbf{k} -Werte ist eine Verbreiterung aber durchaus erkennbar, hier nicht gezeigt). Da die Schwerpunkte der EBOM-Leitungs- und Valenzbänder von CdSe mit $E_{LB}^0 \approx 4.42$ eV, $E_{hh}^0 \approx -0.79$ eV, $E_{lh}^0 \approx -1.53$ eV und $E_{SO}^0 \approx -3.19$ eV deutlich außerhalb der ZnSe-Bandlücke zwischen 0 und 2.82 eV liegen, ist bei dem vorliegenden Materialsystem nicht alleine die Entwicklung eines „Störstellenbandes“ aus dem Material mit der kleineren Bandlücke im vormals energetisch verbotenen Bereich ursächlich für die Entwicklung der Bandlücke des Mischsystems. Stattdessen erfolgt eine kontinuierliche Verschiebung der Bandkanten bei zunehmender Cd-Konzentration in den Bereich der ursprünglichen ZnSe-Bandlücke auf den CdSe-Wert hin.

Die hier benutzte Energieauflösung erfordert ca. eine Million \mathbf{k} -Punkte in der irreduziblen BZ; wird die Auflösung noch weiter erhöht, so zeigt sich, dass der energetisch höchste VB-Zustand und der energetisch niedrigste LB-Zustand im Rahmen unserer numerischen Möglichkeiten δ -förmig bleiben. Dies bestätigt einerseits Vermutungen, die für chemisch ähnliche Materialsysteme wie $Cd_xHg_{1-x}Te$ schon Anfang der Achtziger Jahre des letzten Jahrhunderts [HEV83] auf der Grundlage von CPA + ETBM-Rechnungen mit viel geringerer Auflösung ausgesprochen wurden; andererseits erschwert diese Tatsache leider die von uns angestrebte Bestimmung der Bandlücke, da die von uns gesuchten Zustände natürlich schwer aufzulösen sind, und zur Zustandsdichte nur mit einem verschwindend kleinen spektralen Gewicht beitragen.

Durch eine entsprechende Erhöhung der Auflösung ist es uns trotz alledem möglich, die entsprechenden Zustände mit einer Genauigkeit von 0.01 eV zu identifizieren, und somit die konzentrationsabhängige Bandlücke in der CPA zu bestimmen. Die Resultate dieser Rechnungen finden sich in Abb. 8.4, zusammen mit den entsprechenden VCA- und Superzellen-Ergebnissen. Da die Superzellen-Resultate den Spin noch nicht berücksichtigen, haben wir im Gegensatz zu Abb. 8.3 auch in der CPA hier o. B. d. A.

$\Delta_{\text{so}} = 0$ gesetzt. Zwei wesentliche Dinge fallen bei der Betrachtung der Abbildung sofort ins Auge:

1. Das Bowing in der CPA ist deutlich stärker ausgeprägt als das aus den Superzellen-Berechnungen resultierende Bowing. Insbesondere fällt die CPA-Bandlücke für $1 > x \geq 0.5$ sogar unter den Wert für reines CdSe.¹ Die CPA- und Superzellen-Resultate fallen für keine Konzentration (außer natürlich den trivialen Grenzfällen $x = 1$ und $x = 0$) zusammen.
2. Auch der lineare Konzentrationsverlauf in der VCA zeigt über dem gesamten gemischten Konzentrationsbereich deutliche Abweichungen von der mit Hilfe der Superzellen-Methode bestimmten Bandlücke. Insbesondere kann sie auch für kleine Abweichungen von den reinen Grenzfällen $x = 1$ und $x = 0$ keine verlässlichen Vorhersagen über den Verlauf der Bandlücke treffen, wenn man die Resultate der Superzellen-Modellierung als Maßstab nimmt.

Einschränkung auf diagonale Unordnung

Das Versagen der sehr simplen VCA für diese spezielle Anwendung ist natürlich weniger verwunderlich als die deutliche Abweichung der CPA-Bandlücken von den sorgfältig von Finite-Size-Effekten bereinigten Superzellen-Resultaten, so dass wir noch kurz auf die Ursache eingehen wollen. Zu diesem Zwecke haben wir die Superzellen-Rechnungen mit denselben Modellparametern $N_{\mathbf{R}}$ und N wiederholt, allerdings mit einer Modifikation: Die TB-Matrixelemente des Mischsystems zwischen verschiedenen Gitterplätzen wurden wie in der CPA durch ihre VCA-Näherung gemäß Gl. (7.38) ersetzt. Dies hat zur Folge, dass die CPA und die Superzellen-Methode nun beide lediglich die gitterplatz-diagonale Unordnung oberhalb des Niveaus einer Molekularfeld-Näherung abbilden, und in beiden Modellen bei vorgegebener Konzentration x identische Werte für die Nicht-Diagonalelemente benutzt werden.

Der entsprechende Verlauf der Bandlücke findet sich in Abb. 8.5. Es fällt sofort auf, dass das Bowing-Verhalten in der CPA und der Superzellen-Methode nun sehr gut übereinstimmt. Wiederholt man den Vergleich mit den EBOM-Materialparametern von GaN und AlN, so erhält man im Wesentlichen das selbe Resultat (hier nicht gezeigt). Wir können daher offenkundig festhalten:

1. Die Berücksichtigung der Unordnung nicht nur der TB-Diagonalelemente, sondern auch der Nicht-Diagonalelemente oberhalb des Niveaus einer Molekularfeld-Näherung kann wichtig sein, um den Verlauf der Bandlücke über der Konzentra-

¹Dieses „Overbowing“ ist letztlich eine Konsequenz der Verwendung der konzentrationsabhängigen VCA-Nicht-Diagonalelemente an jedem Gitterplatz. Nimmt man für das A- und B-Material *identische* Nicht-Diagonalelemente in der CPA oder Superzellen-Methode an, wie in typischen Lehrbuch-Beispielen oftmals der Fall, so kann dieser Effekt nicht eintreten, da sich dann lediglich die Band-schwerpunkte verschieben, aber die Bandbreite konstant bleibt.

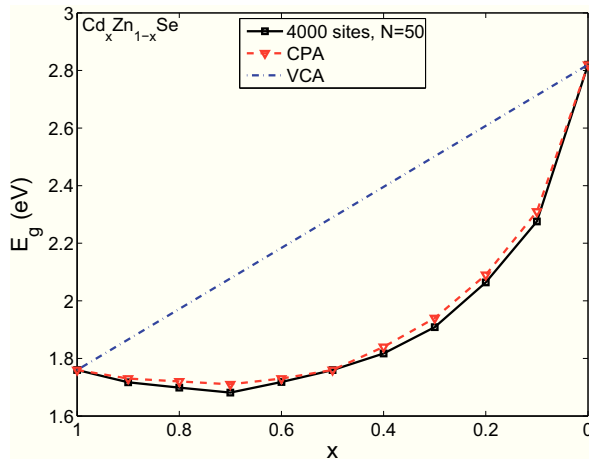


Abbildung 8.5.:

Verlauf der Bandlücke von $Cd_xZn_{1-x}Se$ bei Beschränkung auf **gitterplatz-diagonale Unordnung**, berechnet mit der VCA (blau), der CPA (rot) und der Superzellen-Methode (schwarz), jeweils ohne Spin-Bahn-WW.

tion des A_xB_{1-x} auch quantitativ korrekt wiederzugeben. Dies gilt unter Umständen auch, wenn sich die Nicht-Diagonalelemente des A- und B-Materials wesentlich weniger voneinander unterscheiden als die Diagonalelemente.

2. Die von uns verwendete Version der CPA kann den Einfluss der diagonalen Unordnung auf die Bandlücke über die Einführung einer entsprechenden gitterplatz-diagonalen Selbstenergie sowohl qualitativ als auch quantitativ abbilden.
3. Da die CPA die Konzentrationsunordnung im Gegensatz zur Superzellen-Methode nicht abbildet, ist der Einfluss dieses Beitrags auf den *qualitativen* Bowling-Verlauf der Bandlücke anscheinend recht gering. Wir haben in Abschnitt 8.2.1 schon erläutert, dass die Konzentrationsunordnung die Bandlücken nochmals leicht zu kleineren Werten hin verschiebt, was im Einklang mit den leicht höheren CPA-Bandlücken in Abb. 8.5 im Vergleich zur Superzellen-Methode steht.

Gerade die Bestätigung des letzten Punktes erfordert natürlich streng genommen weitere systematische Untersuchungen, die wir im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht vorgenommen haben.

8.2.3. Abwägung: Erweiterte CPA contra Superzellen-Rechnungen

Es existieren entsprechende Erweiterungen der CPA u. a. auf nicht-diagonale Unordnung (vergl. z. B. [KSC86]), allerdings wird der analytische und der numerische Aufwand dadurch noch einmal wesentlich erhöht. Da dies insbesondere nichts daran ändert, dass die CPA nur den Anteil der Konfigurationsunordnung zur gesamten Unordnung simulieren kann, und die Abbildung von Konzentrationsunordnung gerade auch bei der noch zu diskutierenden Erweiterung auf nulldimensionale Systeme wie Quantenpunkte

wünschenswert ist [OKB⁺03], werden wir uns im Folgenden auf die Benutzung der Superzellen-Methode beschränken.

Zudem ist die Anwendung der CPA auf niederdimensionale Systeme zwar möglich (vergl. [NM92, Shi06]) und wurde auch versuchsweise im Rahmen dieses Promotionsvorhabens durchgeführt, liefert aber bei erheblich höherem Rechenaufwand prinzipiell schlechtere Resultate als für gemischte Volumenmaterialien. Dies ist nicht allzu verwunderlich, da die CPA gerade im entgegengesetzten Limes unendlich hoher Dimension exakt wird [SS72]. Die Güte der zugrunde liegenden Näherungen nimmt dementsprechend ab, wenn die Zahl der Freiheitsgrade eingeschränkt wird.

Bevor wir den Vergleich zu experimentellen Resultaten ziehen, müssen wir zu diesem Zwecke noch den Einfluss der bei diesen Rechnungen noch vernachlässigten Spin-Bahn-WW auf das verwendete Materialsystem untersuchen. Des Weiteren sollen noch einige Sätze zur Wahl des korrekten Valenzbandversatzes verloren werden.

8.2.4. Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung und des Valenzbandversatzes

Da die Spin-Bahn-WW bei der Bandstruktur des reinen CdSe- und ZnSe-Materials am Γ -Punkt lediglich das entsprechende SO-VB um den Wert von Δ_{so} energetisch vom hh/lh-VB separiert und wir die VB-Oberkante und LB-Unterkante unabhängig davon benutzen, um die Bandlücke festzulegen, könnte man versucht sein, sie bei der Berechnung der Bandlücke des Mischsystems zu vernachlässigen. Dies würde in einem erheblichen numerischen Vorteil resultieren: Weil die Diagonalisierungszeit ungefähr mit der dritten Potenz der Matrixdimension zunimmt, erzielt man einen Geschwindigkeitszuwachs um den Faktor $2^3 = 8$ pro Realisierung. Zudem erlaubt die Beschränkung auf reelle Matrix-Einträge natürlich einen höheren Parallelisierungsgrad aufgrund der Ersparnis an Arbeitsspeicher.

Um einen ungefähren Eindruck vom Rechenaufwand zu vermitteln, sei angegeben, dass die Erstellung einer Bowling-Kurve mit Spin-Bahn-WW unter Verwendung von 4000 Gitterplätzen, 50 Wiederholungen pro Konzentration und 9 verschiedenen gemischten Konzentrationen zwischen $x = 0.1$ und $x = 0.9$ auf einer Mehrprozessoren-Maschine mit 48 GB Speicher und 8 Kernen bei dem im Wesentlichen durch den Arbeitsspeicher begrenzten maximalen Parallelisierungsgrad ungefähr 8 Wochen Diagonalisierungszeit erfordert. Die Leistungsfähigkeit eines solchen Computers liegt über derjenigen handelsüblicher Desktop-PCs. Natürlich ist das Problem fast beliebig skalierbar, so dass bei Bedarf auf echte Großrechner ausgewichen werden kann.

Wir wollen den Einfluss des Spins auf die Bandlücke von $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ daher im Folgenden quantifizieren. In Abb. 8.6 vergleichen wir die Superzellen-Resultate von $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ aus dem 4-Band-EBOM (ohne Spin-Bahn-WW) mit den entsprechenden Resultaten des 8-Band-EBOM (mit Spin-Bahn-WW). Man sieht deutlich, dass bei Vernachlässigung des Spins das Bowling deutlich überschätzt wird. Dies ist auch nicht

8. Bestimmung der Bandlücke von A_xB_{1-x} -Volumenkristallen am Beispiel $Cd_xZn_{1-x}Se$

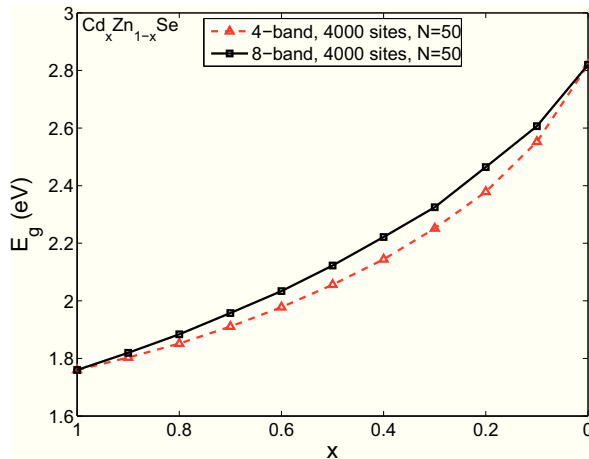


Abbildung 8.6.:

Bandlücke von $Cd_xZn_{1-x}Se$, berechnet mit der Superzellen-Methode unter Vernachlässigung (4-Band-EBOM, rot) und Berücksichtigung (8-Band-EBOM, schwarz) der Spin-Bahn-WW.

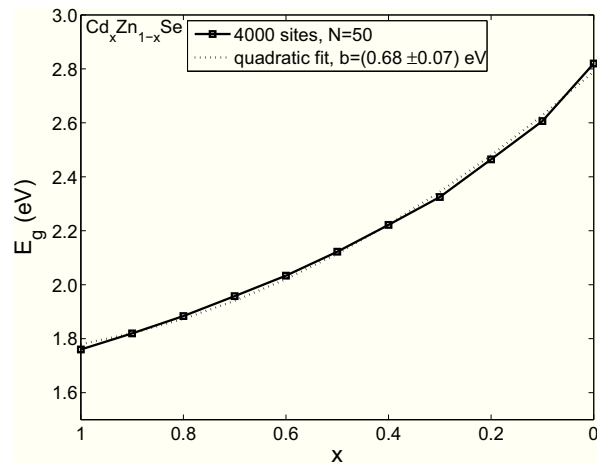
allzu verwunderlich, wenn man sich vor Augen führt, dass die Spin-Bahn-Aufspaltung in CdSe und ZnSe mit $\Delta_{so} \approx 0.4$ eV nur eine Größenordnung kleiner ist als die Bandlücke. Zudem sind durch den Verlust von \mathbf{k} als guter Quantenzahl bei Einschalten der Unordnung die ursprünglichen energetischen Reihenfolgen der Bänder im ungeordneten Fall nicht mehr von Bedeutung, und der Einfluss des Spins auf die TB-Matrixelemente macht sich quantitativ deutlich bemerkbar. Die in Abb. 8.6 gezeigten Bandlücken mit und ohne Spin-Bahn-WW weichen maximal um 80 meV voneinander ab. Für Materialsysteme mit deutlich niedrigeren Spin-Bahn-Aufspaltungen, beispielsweise aus der Gruppe der III-Nitride wird der Einfluss natürlich wesentlich geringer ausfallen.

Eine weitere Größe, deren Wahl (neben der nun schon hinreichend oft angesprochenen üblichen Streuung der in der Literatur verfügbaren Materialparameter) eigentlich einer kritischen Betrachtung unterzogen werden muss, ist der Valenzbandversatz ΔE_v . Wir haben für die hier vorgestellten Rechnungen jeweils den auch in [SC05] verwendeten Wert $\Delta E_v = 0.22$ eV benutzt. Dieser Wert entstammt ursprünglich [YRZE94] und wurde im Prinzip für eine Grenzfläche zwischen CdSe und ZnSe für Quantenfilme ermittelt. Abgesehen davon, dass Valenzbandversätze auch mehr oder weniger stark von der Orientierung solcher Grenzflächen abhängen, ist es eigentlich nicht gesagt, dass dieser Wert auch für unsere Rechnungen geeignet ist, da wir ja gewissermaßen eine zunehmende Konzentration von Einzel-Störstellen von CdSe in ZnSe realisieren, die erst mit zunehmendem x größere zusammenhängende Gebiete mit unterschiedlich orientierten Grenzflächen bilden werden.

Um den Einfluss von ΔE_v zu untersuchen, haben wir den Wert in gewissen Grenzen (zwischen 0 und 0.3 eV) für bestimmte Konzentration stichprobenartig variiert, und es wurde kein merklicher Einfluss auf die Resultate für die Bestimmung der Bandlücke von $Cd_xZn_{1-x}Se$ festgestellt. Dies ist natürlich nicht ohne weiteres auf andere Materialsysteme übertragbar sondern sollte jeweils separat untersucht werden.

Abbildung 8.7.:

Abhängigkeit der Bandlücke E_g von $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ von der Konzentration x , berechnet mit der Superzellen-Methode mit Spin-Bahn-WW und unter Verwendung der Bandlücken von CdSe und ZnSe bei $T \approx 0$ K. Eine Regression ergibt unter der Annahme einer quadratischen Abhängigkeit ein Bowing von $b = (0.68 \pm 0.07)$ eV.



8.2.5. Bowing von $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ bei $T \approx 0$ K

In Abb. 8.7 findet sich die resultierende Abhängigkeit der Bandlücke E_g von $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ von der Konzentration x , berechnet mit der Superzellen-Methode mit Spin-Bahn-WW. Die bislang (und auch in dieser Abbildung) verwendeten Bandlücken von $E_g = 1.76$ eV (CdSe) und $E_g = 2.82$ eV (ZnSe) aus Anhang B gelten für $T \approx 0$ K. Nehmen wir eine quadratische Abhängigkeit der Bandlücken von der Konzentration an, so ergibt sich aus einer Regressionsrechnung ein Bowing-Parameter von $b = (0.68 \pm 0.07)$ eV.² Dies liegt ungefähr in der Mitte des in der aktuelleren Literatur vorkommenden Intervalls von 0 bis 1.26 eV.

Der relativ große Fehler für b ist ein direkter Ausdruck der schon in Abschnitt 7.1 erwähnten Tatsache, dass der Verlauf der Bandlücke über x nicht einer Parabel gehorchen muss, insbesondere wenn sich die Gitterkonstanten beider Materialien wie in unserem Fall leicht unterscheiden. Der erhaltene Wert des Bowing-Parameters b selber ist zudem natürlich nicht nur von den artifiziellen Modellparametern der Superzellen-Modellierung wie Größe und Ensemble-Umfang abhängig, deren Einfluss wir in den vorigen Abschnitten mit großer Sorgfalt minimiert haben, sondern auch von den temperaturabhängigen Bandlücken des reinen A- oder B-Materials. Bei einer wie auch immer gearteten experimentellen Bestimmung kommen noch weitere Faktoren, wie z. B. das verwendete Substrat dazu. Von daher wollen wir in den beiden nächsten Abschnitten einen sorgfältigen Vergleich zu experimentellen Daten ziehen, bei dem wir allerdings unsere Eingangsparameter möglichst gut an die experimentellen Gegebenheiten anpassen werden.

²Hierbei wurde zugelassen, dass die Werte bei $x = 0$ und $x = 1$ nicht exakt auf den Ausgangswerten liegen müssen, um die mittlere quadratische Abweichung der Regressionskurve zu den einzelnen „Messwerten“ zu reduzieren. Dies ist sinnvoll, um Fehler durch die Extrapolation auf andere Konzentrationen unter Verwendung von b zu minimieren. Werden die Endpunkte der Kurve festgehalten, ändert sich das Bowing lediglich innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen.

8.3. Vergleich mit experimentellen Resultaten

8.3.1. Epitaktisch gewachsene $Cd_xZn_{1-x}Se$ -Filme

In diesem Abschnitt werden wir Resultate aus der Superzellen-Modellierung mit Bandlücken vergleichen, die durch Ellipsometrie-Messungen an $Cd_xZn_{1-x}Se$ -Filmen erhalten wurden. Die Filmdicke liegt dabei im Bereich μm , so dass keine Quanteneffekte durch einen eventuellen Ladungsträgeranschluss in der Wachstumsrichtung auftreten und die Proben somit von ihren elektronischen und optischen Eigenschaften her als Volumenmaterial anzusehen sind. Der Vergleich ist das Resultat einer Zusammenarbeit mit der AG Halbleiterepitaxie des Institutes für Festkörperphysik, Universität Bremen, unter der Leitung von Prof. Detlef Hommel. Die Proben wurden von Carsten Kruse und Sebastian Klembt mit Hilfe der Molekularstrahlepitaxie (MBE) gewachsen. Die Probencharakterisierung und Bestimmung der Konzentration erfolgte durch Sebastian Klembt und Reiner Retzlaff mit Hilfe von hochauflösender Röntgenbeugung, während die ellipsometrischen Messungen von Mariuca Gartner und Mihail Anastasescu am Institut für physikalische Chemie „Ilie Murgulescu“ der Rumänischen Akademie in Bukarest durchgeführt wurden.

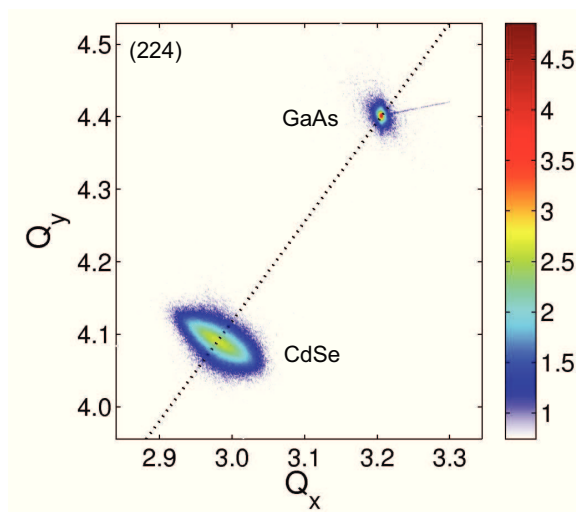
Um die Durchführung insbesondere für interessierte Leser nachvollziehbar zu machen, die an den experimentellen Details interessiert sind, wollen wir im Folgenden kurz auf die experimentelle Realisierung eingehen, ohne die verwendeten Verfahren und Fachbegriffe näher zu erklären, da dies den Rahmen dieser theoretischen Arbeit sprengen würde. Weitere Details finden sich in der Veröffentlichung [MKK⁺10]. Eine Erklärung der hier verwendeten Begriffe ist z. B. Teil einer typischen Kursvorlesung über experimentelle Verfahren der Festkörperphysik und findet sich zudem in spezialisierten Lehrbüchern nach Art von [HG07].

Experimentelle Realisierung

Die Proben wurde mit Hilfe der MBE auf einem GaAs(100)-Substrat bei einer Temperatur von 280°C hergestellt. Während die reinen ZnSe- und CdSe-Schichten direkt auf dem Substrat gewachsen wurden, wurde für die gemischten Realisierungen zunächst eine ZnSe-Pufferschicht mit einer Dicke von 20 nm aufgebracht, gefolgt von der $Cd_xZn_{1-x}Se$ -Schicht. Um verschiedene CdSe-Konzentrationen zu realisieren, wurde die Betriebstemperatur der Cd-Knudsen-Zelle während des Auftragens zwischen 226°C und 240°C variiert. Die Stöchiometrie wurde *in situ* mit Hilfe eines RHEED-Systems (engl. „reflection high-energy electron diffraction“, zu deutsch „Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion“) kontrolliert. Eine (2×1) -Rekonstruktion zeigt Gruppe-VI-reiches Wachstum an, während eine $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion metallreichen Bedingungen (hier Zn und Cd) zugeordnet werden kann. Stöchiometrie ist erreicht, wenn eine Überlagerung beider Rekonstruktionen im RHEED festgestellt werden kann. Die Wachstumsrate der $Cd_xZn_{1-x}Se$ -Legierung hängt empfindlich vom Verhältnis der

Abbildung 8.8.:

Reziproke Gitterkarte des (224)-Reflexes der reinen CdSe-Probe, gemessen mit hochauflösender Röntgenbeugung. Die Farbskala gibt die logarithmierte Intensität der Reflexe an. Der GaAs-Reflex stammt vom Substrat.



Gruppe-II- und Gruppe-VI-Flüsse ab. Da die Dauer der Deposition von $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ mit 2 h für die gemischten Proben ($1 < x < 0$) konstant gehalten wurde, unterliegt die Dicke der $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -Schichten zu verschiedenen x erheblichen Schwankungen. Dies beeinträchtigt jedoch nicht die Genauigkeit der Bestimmung der Bandlücke.

Der Cd-Gehalt und der jeweilige Verspannungszustand der $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -Schichten wurde durch die Auswertung reziproker Gitterkarten (engl. „reciprocal space maps“, RSM) in der Umgebung des (224)-Reflexes bestimmt, welche durch hochauflösende Röntgenbeugung (engl. „high-resolution X-ray diffraction“, HRXRD) erhalten wurden. Die RSM für die reine CdSe-Probe ($x = 1$) ist exemplarisch in Abb. 8.8 gezeigt. Die CdSe-Schicht ist voll relaxiert und somit unverspannt, da der zugehörige Reflex auf einer geraden Linie durch den Ursprung des Koordinatensystems liegt. Das selbe Resultat erhält man auch für die anderen $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -Filme (hier nicht gezeigt). Lediglich die reine ZnSe-Probe ($x = 0$) ist nicht völlig auf dem GaAs-Substrat relaxiert und daher leicht kompressiv verspannt. Die hier gezeigte Abwesenheit von Verspannungen wurde in den vorangegangenen Abschnitten gewissermaßen vorweggenommen und ist wieder wichtig für unsere TB-Modellierung mit dem EBOM, da dies *a posteriori* zeigt, dass wir für dieses Materialsystem wieder auf den Einbau von entsprechenden Effekten verzichten können. Dies ist nicht selbstverständlich, da z. B. selbstorganisiert gewachsene pyramidale CdSe/ZnSe-QP deutlichen Verspannungseffekten unterliegen [Sch07].

Um die optischen Konstanten, die Bandlücke und die Dicke der $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -Filme zu bestimmen, wurden optische Messungen mit einem spektroskopischen Ellipsometer von J. A. Woollam durchgeführt [ADK⁺10]. Die Spektren decken den Wellenlängenbereich von 193–1700 nm (entsprechend 6.42–0.7 eV) in Schritten von 2 nm ab. Um genauere Werte zu erhalten, wurden jeweils die Spektren für drei verschiedene Einfallswinkel (65° , 70° and 75°) aufgenommen und analysiert. Alle Messungen erfolgten

8. Bestimmung der Bandlücke von A_xB_{1-x} -Volumenkristallen am Beispiel $Cd_xZn_{1-x}Se$

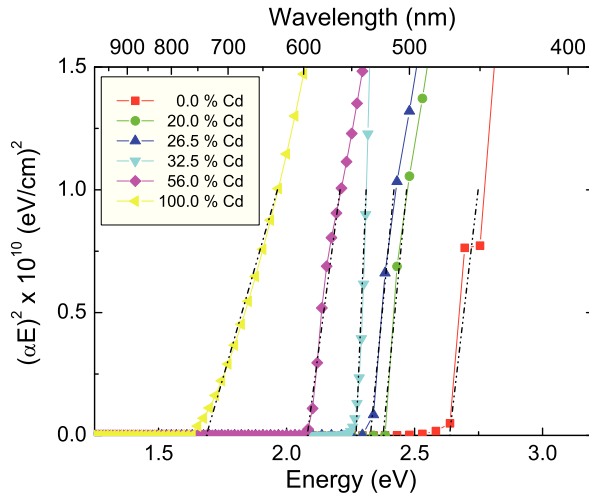


Abbildung 8.9.:

Absorptionskurven der $Cd_xZn_{1-x}Se$ -Filme für die verschiedenen Konzentrationen x , hier dargestellt durch den Cd-Gehalt. Die gestrichelten schwarzen Kurven stellen die zur Bestimmung der Bandlücke $E_g(x)$ benutzten Tangenten dar.

Tabelle 8.1.:

Mit Hilfe von spektroskopischer Ellipsometrie und hochauflösender Röntgenbeugung gewonnene experimentelle Daten der $Cd_xZn_{1-x}Se$ -Filme.

Cd-Gehalt (%)	Dicke (nm)	Rauigkeit (nm)	E_g (eV)
0.0	281.2	7.1	2.64 ± 0.02
20.0	1396.7	7.8	2.37 ± 0.03
26.5	1490.3	6.9	2.30 ± 0.02
32.5	1821.0	7.3	2.25 ± 0.03
56.0	1170.4	4.4	2.07 ± 0.02
100.0	304.0	2.6	1.69 ± 0.02

bei Raumtemperatur. Neben dem GaAs(100)-Substrat wurden drei Schichten im Rahmen einer Simulation berücksichtigt, nämlich die ZnSe-Pufferschicht, die eigentlichen $Cd_xZn_{1-x}Se$ -Filme und eine dünne Zusatzschicht, um den Einfluss von Oberflächenrauigkeiten in die Modellierung mit einzubeziehen.

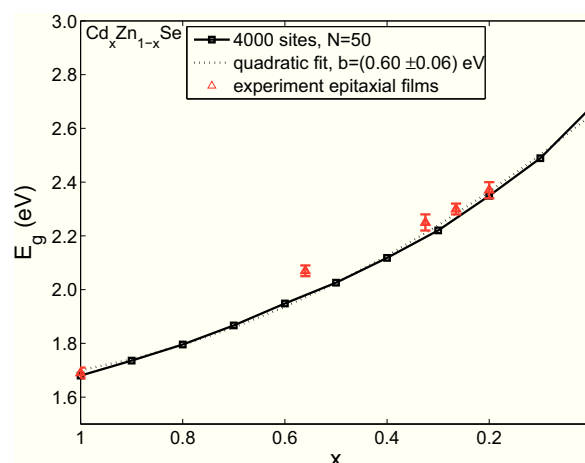
Die Bandlücke E_g der $Cd_xZn_{1-x}Se$ -Filme ergibt sich schlussendlich über die Formel [Pan75]

$$(\alpha E)^2 \propto (E - E_g), \quad (8.4)$$

und die Gleichung $\alpha(E) = 4\pi\kappa(E)/\lambda$ für den Absorptionskoeffizienten α , mit $\kappa(E)$ als Extinktionskoeffizient, E als Energie und λ als Wellenlänge des einfallenden Lichtes. $\kappa(E)$ wird dabei über die spektroskopische Ellipsometrie ermittelt, und E_g ergibt sich graphisch aus dem Schnittpunkt der Tangente an $(\alpha E)^2$ mit der Energieachse (siehe Abb. 8.9). Ein zusammenfassender Überblick über die experimentellen Parameter und insbesondere die so bestimmte Bandlücke E_g für die einzelnen Proben/Konzentrationen findet sich in Tab. 8.1.

Abbildung 8.10.:

Abhängigkeit der Bandlücke E_g von der Konzentration x für die $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -Filme, gemessen bei Raumtemperatur. Die schwarze Kurve gibt wieder die Resultate der TB-Supercellen-Modellierung an, während die roten Dreiecke die experimentellen Ergebnisse aus Tab. 8.1 darstellen. Die Regression für die theoretischen Resultate ergibt ein Bowing von $b = (0.60 \pm 0.06)$ eV.



Vergleich mit den Supercellen-Resultaten

Für die Supercellen-Modellierung dieses Experiments wurden im Vergleich zu den in den vorherigen Abschnitten benutzten Materialparametern die Bandlücken der reinen Materialien durch ihre Literaturwerte bei Raumtemperatur ersetzt. Wir benutzten somit $E_g = 1.68$ eV für CdSe [Ada04] und $E_g = 2.68$ eV für ZnSe [BCG⁺99]. Insbesondere die Bandlücke von reinem CdSe wurde in der angegebenen Quelle unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen und sogar für das gleiche Substrat GaAs(100) wie in dem oben beschriebenen Experiment bestimmt.

Die theoretischen und experimentellen Ergebnisse für die Bandlücke finden sich in Abb. 8.10. Wir erhalten eine gute Übereinstimmung innerhalb der Messfehler zwischen den experimentellen und den theoretischen Ergebnissen, mit Ausnahme eines experimentellen Datenpunktes zur Konzentration $x = 0.56$. Dieser Punkt weicht allerdings deutlich vom Trend der anderen Messwerte ab. Wird dieser Punkt ausgelassen, kann der experimentelle Bowing-Koeffizient zu $b = (0.41 \pm 0.09)$ eV bestimmt werden. Dieser Wert liegt unter dem entsprechenden aus den Supercellen-Werten bestimmbar Bowing von $b = (0.60 \pm 0.06)$ eV. Diese Diskrepanz könnte von experimenteller Seite zum Beispiel von den schwierigen experimentellen Bedingungen herrühren, da nicht nur die Herstellung qualitativ hochwertiger $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -Filme, sondern auch und gerade die Bestimmung der Bandlücke aus den Absorptionskanten noch mit einer Restungenauigkeit behaftet sein kann, die evtl. doch über die angegebenen Fehlergrenzen hinaus geht. Beispielsweise zeigt ein erneuter Blick auf Tab. 8.1, dass die Messungen den Literaturwert von $E_g = 2.68$ eV für reines ZnSe bei Raumtemperatur aus [BCG⁺99] nicht reproduzieren können. Wir erwähnten zudem bereits, dass diese Probe kompressive Verspannung aufweist. Ersetzt man den entsprechenden Messwert aus der Ellipsometrie durch diesen Literaturwert, so ergibt sich beispielsweise ein Bowing-Wert von $b = (0.6 \pm 0.2)$ eV, welches dann mit dem Supercellen-Resultat sehr gut übereinstimmt.

Um sicherzugehen, dass die gute Übereinstimmung unserer Ergebnisse für die Be-

rechnung der Bandlücke von $Cd_xZn_{1-x}Se$ mit den experimentellen Resultaten nicht zufälliger Natur ist, werden wir im nächsten Abschnitt einen weiteren experimentellen Vergleich, diesmal aus der aktuellen Literatur, vorstellen.

8.3.2. Katalytisch gewachsene $Cd_xZn_{1-x}Se$ -Nanosäulen

In [VLC06] führen Venugopal *et al.* kombinierte Photolumineszenz-(PL-) und Raman-Streuungs-Messungen an katalytisch gewachsenen $Cd_xZn_{1-x}Se$ -Nanosäulen bei Raumtemperatur durch. Diese Nanosäulen besitzen Durchmesser von 60–150 nm und sind mehrere Mikrometer lang, so dass sie hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften als Volumenmaterial betrachtet werden können. Aus den spektroskopischen Daten bestimmen sie die um die Stokes-Verschiebung³ bereinigte konzentrationsabhängige Bandlücke des Mischsystems und einen entsprechenden Bowing-Parameter b .

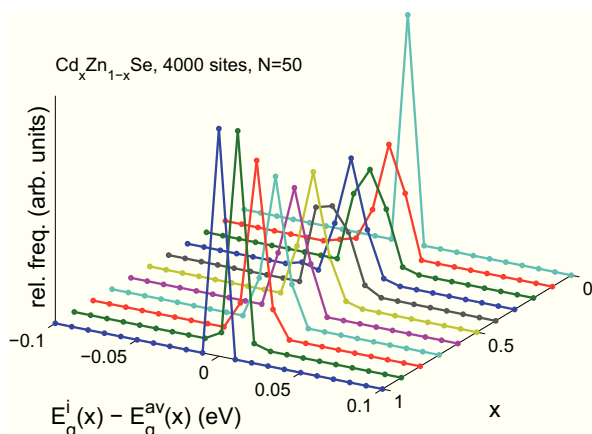
Wir haben unsere TB-Parameter diesmal wieder an die experimentellen Gegebenheiten angepasst, und so gewählt, dass die von Venugopal *et al.* erhaltenen experimentellen Bandlücken für die reinen CdSe- und ZnSe-Nanosäulen ($x = 1$ und $x = 0$) reproduziert werden. Die Cd-reicheren Nanosäulen kristallisieren dabei in der Wurtzit-Struktur, so dass im Gegensatz zum letzten Abschnitt ein entsprechender Wert von $E_g = 1.74$ eV für CdSe benutzt wurde. Da wir nur die Bandlücke berechnen (eine Größe, die in einem ungemischten Kristall unabhängig von der Form der BZ festgelegt werden kann), und keine Eigenschaften, die von höheren Zuständen herrühren, bleiben die Resultate der EBOM-Modellierung aus Kapitel 4 auch für die hexagonale CdSe-Kristallstruktur gültig (siehe [Gru97] für eine entsprechende Studie an genau diesem Materialsystem). Der Wert für reines ZnSe bei Raumtemperatur bleibt bei $E_g = 2.68$ eV. Alternativ könnte man natürlich auch den EBOM-Hamilton-Operator für die betreffenden Konzentrationen durch denjenigen des Wurtzit-EBOM aus Kapitel 6 ersetzen, gesetzt den Fall ein entsprechender Satz an Materialparametern für hexagonales CdSe und ZnSe ist verfügbar.

Da die Bestimmung der Bandlücken bei diesem Experiment indirekt über die Bestimmung der energetischen Lage der PL-Maxima erfolgte, und der Einfluss der Konfigurations- und Konzentrationsunordnung in die Verbreiterung der Maxima absorbiert wird, haben wir diesmal aus den Superzellen-Daten den Mittelwert der Bandlücke aus Gl. (8.2) zum Vergleich benutzt. Die Unterscheidung stellt sich im Nachhinein allerdings für die Bestimmung des Bowing-Verlaufs als unwesentlich heraus, da die Verteilung der VB-Oberkanten ähnlich wie in Abb. 8.2 δ -förmig ist, und auch die LB-Unterkanten für die hier verwendeten Materialparameter nur einer sehr schmalen Verteilung unterliegen. In Abb. 8.11 findet sich die Verteilung der einzelnen Bandlücken, wieder dargestellt durch die relative Häufigkeit der Abweichung von $E_g^i(x)$ vom jewei-

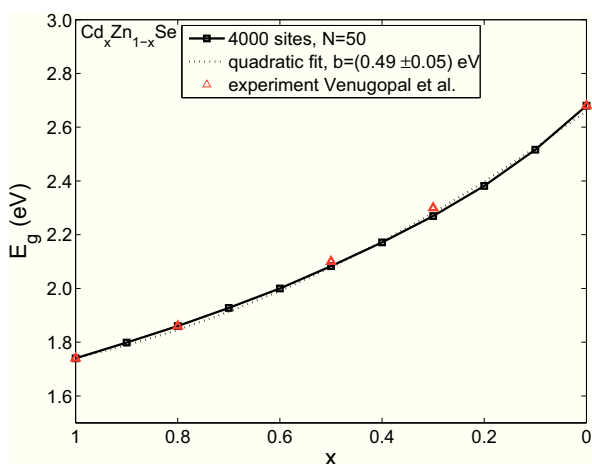
³Als Stokes-Verschiebung bezeichnet man die energetische Verschiebung zwischen den Intensitätsmaxima von Absorptions- und Emissionsspektren. Die Energiedifferenz kann im Festkörper z. B. durch die Erzeugung oder Vernichtung eines Phonons auftreten (vergl. z. B. [AM07]).

Abbildung 8.11.:

Relative Häufigkeit der Abweichung der einzelnen Bandlücken $E_g^i(x)$ vom jeweiligen Mittelwert $E_g^{\text{av}}(x)$ für die Superzellen-Rechnungen zu den $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -Nanosäulen aus [VLC06].

**Abbildung 8.12.:**

Abhängigkeit der Bandlücke E_g von der Konzentration x für die katalytisch gewachsenen $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -Nanosäulen, gemessen bei Raumtemperatur. Die schwarze Kurve gibt wieder die Resultate der TB-Superzellen-Modellierung an, während die roten Dreiecke diesmal die Resultate von Venugopal *et al.* aus [VLC06] darstellen. Die Regression für die theoretischen Resultate ergibt hier ein Bowing von $b = (0.49 \pm 0.05)$ eV. Das entsprechende Bowing für die experimentellen Resultate ist $b = (0.45 \pm 0.02)$ eV.



ligen Mittelwert $E_g^{\text{av}}(x)$. Für alle Konzentrationen bis auf $x = 0.1$ ist die Verteilung zur negativen Seite hin so schmal, dass die Werte von $E_g^{\text{av}}(x)$ und $E_g(x)$ nur um maximal 0.02 eV differieren. Wir werden daher die mittlere Bandlücke hier nicht von der minimalen Bandlücke unterscheiden.

Der Vergleich zu den experimentell bestimmten Bandlücken der $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -Nanosäulen findet sich in Abb. 8.12. Wir beobachten eine sehr gute Übereinstimmung der Superzellen-Ergebnisse mit den PL-Bandlücken über dem gesamten Konzentrationsbereich, obwohl von Venugopal *et al.* nicht einmal Messfehler angegeben wurden. Aus der Theorie ergibt sich ein Bowing-Parameter von $b = (0.49 \pm 0.05)$ eV. Der entsprechende Bowing-Parameter für die experimentellen Resultate ist $b = (0.45 \pm 0.02)$ eV, so dass beide Werte innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen.

Tabelle 8.2.:

Übersicht über die experimentell und theoretisch erhaltenen Bowing-Parameter b für $Cd_xZn_{1-x}Se$.

System	Experiment (eV)	Superzellen-EBOM (eV)
Volumenmaterial @0 K	–	0.68 ± 0.07
Nanosäulen @300 K [VLC06]	0.45 ± 0.02	0.49 ± 0.05
Epitaktisch gewachsene Filme @300 K	0.41 ± 0.09	0.60 ± 0.06
– ” –, mit $E_g(ZnSe) = 2.68$ eV	0.6 ± 0.2	0.60 ± 0.06

8.4. Zusammenfassung: Bowing von $Cd_xZn_{1-x}Se$

Zum Vergleich sind alle in diesem Kapitel theoretisch und experimentell ermittelten Bowing-Parameter b für $Cd_xZn_{1-x}Se$ noch einmal in Tab. 8.2 zusammengefasst. Wir verzichten dabei mangels verlässlicher Quellen auf die Angabe eines experimentellen Parameters für $T = 0$ K. Trotz der insgesamt guten Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment muss festgestellt werden, dass die Resultate aus den Superzellen-Rechnungen im Vergleich zu den experimentellen Daten immer leicht zu niedrigeren Energien hin verschoben sind, so dass hieraus (leicht) höhere theoretische Bowing-Parameter resultieren.

Wenn wir uns insbesondere die Bowing-Parameter bei Raumtemperatur ansehen, sehen wir, dass trotz der unterschiedlichen experimentellen und theoretischen Randbedingungen alle erhaltenen Werte für b in dem verhältnismäßig kleinen Intervall zwischen $b \approx 0.4$ eV und $b \approx 0.6$ eV liegen, was sehr im Kontrast zu der in der Literatur beobachtbaren großen Streuung der Werte zwischen 0 und über 1 eV steht. Sogar der theoretische Wert für das Bowing bei 0 K weicht mit 0.68 eV nicht allzu stark davon ab. Obgleich der erhaltene Wert von b sicherlich von weiteren experimentellen und theoretischen Randbedingungen beeinflusst sein kann, sollten Werte, die außerhalb des durch Tab. 8.2 abgedeckten Wertebereichs liegen, daher wohl kritisch beäugt werden. Es darf vermutet werden, dass der „wahre“ Bowing-Parameter (sofern man diesen unabhängig von externen Einflüssen überhaupt definieren kann) für das $Cd_xZn_{1-x}Se$ -Volumenmaterial bei dem Vorliegen von reiner Zinkblende-Struktur über dem gesamten Konzentrationsbereich ungefähr bei $b \approx 0.6$ eV für Raumtemperatur liegen wird.

Zusammenfassend können wir sagen, dass die numerisch aufwändige Superzellen-Methode in Verbindung mit dem EBOM offenkundig gute Ergebnisse in Übereinstimmung mit experimentellen Daten für den Verlauf der Bandlücke als Funktion der Konzentration liefert, falls sorgfältig darauf geachtet wird, den Einfluss von Finite-Size-Effekten zu minimieren. Die VCA und die CPA mit diagonaler Unordnung liefern für diesen Zweck keine verlässlichen Resultate, nicht einmal für kleine Abweichungen der Konzentration von den reinen Grenzfällen $x = 0$ und $x = 1$. Wir haben darüber hinaus

diskutiert, dass eine Erweiterung der CPA auf nicht-diagonale Unordnung mutmaßlich die Übereinstimmung mit den Resultaten der Superzellen-Rechnung erhöhen würde, dies allerdings im Hinblick auf den erforderlichen analytischen und numerischen Aufwand insbesondere nicht zielführend ist, wenn man wie in der vorliegenden Arbeit die Anwendung auf gemischte niederdimensionale Systeme im Sinn hat, da die Güte der CPA bei Reduzierung der Anzahl der Dimensionen prinzipiell abnimmt.

Die theoretische Behandlung mit exakter Unordnung kann natürlich auf weitere Materialsysteme ausgeweitet werden; bevor wir diese Methode auf weitere gemischte Volumenmaterialien anwenden, wollen wir allerdings noch bei $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ bleiben, und im folgenden Kapitel die Anwendung auf nulldimensionale QP-Systeme vorstellen. Zusätzlich werden wir wieder einen sorgfältigen Vergleich mit experimentell verfügbaren Daten vornehmen.

9. Elektronische und optische Eigenschaften von $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -Nanokristallen

Da wir nun festgestellt haben, dass die Kombination des EBOM mit exakter Unordnung auf einem endlichen Ensemble von Superzellen sehr gute Ergebnisse in Übereinstimmung mit experimentellen Resultaten für die Bestimmung der Bandlücke von $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -Volumenkristallen geliefert hat, wollen wir das zugrunde liegende Prinzip in diesem Kapitel auch auf Quantenpunkte anwenden. Wir kombinieren nun gewissermaßen die Vorgehensweise aus Kapitel 5, in welchem wir die elektronischen Eigenschaften von ungemischten GaN/AlN-Quantenpunkten berechnet haben, mit derjenigen aus Kapitel 8. Als Materialsystem wählen wir gemischte $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -Nanokristalle, einerseits weil wir uns nun bereits ausgiebig mit diesem Material befasst haben, aber auch, weil zu diesen NK klare experimentelle Daten in der Literatur vorliegen, die eine systematische Einordnung der Zuverlässigkeit der von uns vorgenommenen Modellierung erlauben, nicht zuletzt, weil ihre Herstellung über chemische Synthese mittlerweile als technologisch ausgereift gelten kann. Die hier betrachteten kolloidalen QP sind vergleichsweise klein; selbst die größten in diesem Kapitel simulierten NK enthalten nur ca. ein Siebtel der Gitterplätze der Superzelle für die GaN/AlN-QP aus Kapitel 5. Dies erlaubt eine systematische Untersuchung der Abhängigkeit der optischen Eigenschaften nicht nur von der Konzentration, sondern auch von der Größe mit der uns derzeit verfügbaren Rechenleistung.

Da die Berechnung der elektronischen und insbesondere der optischen Eigenschaften eines endlichen Ensembles von gemischten Nanokristallen verschiedener Konzentrationen numerisch extrem aufwändig ist, erforderte sie zum Zeitpunkt der Realisierung dieser Arbeit zwingend den Einsatz von Hoch- und Höchstleistungsrechnern. Die erforderliche Rechenzeit wurde uns freundlicherweise durch den Norddeutschen Verbund für Hoch- und Höchstleistungsrechnen (HLRN) auf dem HLRN-II-System zur Verfügung gestellt.

In [NRFB04] findet sich eine Studie von Nguyen *et al.*, wo der Einfluss von Unordnung im Einschlusspotential von $\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}$ /GaN-QP im Rahmen eines Zwei-Band-Effektivmassenmodells betrachtet wurde. Im Rahmen eines $sp^3d^5s^*$ -ETBM haben Oyafuso *et al.* in [OKB⁺03] den Einfluss mikroskopischer Unordnung auf einen $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ -QP untersucht. Beide Arbeiten liefern aber keine systematischen Studi-

en und experimentellen Vergleiche, sondern beschränken sich auf eine einzige Größe und Konzentration. Zudem merken die Autoren der letzteren TB-Modellierung an, dass ihre Rechnungen aufgrund eines zu klein gewählten Modellgebietes noch keine numerische Konvergenz der Resultate erreichen. In dem vorliegenden Kapitel werden wir sowohl eine systematische Studie für verschiedene Größen und Konzentrationen nebst einem experimentellen Vergleich für eine feste Größe präsentieren, als auch die Reproduzierbarkeit unserer Resultate sorgfältig sicherstellen.

Wir beginnen in Abschnitt 9.1 mit einer Einführung in das Materialsystem. Der darauf folgende Abschnitt 9.2 befasst sich mit der experimentellen Realisierung der hier untersuchten $Cd_xZn_{1-x}Se$ -NK mit Hilfe einer Kationen-Austausch-Reaktion durch Zhong *et al.* Danach erläutert Abschnitt 9.3 die hier benutzte TB-Modellierung mit exakter Unordnung mit Hilfe des EBOM im Detail. In Abschnitt 9.4 diskutieren wir die resultierenden Ein-Teilchen-Eigenschaften der NK sowohl für die reinen Grenzfälle als auch für die gemischten Realisierungen, bevor sich Abschnitt 9.5 mit den entsprechenden optischen Eigenschaften beschäftigt, die mit Hilfe der Konfigurationswechselwirkungs-Methode gewonnen wurden. Hier findet sich zudem auch der Vergleich mit dem Experiment. Wir schließen dieses Kapitel wieder mit einer kurzen Zusammenfassung und einem Ausblick in Abschnitt 9.6.

9.1. Materialsystem

Als eine Unterart der üblichen und in dieser Arbeit schon mehrfach vorgestellten Halbleiter-QP können photochemisch stabile NK als Alternative zu organischen Molekülen in einer breiten Vielzahl von Anwendungen eingesetzt werden, z. B. in LEDs [CSA94, TMK⁺02], Laser-Anwendungen [KMX⁺00] und speziell zur Markierung mit Hilfe von Fluoreszenz in biologischen Systemen [BMG⁺98, MPB⁺05], sowohl *in vitro* als auch *in vivo*. Diese Anwendungen sind Teil der Medizinischen Physik und der Biomedizin.

Eine gängige Vorgehensweise, um das PL-Emissions- oder das Absorptionsspektrum solcher NK gezielt maßzuschneidern, ist die Variation der Größe der Strukturen und damit der räumlichen Ausdehnung des Einschlusspotentials. Dies wurde mit gängigen Nanokristallen aus II-VI- und III-V-Verbindungshalbleitern auch erschöpfend betrieben, und diese Systeme (z. B. bestehend aus CdSe, ZnSe, CdS und den in Abschnitt 2.3.2 schon beschriebenen Core-Shell-Kombinationen aus diesen, sowie GaAs, InAs, InP u. v. a.) sind der Gegenstand vieler sowohl experimenteller [NB96, GBK⁺96, ARH⁺99, XWJ⁺07, CY09, CXS09] als auch theoretischer [Ein92, NRR92, RN93, WZ96, Gru97, FFWZ99, LJW⁺01, LKJ⁺02, LW04, SSC07] Arbeiten.

Um eine Lichtemission im Bereich kürzerer Wellenlängen (ca. 500 bis 400 nm) mit konventionellen ungemischten CdSe-Nanokristallen zu erzielen, muss der Durchmesser dieser Strukturen mit unter 2 nm sehr klein gewählt werden [NB96], was weniger als vier konventionellen Gitterkonstanten a entspricht. In dieser Größenordnung ist sowohl

die notwendige Passivierung der Oberfläche durch die Absättigung freier Bindungen, als auch eine genaue Größenkontrolle sehr schwierig, und man muss sich mit einer geringen Lichtausbeute zufrieden geben [TRK⁺01]. Geht man stattdessen zu Materialien mit einer größeren Bandlücke wie ZnSe oder CdS über, muss der Durchmesser dementsprechend erhöht werden, um den gewünschten Frequenzbereich zu erhalten, und die Effizienz ist dann durch den vergleichsweise schwachen Einschluss der Ladungsträger begrenzt. Eine mögliche Alternative ist die Benutzung legierter A_xB_{1-x} -NK mit entweder variabler oder fixer Größe, da dann die Emissionswellenlänge zusätzlich durch die Variation der Konzentration x verschoben werden kann. Solche gemischten NK wurden z. B. aus $Cd_xZn_{1-x}S$ [ZFKH03] und $Cd_xZn_{1-x}Se$ [ZFZ⁺07, ZF08] hergestellt. Insbesondere die letzteren $Cd_xZn_{1-x}Se$ -NK ermöglichen bei einem festen Durchmesser von ungefähr 3 nm die Abdeckung des gesamten sichtbaren Spektrums.

Eine weitere interessante Eigenschaft von gemischten NK unter Verwendung von $Cd_xZn_{1-x}Se$ wurde von Wang *et al.* 2009 in *Nature* vorgestellt [WRK⁺09]. Es ist bekannt, dass die PL von vielen Molekülen und in der Größe vergleichbaren Kristalliten wie Nanokristallen Intensitätsfluktuationen, („Blinken“) aufweist, selbst wenn sie einer kontinuierlichen, zeitlich nicht variierenden Anregung unterliegen. Es war lange Zeit nicht möglich, entsprechende Strukturen herzustellen, die diesen Effekt nicht zeigen. Wang *et al.* beobachteten jedoch, dass dieses Blinken in gemischten $Cd_xZn_{1-x}Se/ZnSe$ -Core-Shell-NK mit 5–7 nm Durchmesser nicht auftritt, und ergänzen ihre Argumentation mit einfachen Modellrechnungen, die einen Konzentrationsgradienten im legierten Bereich annehmen, der zu einem effektiven oszillator-ähnlichen Potential führt.

Ähnlich zu der in den vergangenen Kapiteln beschriebenen nichtlinearen Variation der Bandlücke des Volumenmaterials mit der Konzentration, weist die energetische Position der Ein-Teilchen-Energielücke $E_g^{NC} = e_1 - h_1$ von nulldimensionalen Strukturen aus legiertem A_xB_{1-x} -Material ebenso wie die Position der Absorptions- und Emissionslinien ein mehr oder weniger ausgeprägtes Durchbiegen als Funktion der Konzentration auf, das man zumeist wieder näherungsweise durch die Angabe eines Bowing-Parameters b beschreibt [ZFZ⁺07]. Die konzentrationsabhängige Energie entweder der Energielücke oder der Spektrallinien dieser gemischten QP ist dann analog zu Gl. (7.1) gegeben durch

$$E(x) = x E_A + (1 - x) E_B - x(1 - x) b, \quad (9.1)$$

mit E_A und E_B als die entsprechenden Größen des reinen A- oder B-Materials. Auch hier ist natürlich wieder in der Praxis eine mehr oder weniger ausgeprägte Abweichung von einem perfekt parabolischen Verhalten festzustellen. Selbst im Falle einer perfekten Parabel werden die Volumen-Bandlücke $E_g(x)$, die Ein-Teilchen-Energielücke des Nanokristalls (oder allgemein Quantenpunkts) $E_g^{NC}(x)$ und z. B. die Position eines PL-Maximums $E^{PL}(x)$ natürlich nicht das selbe Bowing-Verhalten zeigen. Dies ist schon klar, wenn wir den ungemischten Grenzfall betrachten: Der Wert von $E_g^{NC/QP}$ ist von E_g , aber auch der Geometrie, den anderen Materialparametern wie effektiven Massen u. ä., sowie in einem gewissen Maße sogar von den Energien des Volumenmaterials

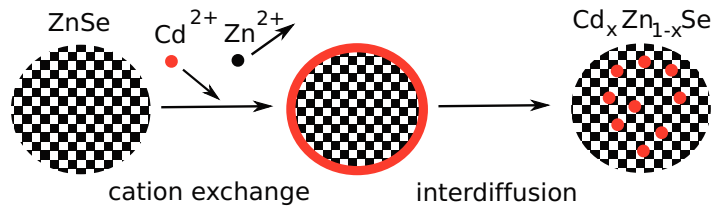


Abbildung 9.1.:

Experimentelle Realisierung durch eine Kationen-Austausch-Reaktion der $Cd_xZn_{1-x}Se$ -NK von Zhong *et al.* aus [ZFZ⁺07]. Diese kolloidalen QP weisen einen Durchmesser von knapp über 3 nm auf.

an anderen Symmetriepunkten der BZ abhängig. Die Lage von E^{PL} ergibt sich dann zusätzlich noch einmal als eine Viel-Teilchen-Eigenschaft, die beispielsweise im Rahmen von Konfigurationswechselwirkungs-Rechnungen (siehe Abschnitt 5.4) aus den Ein-Teilchen-Eigenschaften ermittelt werden kann.

9.2. Experimentelle Realisierung

Die experimentelle Realisierung und Charakterisierung reiner CdSe- oder ZnSe-Nanokristalle verschiedener Größen ist in der Physik und physikalischen Chemie seit langem etabliert, und es lässt sich eine Fülle an entsprechender Literatur finden (vergl. z. B. [CSA94, NB96, ARH⁺99, ARH01, DSL⁺07, CLR⁺09] für CdSe und [ZXZ⁺05, RLGM08, CXS09] für ZnSe).

Wir wollen uns in diesem Kapitel auf den Vergleich mit einem Experiment von Zhong *et al.* aus [ZFZ⁺07] konzentrieren. In diesem werden sphärische $Cd_xZn_{1-x}Se$ -NK durch eine Kationen-Austausch-Reaktion aus reinen ZnSe-NK in Lösung hergestellt und aufgrund ihres UV-vis und PL-Spektrums bei Raumtemperatur charakterisiert. Der Durchmesser der ursprünglichen ungemischten ZnSe-NK beträgt $d = (3.1 \pm 0.3)$ nm; werden alle Kationen ersetzt, erhält man reine CdSe-NK mit $d = (3.2 \pm 0.3)$ nm. Die Größen unterliegen allerdings einer gewissen Verteilung. Die Konzentrationen x und $1 - x$ der resultierenden NK in Lösung wurden sowohl stöchiometrisch aufgrund der Menge an zugefügtem Cd^{2+} relativ zum ZnSe, als auch im Nachhinein anhand von ICP-Massenspektroskopie (engl. „inductively coupled plasma“) überprüft. Hieraus wird schon klar, dass auch in diesem Experiment die Konzentration wieder eine anhand der makroskopischen Probe ermittelte Größe ist, und über das Ensemble an Nanostrukturen gemittelt wird, so dass die einzelnen NK natürlich neben der Konfigurationsunordnung durch das Ersetzen der Kationen zusätzlich einer gewissen Konzentrationsunordnung unterliegen werden. Eine schematische Darstellung der experimentellen Realisierung findet sich in Abb. 9.1.

9.3. Tight-Binding-Modellierung mit exakter Unordnung

9.3.1. Modellgeometrie

Wie bereits in der Einleitung zu diesem Kapitel angedeutet, modellieren wir die hier vorliegenden NK mit einer konsequenten Kombination aus der Vorgehensweise aus Kapitel 5, in welchem wir ungemischte QP simuliert haben, mit der Realisierung der „exakten“ Unordnung wie in den Superzellen-Rechnungen aus Kapitel 8. Streng genommen wissen wir nicht, ob sich die Kristallstruktur mit der Konzentration x ändert. Es wird oftmals in der Literatur geäußert, dass bei CdSe-NK mit $d < 4$ nm experimentell nicht mehr eindeutig zwischen Zinkblende- und Wurtzit-Struktur unterschieden werden kann [TRK⁺01],¹ aber der Einfluss der unterliegenden Symmetrie auf die elektronischen Eigenschaften dann auch vernachlässigbar ist [NB96, Gru97]. In [SC05] wurden reine CdSe-NK mit einem TB-Modell unter Annahme einer unterliegenden Zinkblende-Struktur simuliert; wir werden diesem Vorgehen entsprechend folgen und modellieren einen sphärischen $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -QP mit Durchmesser d mit unterliegender Zinkblende-Struktur über dem gesamten Konzentrationsbereich $1 \geq x \geq 0$. Die räumliche Auflösung der Struktur ist dabei wieder mit einer Genauigkeit von einer halben konventionellen Gitterkonstanten a möglich. Dies entspricht bei den in Anhang B gegebenen Gitterkonstanten von CdSe und ZnSe einer Auflösung von ca. 3 Å, was der Genauigkeit der experimentellen Bestimmung des Durchmessers d in [ZFZ⁺07] mit Hilfe eines Transmissionselektronenmikroskops entspricht.

Jeder Gitterplatz des unterliegenden fcc-Bravais-Gitters ist bei der EBOM-Modellierung wieder eindeutig mit entweder CdSe oder ZnSe besetzt. Da die Konzentration x im Experiment wie im letzten Abschnitt beschrieben für eine makroskopische Probe eingestellt wurde, besetzen wir wieder in jeder von N Realisierungen jeden Gitterplatz mit der Wahrscheinlichkeit x mit CdSe bzw. $1 - x$ mit ZnSe. Somit realisieren wir im Einklang mit den experimentellen Bedingungen wieder sowohl Konfigurationsunordnung, als auch Konzentrationsunordnung. Entsprechend Gl. (4.43) benutzen wir wieder die TB-Hopping-ME $E_{\alpha\alpha'}(klm)$ des reinen A- oder B-Materials für die entsprechenden Gitterplätze. Aufgrund ihrer Kugelform, dem Vorliegen in Lösung und dem Fehlen einer zusätzlichen geschlossenen Shell-Schicht aus einem weiteren Material sind kolloidale NK dieser Art praktisch verspannungsfrei [Ali96]. Hopping-ME zwischen Einheitszellen verschiedenen Materials werden wieder durch ihr arithmetisches Mittel angenähert.

¹Interessanterweise zeigen Zhong *et al.* in [ZFZ⁺07] aber Röntgenbeugungs-Resultate, die ihrer Aussage nach auf Zinkblende-Struktur auch bei den reinen CdSe-NK hinweisen.

9.3.2. Wahl der Modell- und Materialparameter

Das Einschlusspotential an der Grenze des NK wird von uns als unendlich hoch angenommen, und somit in der Praxis dadurch realisiert, dass die Hopping-Wahrscheinlichkeit zwischen dem QP-Material und der Umgebung auf Null gesetzt wird. Diese gängige Herangehensweise [LPW98, LJW⁺01, LKJ⁺02, SC05] simuliert eine perfekte Oberflächenpassivierung durch Wasserstoff oder andere Liganden. Eine aus physikalischer Sicht realistischere Modellierung des Randes der Struktur könnte beispielsweise über eine endliche Potentialbarriere für die Elektronen und Löcher erfolgen, deren Höhe von der Art der Oberflächenpassivierung oder -rekonstruktion abhängt. Allerdings würde dies die Einführung zweier weiterer, mutmaßlich konzentrationsabhängiger Parameter erfordern, so dass wir davon absehen werden. Zudem haben theoretische Studien an reinen NK gezeigt, dass die Einführung einer endlichen Potentialbarriere in dem von uns betrachteten Größenbereich der Strukturen nur vernachlässigbare Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften hat [Ein92].

Bei der Berechnung der elektronischen Eigenschaften der A_xB_{1-x} -Volumenkristalle haben wir für $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ gezeigt, dass $N_{\mathbf{R}} = 4000$ Gitterplätze und $N = 50$ Wiederholungen ausreichen, um Finite-Size-Effekte im Hinblick auf die Berechnung der Bandlücke zu beseitigen. Bei den Nanokristallen ist die Zahl der Gitterplätze natürlich durch die Größe vorgegeben und lediglich die Zahl der Wiederholungen N pro Konzentration verbleibt in dieser Hinsicht als Modellparameter. Wir werden auch in diesem Kapitel $N = 50$ wählen; es wurde stichprobenartig überprüft, dass Eigenschaften wie die durchschnittliche Ein-Teilchen-Anregungslücke, oder die später noch zu erläuternde Bestimmung der Linienposition im optischen Spektrum damit reproduzierbar auf 0.01 eV genau möglich sind.

Der verwendete Satz an Materialparametern zur Berechnung der Ein-Teilchen-Eigenschaften ist wieder derjenige aus Anhang B, unter Verwendung der Bandlücken von CdSe und ZnSe bei $T \approx 0$ K. Dies ist auch sinnvoll, da wir in einem ersten Schritt die größenabhängige Ein-Teilchen-Anregungslücke der ungemischten NK unter anderem mit experimentellen Ergebnissen aus bei niedrigen Temperaturen vorgenommenen Messungen mit Hilfe von Tunnelspektroskopie vergleichen wollen, um unsere Modellierung für die Grenzfälle zu überprüfen. Die Messung des optischen Spektrums von Zhong *et al.* wurde jedoch bei Raumtemperatur durchgeführt. Eine mögliche Lösung wäre theoretisch die nachträgliche Verwendung von Raumtemperatur-Bandlücken für CdSe und ZnSe, wie in Abschnitt 8.3.² Bei der Modellierung von Quantenpunkten werden allerdings die Reihenfolge der Ein-Teilchen-Zustände und somit im Endeffekt auch die optischen Auswahlregeln empfindlich von den effektiven Massen bzw. Luttinger-Parametern abhängen (vergl. z. B. [MBC10]). Der Grundzustands-Übergang $e_1 - h_1$ in

²Eine andere Alternative wäre natürlich die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Energien über empirische Zusammenhänge, wie die Formel von Varshni [Var67]; ein Blick in einschlägige Tabellenwerke wie [MRS99] oder die Literatur für NK [DSL⁺07, CLR⁺09] zeigt jedoch rasch, dass die dafür empfohlenen Parameter mit sehr großen Unsicherheiten behaftet sind.

den reinen CdSe- und ZnSe-NK sollte „dunkel“ sein [ERK⁺96], d. h. das entsprechende Dipol-ME sollte verschwinden. Wir nehmen an dieser Stelle bereits vorweg, dass dies bei Verwendung der Raumtemperatur-Bandlücke von CdSe aus [Ada04] in Kombination mit den restlichen VB-Parametern nicht mehr der Fall ist. Dies ist letztlich wieder eine Konsequenz der Tatsache, dass die Luttinger-Parameter γ_i keine direkt messbaren eindeutigen Größen sind, sondern Modellannahmen unterliegen. Die Verwendung alternativer γ_i aus der selben Veröffentlichung [Ada04] löst dieses Problem auch nicht, sondern führt sogar schon für die Bandstruktur des Volumenmaterials zu unphysikalischen Lösungen (vergl. auch Abschnitt 4.5, Abb. 4.7).

Wir werden daher im ganzen Kapitel einen einheitlichen Parametersatz aus Anhang B benutzen, und für die Berechnung der optischen Spektren bei Raumtemperatur gegebenenfalls die TB-Hopping-ME direkt so anpassen, dass die experimentell bestimmte Position für die reinen Grenzfälle bei $x = 0$ und $x = 1$ reproduziert wird, ohne die Auswahlregeln zu ändern. Dies garantiert die korrekten Randbedingungen, wenn wir den Einfluss der Mischung und Unordnung untersuchen und steht außerdem im Einklang mit unserer Vorgehensweise bei der Bestimmung von $E_g(x)$ für die A_xB_{1-x} -Volumenmaterialien, bei der die Bandlücke für $x = 0$ und $x = 1$ über die Materialparameter des reinen A- und B-Materials vorgegeben wird. Zudem ist eine solche Anpassung ein gängiges Verfahren bei der Anwendung von parametrisierten Modellen auf experimentell überprüfbarere Systeme, um den Einfluss von Unsicherheiten wie der begrenzten Ortsauflösung in Theorie und experimenteller Charakterisierung, schwankenden experimentellen Randbedingungen, verbleibenden Unsicherheiten in den Materialparametern u. ä. effektiv zu berücksichtigen (vergl. [LJW⁺01] für das ETBM, [FZ00] für empirische Pseudopotential-Rechnungen u. v. a.). Es sollte allerdings ausdrücklich an dieser Stelle betont werden, dass keine Eigenschaften der *gemischten* A_xB_{1-x} -NK an experimentelle Eigenschaften angepasst werden, sondern sich die Ergebnisse für $1 > x > 0$ direkt aus der Realisierung der exakten Unordnung aus den reinen Grenzfällen ergeben werden.

Der Valenzbandversatz zwischen CdSe und ZnSe wird wie schon bei der Modellierung des $Cd_xZn_{1-x}Se$ -Volumenmaterials zu $\Delta E_v = 0.22$ eV gewählt. Wir sind bereits in Abschnitt 8.2.4 kritisch auf die Bedeutung dieses Parameters in Rechnungen für ungeordnete Systeme eingegangen. Es sei daher an dieser Stelle vorweg genommen, dass auch die Resultate für die gemischten NK zumindest für das vorliegende Materialsystem und die NK-Größe $d \approx 3$ nm nicht empfindlich gegenüber einer Variation von ΔE_v zwischen 0 und 0.3 eV sind. Dies ist auch nicht verwunderlich, da das Einschlusspotential der Ladungsträger im Gegensatz zu dem von überwachsenen selbstorganisierten QP in unserem Fall durch den Potentialsprung an der NK-Grenzfläche und nicht durch den Valenzbandversatz erzeugt wird.

9.4. Ein-Teilchen-Energien und -Zustände

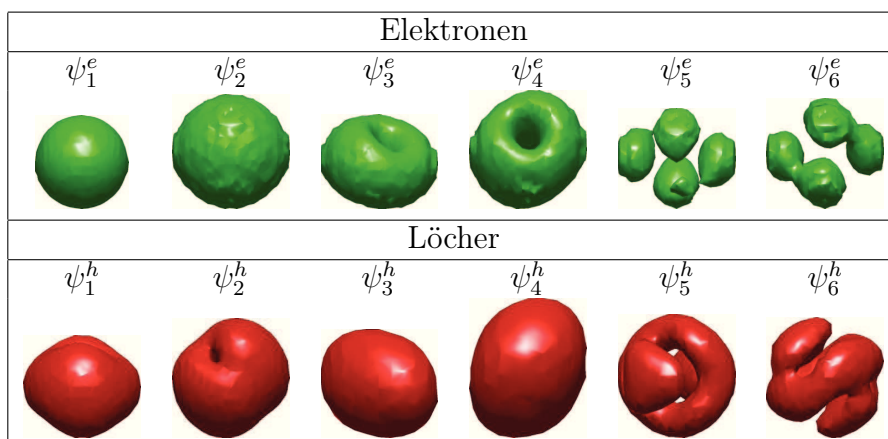
Eine gewünschte Zahl von Tight-Binding-Ein-Teilchen-Eigenzuständen $|\psi_i^e\rangle, |\psi_i^h\rangle$ und zugehörigen Energien e_i, h_i von Elektronen e oder Löchern h kann wieder aus der (parallelisierten) Diagonalisierung der resultierenden Hamilton-Matrix für jede Realisierung, Konzentration und Größe erhalten werden, wobei wir uns wie schon in Kapitel 5 wieder auf einige Zustände um die Ein-Teilchen-Anregungslücke herum beschränken werden. Ähnlich wie bei der Simulation der gemischten Volumenmaterialien auf endlichen Superzellen wird auch im Fall der gemischten Nanostrukturen das Auffinden der korrekten Eigenwerte durch die Unordnung und den einhergehenden Bruch der räumlichen Symmetrien aus numerischer Sicht erheblich erschwert, da Eigenwerte von vormals entarteten Niveaus um teilweise sehr kleine Beträge voneinander aufgespalten werden. Auch hier können wir uns aber wieder das in Abschnitt 1.3.2 vorgestellte Theorem von Kramers als Minimalkriterium zunutze machen; da die Zeitumkehrinvarianz erhalten bleibt, muss jeder Eigenwert auch im ungeordneten System wieder zweifach entartet sein. Ein Satz von Lösungsvektoren zu einer Menge von Eigenwerten, die nicht alle die zweifache Entartung aufweisen, kann somit beispielsweise als fehlerhaft verworfen werden.

9.4.1. Resultate für ungemischte Nanokristalle

In diesem Abschnitt wollen wir zunächst die ungemischten Grenzfälle $x = 1$ und $x = 0$ betrachten, um die Verlässlichkeit unserer EBOM-Rechnungen insbesondere im vom Experiment von Zhong *et al.* realisierten Größenbereich von $d \approx 3$ nm zu überprüfen. Wir werden uns dabei vornehmlich auf die Diskussion der Resultate für den Fall $x = 1$, also reine CdSe-Nanokristalle beschränken, weil der Fall $x = 0$ qualitativ keine neuen Einsichten bringt und die Diskussion dann im Wesentlichen identisch reproduziert werden müsste. Zudem werden wir die Diskussion der Symmetrieeigenschaften und Entartungen im Vergleich zu Kapitel 5 sehr knapp halten, da es uns in dem vorliegenden Kapitel vor allem um die Eigenschaften der gemischten NK geht. Die Ein-Teilchen-Energien und das Symmetrieverhalten von ungemischten II-VI-NK wurden bereits ausgiebig in der Literatur diskutiert, vergl. [Ein92, NRR92, RN93, WZ96, FZ97, FFWZ99, LW04, SC05, SSC07].

Speziell für reine CdSe-NK wurden vergleichbare TB-Rechnungen bereits von Schulz *et al.* mit dem $s_c p_a^3$ -ETBM vorgenommen [SC05, SSC07]. Dort findet sich auch eine etwas ausführlichere Diskussion, die sich auf diesen reinen Grenzfall konzentriert. Da in dieser Veröffentlichung auch etwas irreführende Schlussfolgerungen zum Einfluss der Spin-Bahn-WW auf die Ein-Teilchen-Bandlücke gezogen werden, haben wir zusätzlich noch Rechnungen unter Vernachlässigung des Einflusses des Elektronenspins vorgenommen und werden eine entsprechende kurze Diskussion liefern.

Abbildung 9.2 zeigt eine Visualisierung der ersten sechs in den CdSe-NK gebunde-

**Abbildung 9.2.:**

Visualisierung der ersten sechs in den CdSe-NK gebundenen Elektronen- und Lochzustände durch Flächen konstanter Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $|\psi_i^\lambda(\mathbf{r})|^2$, berechnet mit dem sp^3 -EBOM inkl. Spin-Bahn-Wechselwirkung. Die Iso-Oberflächen entsprechen jeweils einem Wert von 30% des Maximalwertes. Die teilweise sichtbaren „Rauigkeiten“ sind Artefakte der zur Visualisierung notwendigen Interpolation der Daten vom unterliegenden fcc-Bravais-Gitter auf ein einfach kubisches Gitter.

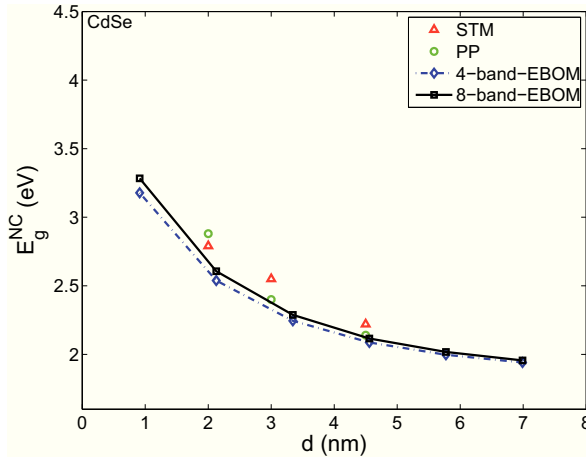
nen Elektronen- und Lochzustände durch Flächen konstanter Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $|\psi_i^\lambda(\mathbf{r})|^2$ ($\lambda = \{e, h\}$), berechnet mit dem sp^3 -EBOM inkl. Spin-Bahn-Wechselwirkung. Die Iso-Oberflächen entsprechen dabei einem Wert von 30% des Maximalwertes. Die hier gezeigten Aufenthaltswahrscheinlichkeiten finden sich so qualitativ für fast alle berechneten Größen sowohl der reinen CdSe- als auch ZnSe-NK wieder; lediglich für Durchmesser von $d \approx 2$ nm finden sich Abweichungen von den im Folgenden diskutierten Eigenschaften, vornehmlich durch eine Änderung der Reihenfolge der Zustände. Da wir bei solch kleinen Strukturen aufgrund der niedrigen Zahl an Gitterplätzen sicherlich den Gültigkeitsbereich einer Modellierung mit einem ETBM verlassen, soll dies nicht Gegenstand der vorliegenden Diskussion sein; beispielsweise haben Lee *et al.* in [LJW⁺01] gezeigt, dass auch die Coulomb-WW in NK/QP mit Durchmessern kleiner als 2 nm nicht mehr verlässlich mit TB-Modellen berechnet werden kann. Zudem sind in Tab. 9.1 die Ein-Teilchen-Energien für die sechs niedrigsten Elektronenzustände e_{1-6} und sechs höchsten Lochzustände h_{1-6} für die ungemischten CdSe- und ZnSe-NK mit $d \approx 3.2$ bzw. 3.1 nm aufgeführt. Jeder dieser Zustände ist natürlich wieder zusätzlich zweifach Kramers-entartet, der entsprechende Index wird von uns im Folgenden wieder konsequent unterdrückt.

Deutlich erkennbar ist wieder eine s -artige Symmetrie der ersten beiden Elektronenzustände ψ_1^e und ψ_2^e . Da das Einschlusspotential bei Vernachlässigung der unterliegenden Gitterstruktur eine sphärische Symmetrie aufweisen würde, liegt an dieser Stelle eine Klassifizierung als Wasserstoff-ähnliche $1s$ - bzw. $2s$ -Zustände nahe. Es fol-

Tabelle 9.1.:

Ein-Teilchen-Energien für die sechs niedrigsten Elektronenzustände e_{1-6} und sechs höchsten Lochzustände h_{1-6} für die ungemischten CdSe- und ZnSe-NK mit $d \approx 3.2$ bzw. 3.1 nm. Jeder dieser Zustände ist zusätzlich zweifach Kramers-entartet. Alle Energien sind relativ zur VB-Oberkante von ZnSe angegeben, die Volumen-Bandlücke von CdSe befindet sich somit zwischen 0.22 eV und 1.98 eV, diejenige von ZnSe zwischen 0 und 2.82 eV.

CdSe NK				ZnSe NK			
Elektronen		Löcher		Elektronen		Löcher	
e_1 (eV)	2.377	h_1 (eV)	0.089	e_1 (eV)	3.269	h_1 (eV)	-0.114
e_2 (eV)	2.703	h_2 (eV)	0.089	e_2 (eV)	3.657	h_2 (eV)	-0.114
e_3 (eV)	2.707	h_3 (eV)	0.082	e_3 (eV)	3.659	h_3 (eV)	-0.119
e_4 (eV)	2.707	h_4 (eV)	0.082	e_4 (eV)	3.659	h_4 (eV)	-0.119
e_5 (eV)	3.014	h_5 (eV)	0.026	e_5 (eV)	4.045	h_5 (eV)	-0.139
e_6 (eV)	3.014	h_6 (eV)	0.026	e_6 (eV)	4.045	h_6 (eV)	-0.139


Abbildung 9.3.:

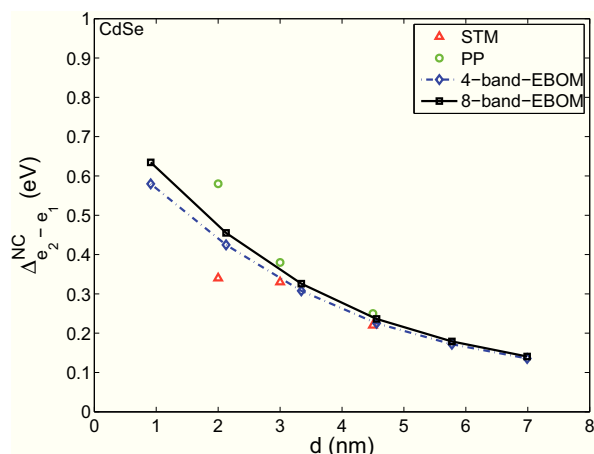
Abhängigkeit der Ein-Teilchen-Energielücke $E_g^{\text{NC}} = e_1 - h_1$ der reinen CdSe-NK vom Durchmesser d , jeweils berechnet inkl. (8-Band-EBOM, schwarz) und ohne (4-Band-EBOM, blau) Spin-Bahn-WW. Zusätzlich eingezeichnet sind Resultate aus empirischen Pseudopotential-Rechnungen (PP) aus [FZ00] (grün), sowie experimentelle Resultate aus [ARH⁺99], die mit Hilfe von Tunnelspektroskopie am STM gewonnen wurden (rot).

gen mit ψ_3^e und ψ_4^e zwei entartete p_{\pm} -artige Zustände, während die entarteten Zustände ψ_5^e und ψ_6^e aufgrund der nodalen Struktur als d -artig bezeichnet werden können. Die Lochzustände unterliegen wie schon bei den in Kapitel 5 diskutierten GaN/AlN-QP wieder deutlichen Bandmischungseffekten und sind nicht eindeutig nach ihrer nodalen Struktur klassifizierbar. So weist beispielsweise keine der hier gezeigten Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für die Löcher Rotationssymmetrie auf. Zusätzlich zur Kramers-Entartung zeigen alle Lochzustände eine paarweise Entartung. Ein Vergleich mit der Diskussion in [SC05] zeigt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Resultaten des $s_c p_a^3$ -ETBM und den hier durchgeführten EBOM-Rechnungen.

Die Abhängigkeit der Ein-Teilchen-Energielücke $E_g^{\text{NC}} = e_1 - h_1$ der reinen CdSe-NK vom Durchmesser d , jeweils berechnet mit und ohne Spin-Bahn-WW, findet sich in Abb. 9.3. In Abb. 9.4 findet sich die Größenabhängigkeit der energetischen Aufspaltung

Abbildung 9.4.:

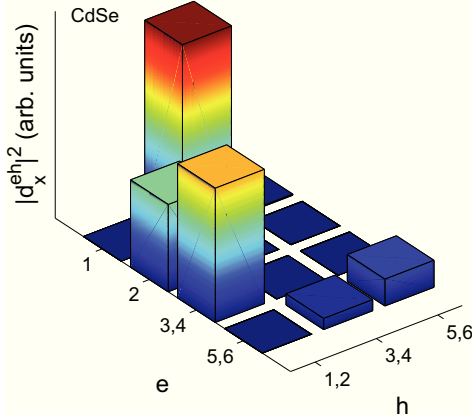
Abhängigkeit der energetischen Aufspaltung $\Delta_{e_2-e_1}^{\text{NC}}$ der reinen CdSe-NK vom Durchmesser d , wieder jeweils berechnet inkl. (8-Band-EBOM, schwarz) und ohne (4-Band-EBOM, rot) Spin-Bahn-WW. Zusätzlich sind wieder die empirischen Pseudopotential-Resultate (PP) [FZ00] (grün) und die experimentellen STM-Resultate [ARH⁺99] (rot) eingezeichnet.



$\Delta_{e_2-e_1}^{\text{NC}}$ für diese NK. Darüber hinaus haben wir in beiden Abbildungen zusätzlich zum Vergleich die Resultate aus empirischen Pseudopotential-Rechnungen von Franceschetti und Zunger [FZ00] eingezeichnet, sowie experimentelle Resultate, welche von Alperson *et al.* mit Hilfe von Tunnelspektroskopie einzelner CdSe-NK am Rastertunnelmikroskop (engl. „scanning tunneling microscope“ kurz STM) gewonnen wurden.

Sowohl die Energielücke, als auch die Aufspaltungen zeigen natürlich zuvorderst die schon aus dem simplen Potentialtopf-Modell der elementaren Quantenmechanik folgende charakteristische reziproke Größenabhängigkeit. In beiden Bildern können wir zunächst eine gute Übereinstimmung unserer Resultate insbesondere mit den Ergebnissen der weitaus aufwändigeren atomistischen Pseudopotential-Modellierung feststellen. Die STM-Resultate weichen etwas stärker von den theoretisch erhaltenen Resultaten ab. Allerdings haben wir bereits erwähnt, dass insbesondere die Größenkontrolle für kleine NK (neben ohnehin immer vorhandenen experimentellen Schwierigkeiten und Ungenauigkeiten) sehr schwierig ist, so dass wir auch hier gerade in Anbetracht der Einfachheit der verwendeten TB-Modelle sicherlich von einer ausreichend guten Übereinstimmung sprechen können. Größere Abweichungen von den empirischen Pseudopotential-Resultaten werden vor allem wieder für sehr kleine Strukturen ($d \leq 2$ nm) deutlich, so dass wir uns bei der Modellierung der gemischten NK auf größere Durchmesser beschränken werden.

Zuletzt wollen wir an dieser Stelle darauf hinweisen, dass sich die Resultate der EBOM-Rechnungen mit und ohne Spin-Bahn-WW offensichtlich nur schwach unterscheiden, insbesondere für größere d . Dieses Resultat steht im Widerspruch zu den Resultaten und Aussagen von Schulz *et al.* in [SC05] und [SSC07], da in diesen Veröffentlichungen betont wird, die Einbeziehung der Spin-Bahn-WW wäre schon zur Reproduktion der korrekten Ein-Teilchen-Energielücke nötig. Bei genauerer Betrachtung stellt sich allerdings heraus, dass die starke Abweichung der Resultate ohne Spin in diesen Arbeiten eine Unzulänglichkeit des dort verwendeten $s_c p_a^3$ -ETBM darstellt, in


Abbildung 9.5.:

Betragsquadrat der Dipol-ME d_x^{eh} der reinen CdSe-NK mit $d \approx 3.2$ nm für e_{1-6} und h_{1-6} . Energetisch entartete Zustände wurden in einem gemeinsamen Feld zusammengefasst. Der energetisch niedrigste von den hier sichtbaren dominanten Übergängen ist $e_1 - h_{3,4}$.

welchem ohne Spin nur eine Anpassung an die effektive Masse des SO-Bandes möglich ist. Da diese auch in diesem Materialsystem deutlich kleiner ist, als diejenige der hh/lh-Valenzbänder, fehlen im NK-Spektrum entsprechende Lochzustände nahe der Bandkante. Somit ist die scp_a^3 -Parametrisierung im Gegensatz zum sp^3 -EBOM nicht geeignet, um den Einfluss des Spins auf die elektronischen Eigenschaften dieser Nanostrukturen zu untersuchen. Da wir allerdings schon in Abschnitt 8.2.4 festgestellt haben, dass die in diesem II-VI-System recht große Spin-Bahn-Aufspaltung im Falle gemischter Systeme durchaus einen größeren Einfluss auf die Energielücke haben kann, werden wir im Folgenden den Spin immer berücksichtigen.

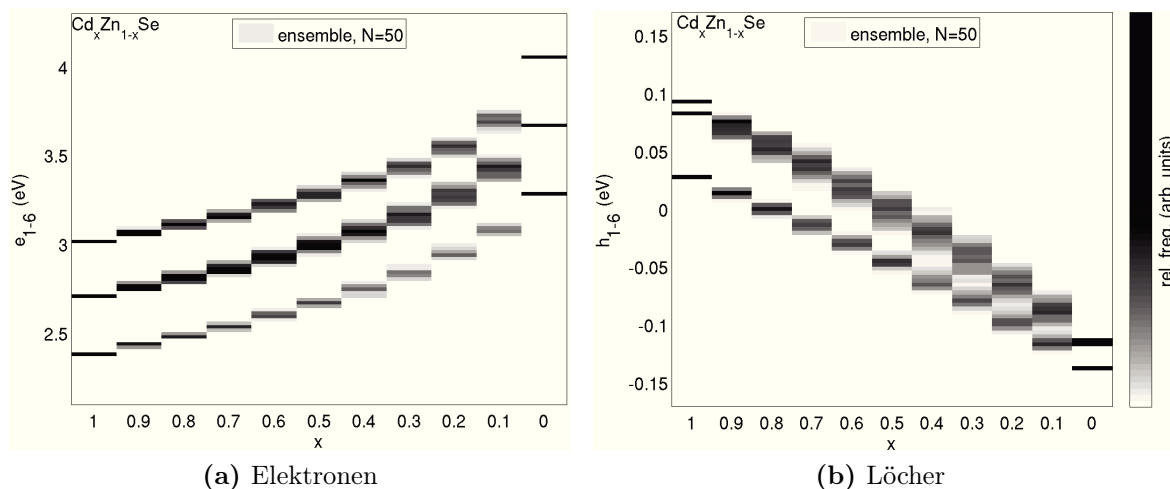
Abschließend wollen wir noch kurz auf die Auswahlregeln im reinen Grenzfall eingehen. Die Berechnung der Dipol-ME $d_{ij}^{eh} = \mathbf{p}_E \cdot \mathbf{d}_{ij}^{eh}$ aus den Ein-Teilchen-Wellenfunktionen $\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}\alpha} c_{\mathbf{R}\alpha}^i \phi_{\mathbf{R}\alpha}(\mathbf{r})$ in unserem TB-Modell wurde bereits ausführlich in Abschnitt 5.4.2 behandelt; wir werden diese dementsprechend wieder wie in Gl. (5.11) durch

$$d_{ij}^{eh} = e_0 \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \sum_{\alpha\alpha'} (c_{\mathbf{R}\alpha}^{i,e})^* c_{\mathbf{R}'\alpha'}^{j,h} \mathbf{p}_E \cdot \mathbf{R} \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \delta_{\alpha\alpha'},$$

mit \mathbf{p}_E als Polarisationsvektor des Lichtes und \mathbf{R} als den Vektoren des unterliegenden fcc-Gitters annähern. Da durch die annähernd sphärische Symmetrie des Einschlusspotentials der NK als Gesamtsystem im sp^3 -EBOM kubische Symmetrie besitzt, ist die Wahl der Orientierung von \mathbf{p}_E hier ohne Bedeutung,³ und wir wählen die Polarisationsrichtung willkürlich zu [100].

In Abb. 9.5 ist das Betragsquadrat $|d_x^{eh}|^2$ der entsprechenden Dipol-ME der reinen CdSe-NK mit $d \approx 3.2$ nm für e_{1-6} und h_{1-6} aufgetragen. Die Werte für Übergänge zwischen energetisch entarteten Zuständen wurden hier jeweils in einem gemeinsamen Feld zusammengefasst. Man erkennt deutlich sichtbar drei dominierende nichtverschwindende ME für die Übergänge $e_1 - h_{3,4}$, $e_2 - h_{1,2}$ und $e_{3,4} - h_{1,2}$. Der Grund-

³Die zugehörige Suszeptibilität lässt sich als Tensor zweiter Stufe durch eine Matrix darstellen, welche im Fall kubischer Symmetrie einen dreifach entarteten Eigenwert aufweist.

**Abbildung 9.6.:**

Verteilung der Ein-Teilchen-Energien der sechs niedrigsten Elektronenzustände e_{1-6} und sechs höchsten Lochzustände h_{1-6} der $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -NK mit $d \approx 3.2$ nm für $N = 50$ Realisierungen pro Konzentration. Die Graustufen geben die relative Häufigkeit der jeweiligen Werte an. Jeder Zustand ist wieder zusätzlich zweifach Kramers-entartet. Alle Energien sind relativ zur VB-Oberkante von ZnSe angegeben.

zustandsübergang $e_1 - h_{1,2}$ ist dagegen dunkel, in Übereinstimmung mit experimentellen und theoretischen Resultaten aus der Literatur [ERK⁺96, ZFZ⁺07, RLG08]. Die hier nicht gezeigten Resultate für die reinen ZnSe-NK unterscheiden sich lediglich quantitativ, ergeben aber ansonsten die selben dominierenden nicht-verschwindenden Übergänge, was ebenfalls in Übereinstimmung mit der Literatur ist.

Da wir nun die Zuverlässigkeit unserer Modellierung der $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -NK für die ungemischten Grenzfälle überprüft haben, werden wir uns nun näher mit den wirklichen ungeordneten Realisierungen ($1 \geq x \geq 0$) beschäftigen. Die aus der Viel-Teilchen-Modellierung mit Hilfe der Konfigurationswechselwirkung resultierenden optischen Eigenschaften für die reinen CdSe- und ZnSe-NK werden wir aus Gründen der Kompaktheit als Grenzfälle der Modellierung für die gemischten Realisierungen behandeln.

9.4.2. Resultate für gemischte Nanokristalle

In diesem Abschnitt wollen wir uns näher damit befassen, wie sich die Mischung der beiden Materialien CdSe und ZnSe auf die Ein-Teilchen-Energien der NK auswirkt. Alle Rechnungen wurden wieder für die Größe der NK aus dem Experiment von Zhong *et al.* zwischen $d \approx 3.2$ nm ($x = 1$) und $d \approx 3.1$ nm ($x = 0$) durchgeführt.

Die Abbildung 9.6 zeigt die Verteilung der Ein-Teilchen-Energien der sechs niedrigsten Elektronenzustände e_{1-6} und sechs höchsten Lochzustände h_{1-6} der $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -

NK für $N = 50$ Realisierungen pro Konzentration., wobei die Graustufen die relative Häufigkeit der jeweiligen Werte angeben. Jedes dieser Energieniveaus ist wieder zusätzlich zweifach Kramers-entartet. Im Falle der ungemischten NK ($x = 1$ und $x = 0$) zeigen die Linien natürlich die dem letzten Abschnitt zu entnehmenden zusätzlichen Entartungen aufgrund der räumlichen Symmetrien des Systems. Wir wollen im Folgenden einige wesentliche Punkte festhalten, die wir der Darstellung entnehmen können:

1. Es ist leicht erkennbar, dass die Energieniveaus für die gemischten NK ($0 < x < 1$) durch die Unordnung deutlich verbreitert werden.
2. Die Verbreiterung in den gemischten NK ist umso stärker ausgeprägt, je niedriger die Konzentration x des Materials mit der kleineren Bandlücke (CdSe) ist.
3. Bei den Lochzuständen ist insbesondere für $x < 0.5$ und die Zustände h_{1-4} die durch die Unordnung induzierte Verbreiterung der Energieniveaus so stark, dass sie den Betrag der Aufspaltungen zwischen den einzelnen Niveaus übersteigt. Eine eindeutige Zuordnung der verbreiterten Niveaus des Ensembles zur ursprünglichen Reihenfolge der Energien ist somit nicht mehr möglich, da eine Art gemeinsames Kontinuum gebildet wird.

Schon allein der letzte Punkt stellt die prinzipielle Anwendbarkeit von simplen Molekularfeldnäherungen wie der VCA und der MVCA (siehe Abschnitt 7.4) in Frage. Da beide Näherungen wie mehrfach erwähnt allerdings in der Literatur verbreitet sind, wollen wir am Beispiel der über das Ensemble gemittelten Energielücke

$$E_g^{\text{NC,av}}(x) \equiv \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [e_1^i(x) - h_1^i(x)] \quad (9.2)$$

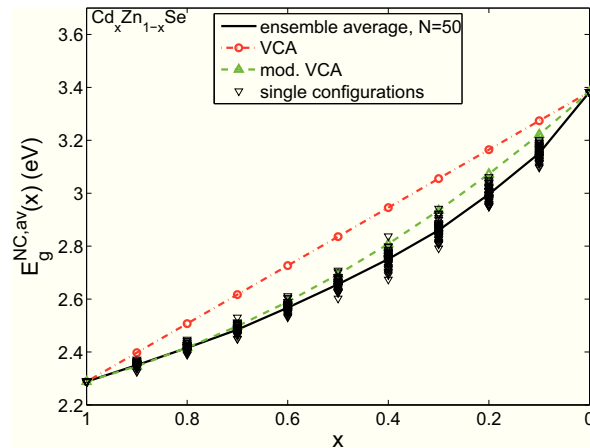
untersuchen, ob diese Ansätze zumindest das Verhalten solch gemittelter Größen als Funktion der Konzentration ansatzweise bestimmen können. Für die VCA-Resultate benutzen wir wieder eine lineare Interpolation der TB-Hopping-ME nach Gl. (7.3) während diese ME in der MVCA durch Gl. (7.4) angenähert werden. Der verwendete Bowling-Parameter $b = 0.6$ wurde dabei konsequenterweise wieder Superzellen-Rechnungen für das $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -Volumenmaterial für den identischen Satz an Materialparametern entnommen, so dass er genau das Verhalten der mittleren Bandlücke $E_g^{\text{av}}(x)$ aus Gl. (8.2) reproduziert.⁴

Das Ergebnis dieser Rechnungen findet sich in Abb. 9.7. Zusätzlich haben wir zu Vergleichszwecken die Resultate für die Energielücken $E_g^{\text{NC},i}(x) = e_1^i(x) - h_1^i(x)$ für die einzelnen Realisierungen mit eingezeichnet. Wir wollen nun wieder die wesentlichen Erkenntnisse festhalten.

⁴Man beachte, dass sich dieser Parameter für die *mittlere* Volumen-Bandlücke von dem aus Tab. 8.2 leicht unterscheidet, da sich der tabellierte Wert auf die Bandlücke des Ensembles gemäß der Definition (8.1) bezieht.

Abbildung 9.7.:

Mittelwert $E_g^{\text{NC,av}}$ der Energielücke für jede Konzentration x der $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -NK mit $d \approx 3.2$ nm, wieder für $N = 50$ (schwarz). Zusätzlich eingezeichnet sind die Werte $e_1^i(x) - h_1^i(x)$ für die einzelnen Realisierungen (engl. „single configurations“), sowie die Energielücken aus der VCA (rot) und der MVCA (grün). In der VCA ergibt sich $b \approx 0$, in der MVCA $b = (0.56 \pm 0.01)$ eV und aus den Ensemble-Rechnungen $b = (0.7 \pm 0.1)$ eV.



1. Die aus den Rechnungen mit exakter Unordnung folgende mittlere Energielücke $E_g^{\text{NC,av}}$ zeigt wieder ein ausgeprägtes Bowing als Funktion der Konzentration x .
2. Die Resultate aus der einfachen VCA können kein merkliches nichtlineares Verhalten reproduzieren und liegen im Rahmen der Ablesegenauigkeit auf einer Geraden.⁵
3. Auch für kleine Abweichungen vom reinen Grenzfall (also z. B. für $x = 0.9$ und $x = 0.1$) ist die VCA nicht in der Lage, die mittlere Energielücke zu reproduzieren, sondern liefert deutlich zu große Werte für $E_g^{\text{NC,av}}$. Selbst die größten im Ensemble vorkommenden einzelnen Energielücken $E_g^{\text{NC},i}$ liegen unter den VCA-Resultaten.
4. Die mittlere Energielücke aus der MVCA stimmt für größere Konzentrationen von CdSe ($x > 0.7$) gut mit den Ensemble-Resultaten überein, ab $x \leq 0.6$ treten jedoch größere Abweichungen auf.
5. Von der Tendenz her liefert die MVCA zu große Werte; die Endlichkeit des null-dimensionalen Systems sorgt also offenkundig für ein stärkeres Bowing der Energielücken als im Fall des Volumenmaterials.

Somit ist die einfache VCA absolut nicht dafür geeignet, die elektronischen Eigenschaften von solch kleinen NK zu beschreiben. Die MVCA liefert bis auf die fehlende Verbreiterung befriedigende Resultate für große Konzentrationen des Materials mit der kleineren Bandlücke (hier CdSe), versagt aber für die restlichen Mischverhältnisse. Dies ist auch nicht verwunderlich, da sowohl der Einfluss des Einschlusspotentials, als auch die Beschränkung der Unordnung auf die im Gegensatz zum Volumenmaterial endliche Systemgröße die Übertragbarkeit des Bowing-Verhaltens des A_xB_{1-x} -

⁵Bei genauerer Betrachtung zeigt sich im Gegensatz zum Volumenkristall eine durch das Einschlusspotential bedingte, sehr schwache Nichtlinearität der VCA-Energielücke der NK.

Volumenmaterials auf das einer niederdimensionalen A_xB_{1-x} -Struktur ohnehin fragwürdig erscheinen lassen. Ein weiterer Schwachpunkt der MVCA ist zudem die Reproduktion einer ausgeprägt parabolischen Abhängigkeit $E_g^{NC,av}(x)$ auch unter dem zusätzlichen Einfluss des Einschlusspotentials. Eine Regression der Resultate der MVCA ergibt einen Bowing-Parameter von $b = (0.56 \pm 0.01)$ eV; der kleine Fehler im Bereich der vereinbarten Ablesegenauigkeit zeigt eine nahezu perfekt quadratische Konzentrationsabhängigkeit an. Die über das ungeordnete Ensemble gemittelten Energielücken ergeben dagegen $b = (0.7 \pm 0.1)$ eV, also eine mittlere Abweichung der Einzelwerte von der quadratischen Regression, die eine Größenordnung über derjenigen der MVCA liegt. Dies zeigt, dass die Funktion $E_g^{NC,av}(x)$ bei der Realisierung echter Unordnung nur näherungsweise durch eine Parabel beschrieben werden kann. Zudem stimmt der entsprechende Bowing-Parameter nicht einmal innerhalb der Fehlergrenzen mit dem MVCA-Resultat überein.

Den Einfluss der Unordnung auf die (eigentlich auch schon aus den Ein-Teilchen-Zuständen berechenbaren) Dipol-ME werden wir im nächsten Abschnitt betrachten, in dem es um die optischen Eigenschaften der gemischten $Cd_xZn_{1-x}Se$ -NK gehen soll.

9.5. Optische Eigenschaften

Für die Berechnung der optischen Eigenschaften benutzen wir wieder den in Abschnitt 5.4 ausführlich diskutierten Formalismus; damit ergeben sich insbesondere die Coulomb-ME $V_{ijkl}^{\lambda\lambda'}$ wieder wie in Gl. (5.7) zu

$$V_{ijkl}^{\lambda\lambda'} = \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \sum_{\alpha\alpha'} \left(c_{\mathbf{R}\alpha}^{\lambda,i} \right)^* \left(c_{\mathbf{R}'\alpha'}^{\lambda',j} \right)^* c_{\mathbf{R}'\alpha'}^{\lambda',k} c_{\mathbf{R}\alpha}^{\lambda,l} V(\mathbf{R} - \mathbf{R}'),$$

mit

$$V(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} \quad \text{für } \mathbf{R} \neq \mathbf{R}',$$

und für $\mathbf{R} = \mathbf{R}'$

$$V(0) = \frac{1}{V_{pEZ}^2} \int_{pEZ} d^3r d^3r' \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \approx V_0.$$

Wegen des kleinen Durchmessers der hier behandelten NK, sowie der Tatsache, dass diese im Gegensatz zu den überwachsenen GaN/AlN-AP aus Kapitel 5 nicht in ein Medium mit ähnlichen dielektrischen Eigenschaften eingebettet sind, müssen allerdings Finite-Size-Effekte auf die Ladungsabschirmung berücksichtigt werden. Wir wollen uns daher etwas näher damit beschäftigen, wie man dies über die Wahl einer geeigneten, über alle Gitterplätze gemittelten Dielektrizitätskonstanten ϵ_r tun kann.

9.5.1. Berechnung der größenabhängigen Abschirmung

Es ist in der Literatur weithin bekannt, dass ε_r für kleine QP/NK ($d < 5$ nm) erheblich kleiner zu wählen ist, als der in Kapitel 5 verwendete Wert der Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstanten des Volumenmaterials $\varepsilon_\infty^{\text{bulk}}$; dies ist letztendlich bedingt durch eine Kombination aus „echten“ Finite-Size-Effekten, die sich in der Endlichkeit des Systems und des dadurch größeren Einflusses der Oberfläche widerspiegeln und der im Vergleich zum entsprechenden Volumenmaterial größeren Energielücke im QP (vergl. z. B. [WZ94a, WZ96] und besonders [CW05]).⁶ Weil die Coulomb-ME direkt mit $1/\varepsilon_r$ skalieren, ist eine sorgfältige und kohärente Wahl der dielektrischen Funktion wichtig, um experimentelle optische Spektren reproduzieren und vorhersagen zu können, insbesondere weil der Einfluss der Coulomb-WW bei kleineren NK-Durchmessern erheblich zunimmt.

Für das uns vorliegende Materialsystem werden wir einen ähnlichen Ansatz wählen wie Lee *et al.* in [LJW⁺01]. Die grundlegende Idee ist es, eine dielektrische Funktion zu benutzen, die sowohl vom Durchmesser d der Struktur als auch von der Entfernung r zwischen den geladenen Teilchen abhängt. Dieses erreicht man durch eine Kombination eines modifizierten Thomas-Fermi-Modells von Resta [Res77] für die r -Abhängigkeit, und einer Verallgemeinerung des sog. Penn-Modells [Pen62] für die d -Abhängigkeit. In dieser Kombination wurde das Modell zuerst von Franceschetti *et al.* in [FFWZ99] auf ungemischte NK aus InP und CdSe angewandt; dort findet sich auch eine detaillierte Behandlung der theoretischen Grundlagen. Explizit ergibt sich die dielektrische Funktion dann zu

$$\varepsilon_r(r, d) = \begin{cases} \varepsilon_\infty^{\text{NC}}(d) qr_0 / [\sinh(q(r - r_0)) + qr], & r < r_0 \\ \varepsilon_\infty^{\text{NC}}(d), & r \geq r_0, \end{cases} \quad (9.3)$$

mit der vom Material und der Größe abhängigen Funktion

$$\varepsilon_\infty^{\text{NC}}(d) = 1 + (\varepsilon_\infty^{\text{bulk}} - 1) \frac{(E_g^{\text{bulk}} + \Delta)^2}{[E_g^{\text{NC}}(d) + \Delta]^2}. \quad (9.4)$$

Hier ist $q = (4/\pi)^{1/2}(3\pi^2 n_0)^{1/3}$ die *Thomas-Fermi-Wellenzahl*⁷ (vergl. [Czy07, Kapitel 5.5]), mit der Valenzelektronendichte der Zinkblende-Struktur $n_0 = 32/a^3$. r_0 ist ein kritischer Radius, welcher über die selbstkonsistente Lösung der Gleichung

$$\sinh(qr_0)/qr_0 = \varepsilon_\infty^{\text{NC}}(d) \quad (9.5)$$

⁶In [DLA03] nehmen Delerue *et al.* gestützt auf TB-Rechnungen gar den Standpunkt ein, dass die Abweichung vom Verhalten im Volumenmaterial nur an einer dünnen Schicht nahe der Oberfläche auftrete, und der entsprechende Unterschied zwischen der Dielektrizitätskonstanten des Volumenmaterials und eines entsprechenden QP somit ein Resultat der Mittelung der ortsabhängigen dielektrischen Antwort-Funktion über die vorhandenen Gitterplätze sei.

⁷Man beachte, dass die Formel für diese Größe in [LJW⁺01] zumindest falsch abgedruckt ist; die Resultate von Lee *et al.* wären selbst davon aber nicht beeinflusst, da der Fehler sich für die von ihnen betrachteten NK-Größen nachprüfbar kaum bemerkbar macht.

bestimmt werden muss (vergl. wieder [FFWZ99]), und Δ ist im Wesentlichen die Bindungsenergie eines Exzitons im Volumenmaterial, welche experimentell aus $\Delta = E_2 - E_g^{\text{bulk}} < 0$, mit E_2 als der Energie des ersten ausgeprägten Maximums des Volumen-Absorptionsspektrums, erhalten werden kann. Entsprechend den experimentell verfügbaren Daten aus [Ada04] und [MRS99] benutzten wir $\Delta(\text{CdSe}) = 15$ meV and $\Delta(\text{ZnSe}) = 20$ meV in unseren Rechnungen. In unserer TB-Modellierung werden die geladenen Teilchen durch Anteile der Ladungsdichte an einem Gitterplatz \mathbf{R} angenähert, welche man aus den Einträgen $c_{\mathbf{R}\alpha}^i$ der TB-Eigenvektoren nach Gl. (4.41) erhält; innerhalb dieser Näherung kann r die Werte aller auftretenden Differenzvektoren $|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|$ annehmen. Dies ist auch wieder auf dem Niveau einer Monopol-Näherung und somit konsistent mit den konsequent in dieser Arbeit benutzten Näherungen für die Coulomb- und Dipol-ME.

Nun sind wir allerdings noch mit einem in der vorliegenden Arbeit bereits mehrfach angesprochenen Problem konfrontiert: Speziell für die Zinkblende-Modifikation von CdSe schwanken die Literaturwerte für $\varepsilon_\infty^{\text{bulk}}$ wieder in einem gewissen Maße. Benutzt man zudem unverdrossen Werte aus etablierten Tabellenwerken wie [MRS99] und [Ada04], verbleibt man mit $\varepsilon_\infty^{\text{bulk}}(\text{CdSe})/\varepsilon_\infty^{\text{bulk}}(\text{ZnSe}) \approx 1$. Diese Wahl ist sicherlich nicht für die Berechnung der Eigenschaften der vorliegenden gemischten $Cd_xZn_{1-x}Se$ -Systeme geeignet, da die Dielektrizitätskonstante mit zunehmender Bandlücke kleiner werden sollte.⁸ Um einen auch in dieser Hinsicht konsistenten Satz an Materialparametern nutzen zu können, benutzen wir an Stelle dessen eine Version des empirischen *Moss-Modells* für Verbindungshalbleiter aus [GR80], um $\varepsilon_\infty^{\text{bulk}}$ über

$$\varepsilon_\infty^{\text{bulk}} \approx \sqrt{\frac{k}{E_g^{\text{bulk}}}} \quad (9.6)$$

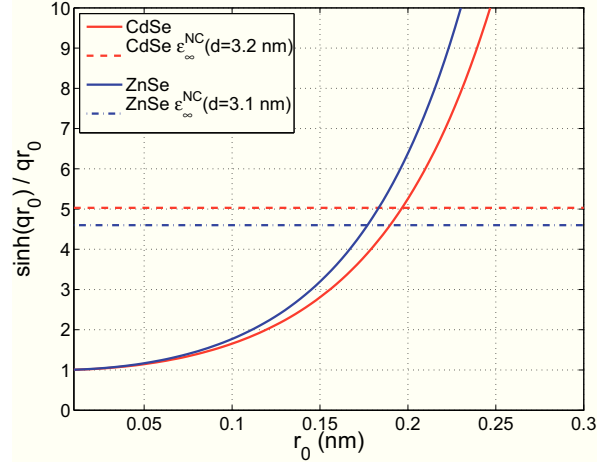
selbst aus der Bandlücke zu bestimmen. In dieser Näherung ist k ein empirischer Parameter von der Größe $k \approx 108$ eV für II-VI-Halbleiter. Mit den Bandlücken aus Anhang B erhalten wir daraus $\varepsilon_\infty^{\text{bulk}}(\text{CdSe}) \approx 7.83$ und $\varepsilon_\infty^{\text{bulk}}(\text{ZnSe}) \approx 6.19$. Letzterer Wert ist in guter Übereinstimmung mit etablierten experimentellen Werten für ZnSe (vergl. z. B. [MRS99]).

Nun haben wir zusammen mit der größenabhängigen Energielücke $E_d^{\text{NC}}(d)$ (siehe z. B. Abb. 9.3 für CdSe) alle notwendigen Informationen, um den kritischen Radius r_0 für die reinen CdSe- und ZnSe-NK für alle Größen aus den Gln. (9.4) und (9.5) zu bestimmen. Die Lösung von Gl. (9.5) ist exemplarisch für die reinen CdSe- und ZnSe-NK aus dem Experiment von Zhong *et al.* mit $d \approx 3.2$ nm in Abb. 9.8 dargestellt. Für alle in diesem Kapitel betrachteten NK, gleich welcher Größe und welchen Mischverhältnisses ergibt sich ein Radius r_0 zwischen 1.5 und 2.5 Å. Dies ist kleiner als der

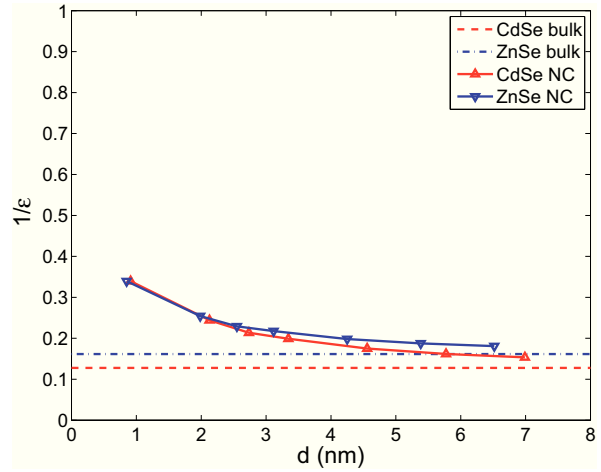
⁸Der Leser möge sich mit der anschaulichen Vorstellung behelfen, dass die Abschirmung in Halbleitern durch die Umordnung von Ladungsträgern aufgrund von Übergängen vom VB ins LB erfolgt, welche das Überwinden einer entsprechenden Energiedifferenz erfordert.

Abbildung 9.8.:

Graphische Lösung der Gleichung $\sinh(qr_0)/qr_0 = \varepsilon_\infty^{\text{NC}}(d)$ für die reinen CdSe- (rot) und ZnSe-NK (blau) mit $d \approx 3.2$ nm. Der kritische Radius r_0 ergibt sich jeweils aus dem Schnittpunkt von $\sinh(qr_0)/qr_0$ und $\varepsilon_\infty^{\text{NC}}(d)$.


Abbildung 9.9.:

Aus der dielektrischen Funktion resultierender Skalierungsfaktor $1/\varepsilon_\infty^{\text{NC}}(d)$ als Funktion des Durchmessers d der reinen CdSe- (rot) und ZnSe-NK (blau). Zum Vergleich ist zusätzlich der entsprechende Skalierungsfaktor $1/\varepsilon_\infty^{\text{bulk}}$ für das CdSe- und ZnSe-Volumenmaterial eingezeichnet.



Abstand $a/\sqrt{2}$ nächster Nachbarn im fcc-Bravais-Gitter von CdSe ($a/\sqrt{2} \approx 4.3$ Å) und ZnSe ($a/\sqrt{2} \approx 4.0$ Å). Gemäß Gl. (9.3) benutzen wir daher $\varepsilon_r(d) = \varepsilon_\infty^{\text{NC}}(d)$ für die Coulomb-ME $V(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ mit $\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'$.

Für den gitterplatz-diagonalen Anteil $V(0)$ der Coulomb-Wechselwirkung folgen wir den Empfehlungen aus [LJW⁺01]. In dieser Arbeit haben Lee *et al.* Monte-Carlo-Rechnungen mit TB-Orbitalen für ähnliche, ungemischte Si- und CdSe-NK durchgeführt; sie stellten fest, dass die effektive Abschirmung der gitterplatz-diagonalen Coulomb-Integrale ungefähr halb so groß ist, wie die langreichweitige, durch $\varepsilon_\infty^{\text{NC}}(d)$ gegebene Abschirmung. Wir benutzen daher für $V(0)$ jeweils den Wert $\varepsilon_r(d) = \varepsilon_\infty^{\text{NC}}(d)/2$. Eine solch „grobe“ Behandlung des gitterplatz-diagonalen Anteils ist absolut ausreichend: In großen QP-Systemen ist der resultierende Wert der Coulomb-ME aufgrund der langen Reichweite der Coulomb-WW nicht empfindlich vom genauen Wert von $V(0)$ abhängig. Wir haben sorgfältig überprüft, dass dies auch noch in den hier betrachteten kleinen NK gilt. Dies ist auch wieder in Übereinstimmung mit Resultaten

aus [LJW⁺01] für ungemischte NK.

Nun stellt sich natürlich noch die Frage, wie der Wert für $\varepsilon_r(r, d)$ für die gemischten Realisierungen der $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -NK zu wählen ist. Eine Unterscheidung der dielektrischen Funktion zwischen den mit CdSe oder ZnSe besetzten Gitterplätzen ist physikalisch nicht sinnvoll, da sie (wie bereits mehrfach erwähnt) ohnehin eine über alle Gitterplätze gemittelte Größe darstellt. Wir haben in Abb. 9.9 den aus der dielektrischen Funktion resultierenden Skalierungsfaktor $1/\varepsilon_\infty^{\text{NC}}(d)$ als Funktion des Durchmessers d der reinen CdSe- und ZnSe-NK dargestellt. Schon für diese Grenzfälle unterscheidet sich $1/\varepsilon_\infty^{\text{NC}}(d)$ nur geringfügig, insbesondere für den Größenbereich des Experiments von $d \approx 3.2$ nm. Wir können daher zur Berechnung der Coulomb-ME der gemischten Realisierungen der $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -NK mit Sicherheit eine konzentrationsgemittelte Dielektrizitätskonstante benutzen:

$$\varepsilon_r(r, d, x) \approx x \varepsilon_r^{\text{CdSe}}(r, d) + (1 - x) \varepsilon_r^{\text{ZnSe}}(r, d). \quad (9.7)$$

Diese liefert insbesondere wieder die korrekten Grenzfälle für $x = 0$ und $x = 1$. Auf dem selben Niveau benutzen wir in den NK für die Berechnung der Abstände r auch eine gemäß der Vegardschen Regel gemittelte Gitterkonstante, siehe Gl. (7.2).

9.5.2. Dipol- und Coulomb-Matrixelemente

In diesem Abschnitt wollen wir den Einfluss der Unordnung auf die Dipol- und Coulomb-ME in den gemischten Realisierungen der $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -NK anhand ausgewählter Beispiele näher betrachten.

Als erstes Beispiel findet sich in Abb. 9.10 das Ensemble-Mittel des Betragsquadrats des Dipol-ME d_x^{eh} für die Konzentrationen $x = 1$ und $x = 0.5$ der $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -NK mit $d \approx 3.2$ nm und $N = 50$ Realisierungen, jeweils normiert auf den Maximalwert. d_x^{eh} ist dabei wieder die Projektion auf die [100]-Richtung. In den reinen Grenzfällen $x = 1$ und $x = 0$ (nicht abgebildet) erhält man klare Auswahlregeln, und der energetisch niedrigste erlaubte Übergang ist $e_1 - h_{3,4}$ (siehe Abschnitt 9.4.1). Für die hier anhand des Beispiels $x = 0.5$ verdeutlichten gemischten Realisierungen werden alle Entartungen (bis auf die essentielle Kramers-Entartung) aufgehoben und die strikten Auswahlregeln gelockert.

Um den Einfluss der Unordnung auf die Coulomb-ME zu untersuchen, wählen wir konsequenterweise exemplarisch das ME V_{1331}^{eh} , welches für $x = 1$ und $x = 0$ den Hauptbeitrag zur Rotverschiebung der Spektrallinie des niedrigsten strahlenden exzitonischen Zustands durch die Coulomb-WW im Sinne der diagonalen Näherung (siehe Abschnitt 5.4.3) liefert. Im reinen Grenzfall ist V_{1331}^{eh} zudem mit V_{1441}^{eh} entartet. Die Verteilung der Werte dieses ME für jede mikroskopisch verschiedene Konfiguration ist in Abb. 9.11 für jede Konzentration dargestellt. In den reinen Grenzfällen ist die relative Häufigkeit natürlich durch eine δ -Distribution gegeben, da es nur einen Mikrozustand gibt; aufgrund des endlichen Ensemble-Umfangs haben wir für die Darstellung allerdings eine endliche Energieauflösung von $\Delta E = 4$ meV gewählt. In den gemischten

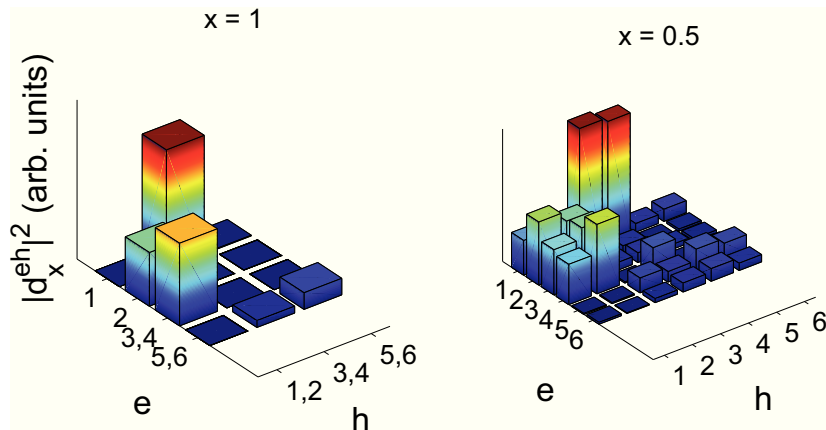
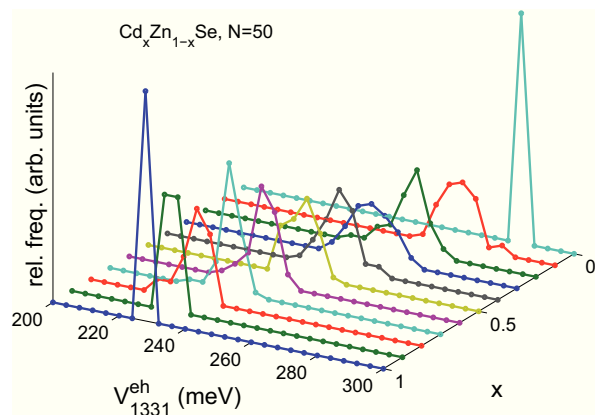


Abbildung 9.10.:

Ensemble-Mittel des Betragsquadrats des Dipol-ME d_x^{eh} für zwei Konzentrationen x der $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se-NK}$ mit $d \approx 3.2$ nm und $N = 50$ Realisierungen, jeweils normiert auf den Maximalwert. Energetisch entartete Zustände wurden in einem gemeinsamen Feld zusammengefasst. Der ungemischte Fall $x = 1$ fand sich bereits in Abb. 9.5 und dient hier noch einmal als Vergleich.

Abbildung 9.11.:

Verteilung der Werte des Coulomb-ME V_{1331}^{eh} für verschiedene Konzentrationen x der $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se-NK}$ mit $d \approx 3.2$ nm und $N = 50$ Realisierungen. Im reinen Grenzfall ($x = 1$ und $x = 0$) liefert dieses ME den Hauptbeitrag zur Rotverschiebung der Spektrallinie des niedrigsten strahlenden exzitonischen Zustands durch die Coulomb-WW.



Realisierungen ($1 > x > 0$) zeigen die Werte dagegen eine je nach Konzentration mehr oder weniger breite Verteilung.

9.5.3. Optisches Spektrum und Vergleich mit dem Experiment

Um das exzitonische Absorptions-/Emissionsspektrum mit Hilfe der Methode der Konfigurationswechselwirkung für jede Konzentration x der $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se-NK}$ zu berechnen, gehen wir genau wie in Abschnitt 5.4.3 vor und diagonalisieren den Viel-Teilchen-Hamilton-Operator (5.1) in zweiter Quantisierung nun allerdings für jede Konzentration und Konfiguration. Da wir wieder nur an den niedrigsten Übergängen interessiert sind, benutzen wir eine endliche Ein-Teilchen-Basis aus vier Elektronen- und vier Loch-

zuständen pro Spinrichtung; wie beispielsweise anhand von Abb. 9.10 zu erkennen ist, deckt diese Wahl die niedrigsten Ein-Teilchen-Übergänge ab. Die komplette Berechnung erfordert für 11 verschiedene Konzentrationen und $N = 50$ Konfigurationen pro Konzentration die numerisch sehr aufwändige Berechnung des Ein-Teilchen-Spektrums, der Dipol-ME und der Coulomb-ME für $50 * 9 + 2 = 452$ Realisierungen pro Größe. Das Spektrum ergibt sich wieder über Fermis Goldene Regel, Gl. (5.12):

$$I(\omega) = \sum_{i,f} \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | H_D | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_i - E_f - \hbar\omega).$$

Das resultierende Spektrum für das Ensemble aus NK mit der festen Konzentration x ergibt sich dann aus der Superposition aller $N = 50$ Spektren für die einzelnen Realisierungen.

Auch bei der optischen Charakterisierung der NK von Zhong *et al.* macht sich die Stokes-Verschiebung der Wellenlängen/Energien zwischen den Absorptions- und Emissionslinien bemerkbar; sie ist dort nahezu konzentrationsunabhängig und beträgt ca. 15 nm. Obwohl es Hinweise darauf gibt, dass die Stokes-Verschiebung in II-VI-NK entweder von der Elektron-Loch-Austausch-WW [ERK⁺96, CLP⁺02] oder von einer Kopplung zwischen Exzitonen und akustischen Phononen herrührt [Tak96], gibt es insbesondere aktuelle experimentelle Ergebnisse, die darauf hindeuten, dass der verursachende Mechanismus komplexerer Natur ist [LMR⁺07]. Da unsere in Abschnitt 5.4 vorgestellte Näherung für den Viel-Teilchen-Hamilton-Operator entsprechende Beiträge auch nicht abbilden kann, werden wir im Folgenden begrifflich nicht zwischen Absorptions- und Emissionsenergien unterscheiden. Wie in Abschnitt 9.3.2 beschrieben, werden wir die TB-Parameter ohnehin so anpassen, dass die von Zhong *et al.* experimentell bestimmte Linienposition für $x = 1$ und $x = 0$ reproduziert wird, um den Einfluss experimenteller und theoretischer Unsicherheiten und der Temperaturabhängigkeit auf die hier vorliegende Untersuchung zu minimieren. Dadurch kann auch der Einfluss der Stokes-Verschiebung zusätzlich in die Anpassung absorbiert werden. In der Praxis erfordert dies insgesamt eine für die beiden reinen Grenzfälle *identische* Korrektur der Linienposition um 80 meV, so dass hieraus auch keine Verfälschung der Ergebnisse für gemischte Konzentrationen zu erwarten ist.⁹ Es sei aber explizit darauf hingewiesen, dass die Anpassung selbstkonsistent erfolgen muss, da nach einer Änderung der TB-ME vor allem für kleinere Durchmesser i. Allg. eine Neu-Berechnung der Dielektrizitätskonstanten, der Dipol-ME und der Coulomb-ME aufgrund des geänderten Ein-Teilchen-Spektrums erforderlich ist.

In Abb. 9.12 zeigen wir exemplarisch die resultierenden optischen Spektren für vier verschiedene Konzentrationen $x = \{1, 0.9, 0.5, 0.1\}$ der $Cd_xZn_{1-x}Se$ -NK mit $d \approx 3.2$

⁹Das im weiteren Verlauf dieses Abschnitts diskutierte Bowling-Verhalten hat sich in der Tat als komplett unempfindlich auf diese Anpassung herausgestellt, da im Rahmen unserer Auflösung nur die Absolutwerte für jede Konzentration in allen Fällen ebenfalls um ca. 80 meV verschoben wurden.

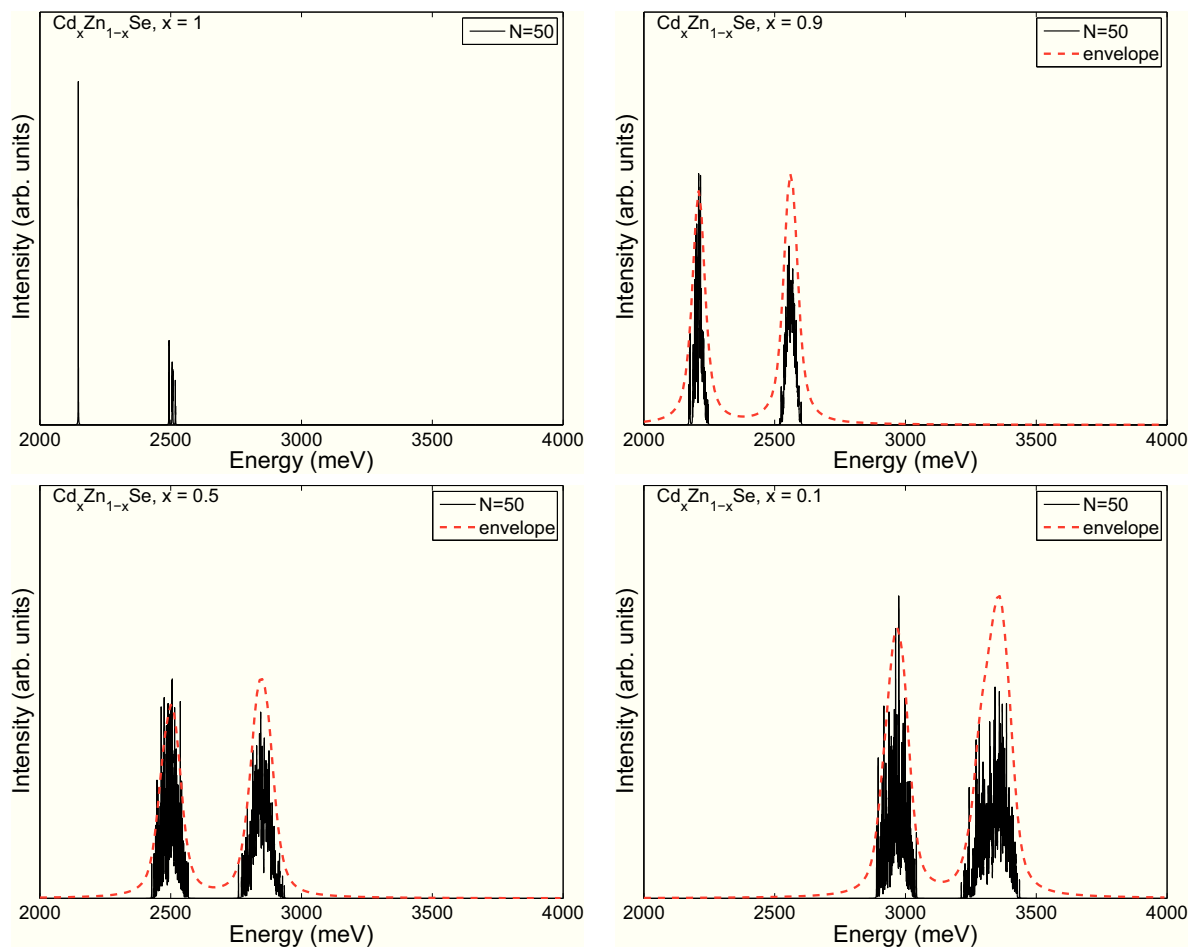
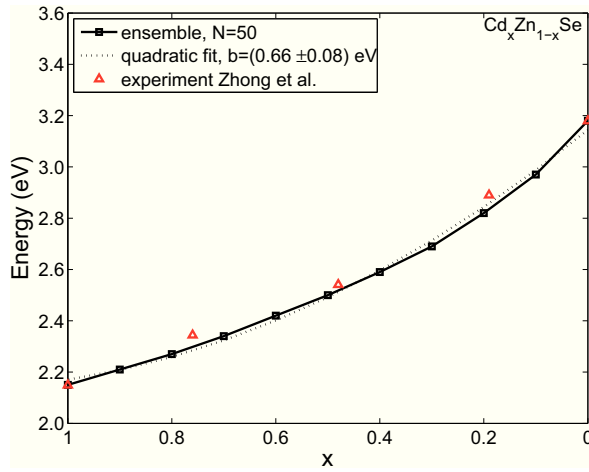


Abbildung 9.12.:

Optische Spektren für vier verschiedene Konzentrationen $x = \{1, 0.9, 0.5, 0.1\}$ der Cd_xZn_{1-x}Se-NK mit $d \approx 3.2$ nm, wieder für $N = 50$ Realisierungen pro Konzentration. Die relative Linienhöhe zwischen der Einhüllenden („envelope“) und den diskreten Linien des Ensembles ist willkürlich gewählt.


Abbildung 9.13.:

Konzentrationsabhängigkeit der Energie des niedrigsten exzitonischen Übergangs des $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -NK-Ensembles mit $d \approx 3.2$ nm. Die schwarze Kurve gibt die Resultate der TB-Modellierung mit dem EBOM an, während die roten Dreiecke die experimentellen Resultate von Zhong *et al.* aus [ZFZ⁺07] darstellen. Die Regression für die theoretischen Resultate ergibt ein Bowling von $b = (0.66 \pm 0.08)$ eV, für die experimentellen Energien ergibt sich $b = (0.5 \pm 0.1)$ eV.

nm. Im ungemischten Fall $x = 1$ ist deutlich der niedrigste strahlende Übergang $e_1 - h_{3,4}$ auf der niederenergetischen Seite als scharfe Linie mit der höchsten Intensität sichtbar; die energetische Position ergibt sich in guter Näherung zu $e_1 - h_{3,4} - V_{1331}^{eh}$. Auf der hochenergetischen Seite finden sich Linien, die von den (energetisch ohnehin sehr nah beieinanderliegenden) Ein-Teilchen-Übergängen $e_2 - h_{1,2}$ und $e_{3,4} - h_{1,2}$ herrühren; durch die Coulomb-WW werden diese Übergänge weiter aufgespalten.

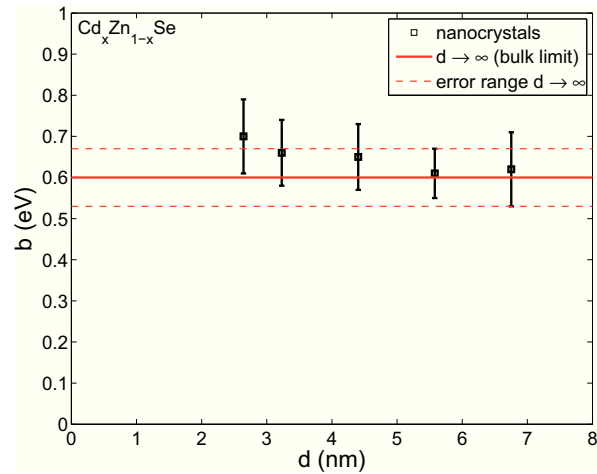
Für die gemischten Realisierungen ($1 > x > 0$) ist deutlich die Entwicklung zweier quasi-verbreiteter Linien-Bündel aus jeder dieser Linien zu beobachten. Wird die in unserem Fall mit $N = 50$ noch recht geringe Zahl der Realisierungen fortwährend erhöht, entwickelt sich aus diesen Bündeln voraussehbar ein echtes Kontinuum, in dem energetisch nah benachbarte Übergänge nicht mehr unterscheidbar sind. Diese Struktur ist letztendlich die logische Konsequenz aus der kombinierten Unordnung in den Ein-Teilchen-Energien, den Dipol-ME und den Coulomb-ME (man betrachte nochmals die Abbildungen 9.6, 9.10 und 9.11), welche für jede Konfiguration eine unterschiedliche Linienhöhe und -position bedingt. Wie nun in der vorliegenden Arbeit schon oft festgestellt, ist der Einfluss der Unordnung für kleine Konzentrationen des Materials mit der kleineren Bandlücke (hier CdSe) deutlich sichtbar am größten.

Aus den ebenfalls in Abb. 9.12 eingezeichneten Einhüllenden dieser quasi-verbreiteten Linienbündel ist es nun möglich, z. B. die energetische Position des niedrigsten Übergangs im Ensemble abzulesen. Wir definieren diese dabei als die Position des energetisch niedrigsten lokalen Maximums der Einhüllenden. Die 50 Realisierungen haben sich dabei als ausreichend erwiesen, um diese Position reproduzierbar auf 10 meV genau zu bestimmen.

Die resultierende Konzentrationsabhängigkeit der Energie des niedrigsten exzitonischen Übergangs des $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -NK-Ensembles mit $d \approx 3.2$ nm findet sich in Abb. 9.13. Zusätzlich sind die experimentellen Resultate von Zhong *et al.* aus [ZFZ⁺07] eingezeichnet. Offensichtlich gibt es eine gute Übereinstimmung mit unserer theoretischen

Abbildung 9.14.:

Größenabhängigkeit des optischen Bowing-Parameters b der $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -NK (schwarz). d ist hier jeweils der über die Grenzfälle $x = 1$ und $x = 0$ gemittelte Durchmesser. Es wurden wieder jeweils $N = 50$ Realisierungen pro Konfiguration benutzt. Außerdem ist der Grenzfall $d \rightarrow \infty$ des $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -Volumenmaterials („bulk limit“) inkl. Fehlerbereich („error range“) mit eingezeichnet (rot).



sehen Kurve, obwohl alle experimentellen Werte wieder leicht zu höheren Energien hin verschoben sind. Die Regression für die theoretischen Resultate ergibt ein Bowing von $b = (0.66 \pm 0.08)$ eV, für die experimentellen Energien ergibt sich entsprechend $b = (0.5 \pm 0.1)$ eV. Der relativ große Fehler zeigt auch hier wieder an, dass die Annahme einer parabolischen Abhängigkeit von der Konzentration sowohl für die theoretischen als auch für die experimentellen Resultate nur eingeschränkt anwendbar ist. Die experimentellen und theoretischen Bowing-Parameter stimmen allerdings innerhalb der Fehlergrenzen überein, was gerade wieder in Hinsicht auf die breite Streuung der Werte für das entsprechende $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -Volumenmaterial bemerkenswert ist. Zudem zeigt ein Blick auf ähnliche Vergleiche von TB-Rechnungen mit experimentellen Resultaten für ungemischte NK (siehe z. B. [LJW⁺01, LKJ⁺02]), dass die Übereinstimmung in unseren Rechnungen sicherlich als gut bezeichnet werden kann.

9.5.4. Größenabhängigkeit des Bowings und Volumen-Grenzfall

In diesem Abschnitt wollen wir abschließend die Abhängigkeit des Bowing-Parameters b des exzitonischen Übergangs vom NK-Durchmesser d betrachten. Da wir eine gute Übereinstimmung zwischen den theoretischen und experimentellen Resultaten für $d \approx 3.2$ nm gefunden haben, können wir die Konfigurationswechselwirkungs-Rechnungen für größere Durchmesser wiederholen, insbesondere weil die Verlässlichkeit einer TB-Modellierung für Systeme mit mehr Gitterplätzen zunehmen sollte. Wir haben jeweils wieder 50 Realisierungen pro Konzentration betrachtet. Die Ergebnisse finden sich in Abb. 9.14. Zusätzlich wurde der Bowing-Parameter für die mittlere Bandlücke im Volumen-Grenzfall mit eingezeichnet, welcher auch für die MVCA-Rechnungen für die NK benutzt wurde. Da die Exzitonen-Bindungsenergie im CdSe- und ZnSe-Volumenmaterial im Rahmen unserer Energieauflösung mit ≈ 0.02 eV ungefähr gleich groß ist, entspricht das Bowing der mittleren Bandlücke des Volumenmaterials in guter

Näherung dem Grenzfall $d \rightarrow \infty$.

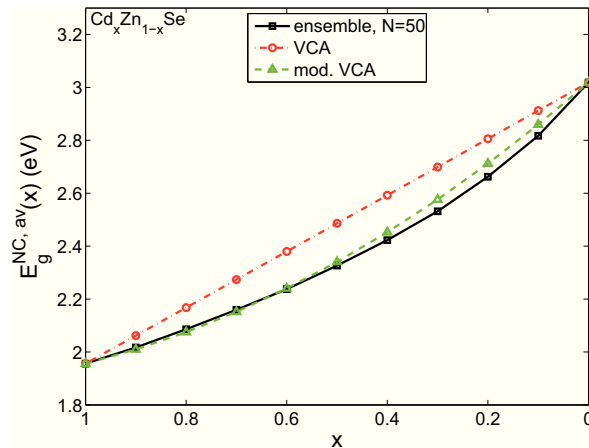
Offensichtlich fällt der Einfluss der endlichen Größe der Nanostruktur auf das nicht-lineare Verhalten der optischen Anregungslücke rasch ab. Dies lässt natürlich die Frage aufkommen, ob zumindest das Bowing-Verhalten für größere Strukturen adäquat mit der MVCA und dem Bowing-Parameter aus dem Volumenmaterial simuliert werden kann, wie von di Carlo in [Car03] suggeriert; der Abbildung 9.7 ließ sich ja bereits entnehmen, dass die Übereinstimmung für $d \approx 3.2$ nm mit den Resultaten aus der Rechnung mit exakter Unordnung unbefriedigend ist. Wir erwähnten zudem bereits, dass die MVCA in Berechnungen für gemischte QP-Systeme in der Literatur benutzt wird (vergl. z. B. [WSB06] für die Berechnung der exzitonischen Eigenschaften kleiner eingebetteter $In_xGa_{1-x}N/GaN$ -QP mit einem 8-Band- $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modell).

Das Ergebnis für die größten in dieser Arbeit simulierten NK ($d \approx 6.8$ nm) findet sich in Abb. 9.15. Wir beschränken uns hier auf eine Diskussion der mittleren Ein-Teilchen-Energielücke $E_g^{NC,av}$, da die Umsetzung des MVCA-Konzeptes auf die Viel-Teilchen-Eigenschaften eine gesonderte Untersuchung erfordern würde, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht vorgenommen wurde. Im Gegensatz zur einfachen VCA kann die MVCA das Verhalten von $E_g^{NC,av}(x)$ mit wirklicher Unordnung nun besser reproduzieren, insbesondere wieder für große Anteile von CdSe. Ist man jedoch am Einfluss kleiner CdSe-Konzentrationen auf gemischte NK interessiert, ist die MVCA offensichtlich immer noch nicht ausreichend. Dies ist trotz der recht guten Übereinstimmung der Bowing-Parameter für $d \approx 6.8$ nm und $d \rightarrow \infty$ auch letztlich nicht allzu verwunderlich, wenn man sich vor Augen führt, dass der Bowing-Parameter immer nur ein über alle Konzentrationen gemitteltes Verhalten abbildet. Ist man an den elektronischen oder gar optischen Eigenschaften für eine bestimmte, feste Konzentration x interessiert, kann die Interpolation mit Hilfe von b somit immer noch abweichende Ergebnisse liefern. Zudem sei noch angemerkt, dass die in [WSB06] von Winkelkemper *et al.* simulierten QP zum Teil noch deutlich kleiner sind, als die in diesem Abschnitt betrachteten NK.

Der Vollständigkeit halber sollte allerdings noch betont werden, dass die MVCA-Modellierung natürlich einen erheblich kleineren numerischen Aufwand erfordert. Hier ist nur eine Rechnung per Konzentration notwendig, so dass es sich sicherlich um eine adäquate Methode handeln kann, wenn man nur an der qualitativen Betrachtung ausgewählter konzentrationsgemittelter Ein-Teilchen-Eigenschaften wie der Energielücke von größeren nulldimensionalen Systemen interessiert ist – gesetzt den Fall, man hat Zugang zu verlässlichen Bowing-Parametern für das entsprechende Volumenmaterial. Es verbleibt natürlich der elementare Nachteil, dass die MVCA das Bowing nicht berechnet, sondern lediglich reproduziert, sowie natürlich keinerlei Verbreiterungs-Effekte reproduzieren kann. Wie Abb. 9.6 und der begleitenden Diskussion deutlich zu entnehmen ist, ist aufgrund der Verbreiterungen schon die MVCA-Berechnung von Energieaufspaltungen z. B. des Lochspektrums konzeptionell nicht sinnvoll.

Abbildung 9.15.:

Mittelwert $E_g^{\text{NC,av}}$ der Energielücke für jede Konzentration x der größten betrachteten $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se-NK}$ mit $d \approx 6.8$ nm (schwarz). Zusätzlich eingezeichnet sind die Energielücken aus der VCA (rot) und der MVCA (grün).



9.6. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Abschnitt haben wir die elektronischen und optischen Eigenschaften von gemischten $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se-NK}$ mit Hilfe des EBOM auf einem endlichen Ensemble mit exakter Unordnung berechnet. Besonderes Augenmerk wurde wieder auf eine sorgfältige und kohärente Wahl der verwendeten Materialparameter gelegt. Der Vergleich mit experimentellen Daten hat gezeigt, dass diese numerisch sehr aufwändige Methode offenkundig gute Resultate in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen liefern kann. Zudem zeigen vergleichende Rechnungen unter Benutzung der einfachen VCA und der MVCA, dass diese Modelle auf dem Niveau einer Molekularfeldnäherung zumindest für das vorliegende Materialsystem nicht (VCA) bzw. nur sehr eingeschränkt (MVCA) dafür geeignet sind, die elektronischen Eigenschaften von ungeordneten legierten nulldimensionalen Strukturen zu berechnen.

Unsere Ergebnisse legen nahe, dass die Kombination des EBOM mit exakter Unordnung auf einem endlichen QP-Ensemble auch verlässlich auf andere legierte Materialsysteme angewendet werden kann, wie z. B. selbstorganisiert gewachsene A_xB_{1-x} -QP aus anderen II-VI- oder auch III-V-Verbindungshalbleitern. Wie bereits in der Einleitung zu diesem Kapitel angedeutet, erfordert dies aufgrund der geänderten Randbedingungen an der QP-Grenzschicht i. Allg. die Verwendung von Superzellen, die erheblich mehr Gitterplätze $N_{\mathbf{R}}$ enthalten, als die in diesem Kapitel verwendeten endlichen Modellgebiete, so dass eine systematische Studie an diesen Strukturen mit den uns zur Zeit zur Verfügung stehenden Kapazitäten noch nicht möglich gewesen ist. Müssen in den entsprechenden Systemen Verspannungseffekte berücksichtigt werden, steigt der Rechenaufwand noch zusätzlich. Durch die fortwährende Entwicklung der Leistungsfähigkeit sowohl von kommerziell erhältlichen Computern, als auch von Hoch- und Höchstleistungsrechnern ist es allerdings nur eine Frage der Zeit, wann diese Systeme mit der hier vorgestellten Methode systematisch und unter Minimierung des Einflusses modellabhängiger Parameter untersucht werden können.

10. Ausblick: Bestimmung der Bandlücke von $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$

In diesem kurzen Kapitel wollen wir uns nun schlussendlich nach der in den vorangegangenen Kapiteln ausführlich erfolgten Diskussion der Eigenschaften von $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ einem weiteren Materialsystem zuwenden, nämlich dem $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ -Volumenmaterial mit unterliegender Zinkblende-Struktur. Eine Anwendung unserer Superzellen-Methode auf dieses System ist insbesondere interessant, da beispielsweise Kent und Zunger in [KZ01] auf der Basis von Pseudopotential-Rechnungen aussagen, dass die elektronischen Eigenschaften stickstoffhaltiger Legierungen prinzipiell nicht mit Modellen beschrieben werden können, die echte Unordnung und die daraus resultierenden Fluktuationen vernachlässigen.

Wir haben bereits in Kapitel 10 TB-Rechnungen für ungemischte Quantenpunkte aus dem kubischen GaN/AlN Materialsystem gezeigt und diskutiert; in diesem Kapitel wollen wir Abweichungen von dem dort benutzten Parametersatz zulassen, da insbesondere das Wachstum von kubischem AlN sehr schwierig ist und die meisten Materialparameter daher alleine auf theoretischen Vorhersagen beruhen.

Es sei an dieser Stelle vorweg genommen, dass auch das Bowing-Verhalten dieses Mischsystems in der Literatur nicht einheitlich beschrieben wird; im Übersichtsartikel von Vurgaftman und Meyer [VM03] findet sich insgesamt ein Wertebereich für b von -0.4 [sic!] bis 0.7 eV. Ebenso lassen sich dort Werte für den Valenzbandversatz ΔE_v zwischen kubischem GaN und AlN zwischen 0.25 und 1 eV finden. Um die Diskussion auf die Spitze zu treiben, sei erwähnt, dass in der Literatur nicht einmal Einigkeit darüber herrscht, ob die Bandlücke der Zinkblende-Modifikation von AlN direkter oder indirekter Natur ist. Zwar ist bekannt, dass *hexagonales* AlN der einzige technologisch relevante Al-haltige III-V-Verbindungshalbleiter mit einer direkten Bandlücke ist, aber es existieren z. B. empirische Pseudopotential-Resultate von Fritsch *et al.*, welche andeuten, dass *kubisches* AlN eine indirekte Bandlücke zwischen dem LB am X-Punkt und den VB am Γ -Punkt besitzt [FSG03].

Zur Verdeutlichung ist in Abb. 10.1 die mit dem EBOM berechnete Bandstruktur und Zustandsdichte von AlN mit Zinkblende-Struktur jeweils unter Annahme einer direkten und einer indirekten Bandlücke abgebildet. Die bislang in dieser Arbeit verwendeten Materialparameter aus dem Anhang führen dabei zu der direkten Bandlücke; bei dem Datensatz mit der indirekten Bandlücke wurde der Wert $\Gamma_1^c = 5.84$ eV aus [FSG03] verwendet, was wegen $\Gamma_1^c - \Gamma_{15}^v > X_1^c - \Gamma_{15}^v$ dann zur indirekten Bandlücke

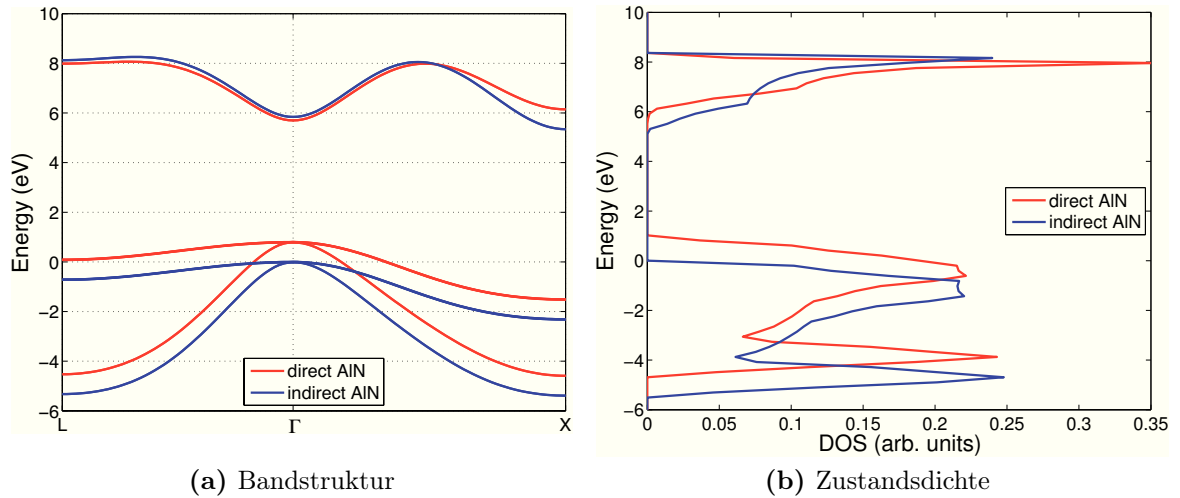


Abbildung 10.1.:

Vergleich der elektronischen Struktur von AlN mit Zinkblende-Struktur, jeweils unter Annahme einer direkten (rot) oder indirekten (blau) Bandlücke, berechnet mit dem EBOM. (a) Bandstruktur. (b) Zustandsdichte.

führt. Für die vergleichenden Rechnungen in Abschnitt 5 hätte dieser Datensatz von vornherein nicht benutzt werden können, da das $s_c p_a^3$ -ETBM nicht in der Lage ist, eine solche indirekte Bandlücke abzubilden.

Natürlich legt diese enorme Diskrepanz eine ausführliche Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von $Ga_xAl_{1-x}N$ mit Zinkblende-Struktur in Verbindung mit experimentellen Resultaten wie in Kapitel 8 nahe; dies wird im Rahmen dieser Arbeit mangels geeigneter experimenteller Daten allerdings nicht mehr vorgenommen. Daher, und auch um den Umfang dieser Arbeit nicht zu sprengen, werden wir uns an dieser Stelle mit einer vergleichsweise kompakten Diskussion der Ergebnisse für die Bestimmung der konzentrationsabhängigen Bandlücke $E_g(x)$ für verschiedene von Anhang B abweichende Sätze von Modellparametern beschränken.

Ergebnisse der Superzellen-Rechnungen

In Abschnitt 8.2.4 haben wir festgestellt, dass für die Bestimmung der Bandlücke von $Cd_xZn_{1-x}Se$ die adäquate Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf jeden Fall notwendig ist. Bei dem hier vorliegenden $Ga_xAl_{1-x}N$ -Materialsystem ist dies aufgrund der Kleinheit von $\Delta_{so} \approx 0.02$ eV in reinem GaN und AlN mutmaßlich nicht notwendig, da die entsprechende Aufspaltung im ungemischten Materialsystem mehr als 20-mal kleiner ist, als bei den vorher betrachteten II-VI-Verbindungshalbleitern und zudem kein wesentlicher Einfluss auf die Werte der TB-Hopping-ME selbst vorliegt; die

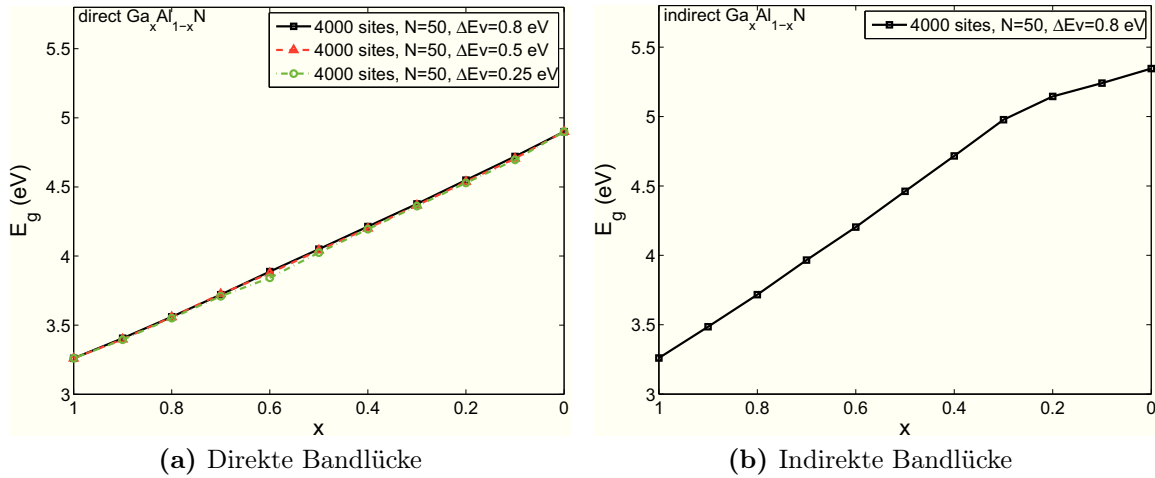


Abbildung 10.2.:

Konzentrationsabhängige Bandlücke $E_g(x)$ von $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ in Zinkblende-Struktur für verschiedene Sätze von Materialparametern, jeweils berechnet mit der Superzellen-Methode auf 4000 Gitterplätzen und für 50 Konfigurationen pro Konzentration. (a) Unter Annahme einer direkten Bandlücke am Γ -Punkt für AlN, für drei verschiedene Valenzbandversätze ΔE_v . (b) Unter Annahme einer indirekten Bandlücke von AlN.

Bandstrukturen mit und ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung sind beispielsweise bei einer Darstellung, welche die gesamte Bandbreite der 8 Bänder abdeckt, qualitativ nicht unterscheidbar. Im Folgenden wollen wir den Einfluss verschiedener Parametersätze auf den Verlauf von $E_g(x)$ systematisch untersuchen; um dies mit einer überschaubaren Rechenzeit zu ermöglichen, vernachlässigen wir den Einfluss der Spin-Bahn-WW dabei. Zudem stellen wir wieder fest, dass $N = 50$ Realisierungen und $N_{\mathbf{R}} = 4000$ Gitterplätze in einer würfelförmigen Superzelle mit periodischen Randbedingungen ausreichend sind, um den Verlauf von $E_g(x)$ im Rahmen der erforderlichen Rechengenauigkeit konvergieren zu lassen.

In Abb. 10.2 findet sich die resultierende konzentrationsabhängige Bandlücke $E_g(x)$ von $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ in Zinkblende-Struktur für verschiedene Sätze von Materialparametern, jeweils berechnet mit der Kombination aus dem sp^3 -EBOM und der Superzellen-Methode. Abbildung 10.2a zeigt dabei unter der Annahme einer direkten Bandlücke von AlN den konzentrationsabhängigen Verlauf für drei verschiedene Werte von ΔE_v : den bislang in dieser Arbeit verwendeten Wert von $\Delta E_v = 0.8$ eV, sowie zwei niedrigere Werte von 0.5 und 0.25 eV, also bis an die untere Grenze des von Vurgaftman und Meyer in [VM03] genannten Wertebereichs. In Abb. 10.2b findet sich dagegen der Verlauf bei der Annahme einer indirekten Bandlücke von AlN zwischen X_1^c und Γ_{15}^v (vergl. dazu auch wieder Abb. 10.1). Wir wollen die wesentlichen Resultate im Folgenden aufzählen:

Tabelle 10.1.:

Mit der Supercellen-Methode ermittelte Bowling-Parameter für die Bandlücke von $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ unter Annahme einer *direkten* Bandlücke am Γ -Punkt für AlN, für verschiedene ΔE_v .

ΔE_v (eV)	b (eV)
0.8	0.12 ± 0.01
0.5	0.14 ± 0.02
0.25	0.23 ± 0.03

1. Bei Annahme einer direkten Bandlücke für AlN zeigt sich ein geringes Bowling der Bandlücke $E_g(x)$ von $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ als Funktion der Konzentration. In der graphischen Darstellung ist die Abhängigkeit des Bowings von ΔE_v nicht besonders auffällig. Die Bowling-Parameter b sind daher noch einmal in Tab. 10.1 angegeben und reichen von $b = (0.12 \pm 0.01)$ eV für $\Delta E_v = 0.8$ eV bis $b = (0.23 \pm 0.03)$ eV für $\Delta E_v = 0.25$ eV. Somit ist das resultierende Bowling in $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ durchaus von der (nicht geklärten) Wahl des Valenzbandversatzes abhängig. Darüber hinaus ist es nur recht schwach ausgeprägt; alle erhaltene Werte fallen in den aufgrund seines Umfangs recht wenig aussagekräftigen Bereich aus [VM03] zwischen -0.4 bis 0.7 eV.
2. Bei Annahme einer indirekten Bandlücke für AlN zeigt sich zwischen $x = 0.2$ und $x = 0.3$ ein Übergang im Bowling-Verhalten; offenkundig wechselt dort der Charakter der Bandlücke, die für $x \leq 0.2$ stark von der indirekten AlN-Bandlücke beeinflusst wird, zu einer Bandlücke, die von dem direkten Übergang im GaN dominiert wird. Ein solches Verhalten ist mehr oder weniger ausgeprägt in allen Bandlücken-Verläufen für Legierungen aus direktem und indirektem Material zu finden (vergl. z. B. [VMR01]). Aufgrund mangelnder verlässlicher Vergleichsmöglichkeiten verzichten wir an dieser Stelle auf die Angabe von Bowling-Parametern für diese Bereiche.

Es wird schon aus dieser kurzen Diskussion klar, dass die Resultate sowohl für die qualitativen als auch die quantitativen Eigenschaften des konzentrationsabhängigen Verlaufs der Bandlücke von kubischem $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ deutlich von der Wahl der Modellparameter abhängen. Eine ausführlichere Studie, idealerweise in Kombination mit reproduzierbaren experimentellen Ergebnissen wie in Kapitel 8 ist somit sicherlich erforderlich; in diesem Zusammenhang könnte z. B. noch geklärt werden, ob in diesem Materialsystem der Einfluss von Verspannungseffekten zu berücksichtigen ist, oder wie stark auch die experimentellen Resultate von äußeren Parametern abhängen. Es ist aber sicherlich deutlich geworden, dass speziell das EBOM in Kombination mit der Supercellen-Methode mit exakter Unordnung gerade durch die Möglichkeit der Anpassung auch an die X-Punkt-Energien überhaupt gute Möglichkeiten für solch systematische Untersuchungen liefert.

Teil IV.
Schlussteil

Zusammenfassung der Arbeit und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden empirische Tight-Binding-Modelle (ETBM) benutzt, um die elektronischen und optischen Eigenschaften von geordneten und ungeordneten Volumen-Halbleitern und Halbleiter-Quantenpunkten zu berechnen. Besonderen Wert wurde dabei auf eine sorgfältige Wahl der Material- und Modellparameter gelegt, um systematische Studien verschiedener Erweiterungen des verwendeten ETBM sowohl zum Vergleich untereinander, als auch unter Berücksichtigung experimenteller Resultate zu ermöglichen.

Zusammenfassung

Teil I dieser Arbeit deckte die zum Verständnis notwendigen Grundlagen ab; neben einer Einführung in allgemeine Begrifflichkeiten der Theorie kristalliner Festkörper fand sich eine kurze Einführung in die Eigenschaften niederdimensionaler Halbleiter-Heterostrukturen. Darüber hinaus beschrieben wir gängige parametrisierte Modelle zur Beschreibung der elektronischen Eigenschaften von Volumen-Halbleitern und niederdimensionalen Strukturen, insbesondere das ETBM. Ein eigenes Kapitel wurde dann dem Effective-Bond-Orbital-Modell (EBOM) für die Zinkblende-Struktur gewidmet; hierbei handelt es sich um ein spezielles ETBM, welches eine $(sp^3) \times (\uparrow, \downarrow)$ -Basis aus auf der Einheitszelle lokalisierten Wannier-ähnlichen Zuständen benutzt. Die Matrixelemente des Kristall-Hamilton-Operators in Ein-Elektronen-Näherung bezüglich dieser Basis dienen dabei als freie Parameter und erlauben die Anpassung eines Leitungsbandes und dreier Valenzbänder pro Spinrichtung an die über das Experiment oder anhand von *ab initio*-Rechnungen zugänglichen Eigenschaften am Γ - und am X -Punkt. Am Beispiel der Bandstrukturen von kubischem GaN, AlN und CdSe führten wir eine qualitative und quantitative Diskussion und gingen insbesondere auf den Einfluss inkonsistenter Sätze von Materialparametern ein.

Teil II dieser Arbeit war dann den Resultaten für geordnete Systeme aus Verbindungshalbleitern gewidmet. Wir berechneten und diskutierten die elektronischen und die mit Hilfe der Methode der Konfigurationswechselwirkung gewonnenen optischen Eigenschaften selbstorganisiert gewachsener GaN/AlN-Quantenpunkte mit unterliegender Zinkblende-Struktur. Aus den Ein-Teilchen-Eigenwerten und -Energien konnten dabei Dipol- und Coulomb-Matrixelemente berechnet werden; die Diagonalisierung des

resultierenden Viel-Teilchen-Hamilton-Operators lieferte dann ein exzitonisches Absorptionsspektrum. Der Vergleich mit Resultaten eines sp^3 -ETBM mit atomaren Basisorbitalen zeigte eine sehr gute Übereinstimmung, wobei speziell das EBOM aufgrund seiner flexiblen Parametrisierbarkeit die Möglichkeit zur systematischen Untersuchung des Einflusses einzelner Materialparameter bot. In einem weiteren Kapitel stellten wir dann eine in der Literatur in der Form noch nicht bekannte EBOM-Modellierung für Halbleiter mit Wurtzit-Struktur vor. Eine auf dem hexagonalen Bravais-Gitter lokalisierte $(sp^3) \times (\uparrow, \downarrow)$ -Basis mit nicht-verschwindenden Kopplungen bis zu übernächsten Nachbarn erlaubt dabei die Anpassung eines Leitungsbandes und dreier Valenzbänder pro Spinrichtung an fast alle Hochsymmetriepunkte der Brillouin-Zone des Wurtzit-Kristalls. Als Anwendungsbeispiel präsentierten wir eine Diskussion der Bandstruktur von hexagonalem InN, GaN und AlN, zum Teil unter Verwendung hochaktueller *ab initio*-Materialparameter.

In **Teil III** haben wir uns schließlich mit der Anwendung der Modelle auf ungeordnete Legierungen befasst. Für gemischte Systeme aus zwei Verbindungshalbleitern A und B wurde der Einfluss von substitutioneller Unordnung systematisch über dem gesamten Konzentrationsbereich der resultierenden A_xB_{1-x} -Legierung mit verschiedenen theoretischen Methoden untersucht, sowohl durch Vergleich der Resultate untereinander, als auch in enger Anlehnung an experimentelle Daten. Zunächst erfolgte eine kurze Einführung in drei verschiedene Ansätze, die in Kombination mit unserer Tight-Binding-(TB-)Modellierung die Eigenschaften legierter Systeme in verschiedenen Detailstufen abbilden können. Dabei handelte es sich im ersten Fall um eine simple Molekularfeldnäherung, die Virtual Crystal Approximation (VCA), bei welcher die TB-Matrixelemente einfach mit der Konzentration gewichtet werden. Erweitert man die VCA um einen empirischen Parameter b , mit dem das „Durchbiegen“ („Bowing“) der Bandlücke als Funktion der Konzentration x eingebracht wird, erhält man überdies die modifizierte VCA (MVCA). Das zweite vorgestellte Modell war eine dynamische Molekularfeldnäherung, die Coherent Potential Approximation (CPA). Hierbei handelt es sich um eine Greenfunktions-Methode, welche deutlich über ein simples Interpolationschema hinaus geht. Die dritte vorgestellte Methode war die Superzellen-Methoden mit exakter Unordnung; hierbei wird ein endliches Ensemble an mikroskopisch verschiedenen Konfigurationen pro Konzentration berechnet. Wir stellten überdies fest, dass sich die Diskretisierung des EBOM speziell für die Simulation von Substitutionsunordnung in Verbindungshalbleitern eignet.

Anhand der Bestimmung der konzentrationsabhängigen Bandlücke von A_xB_{1-x} -Volumenkristallen am Beispiel $Cd_xZn_{1-x}Se$ nahmen wir eine ausführliche qualitative und quantitative Diskussion der verschiedenen Modelle vor. Im Gegensatz zu den dem Autor bekannten TB-Behandlungen für Legierungen aus der Literatur lieferten wir eine ausführliche Analyse des Einflusses externer Modellparameter wie der Größe des Modellgebietes und des Ensemble-Umfangs, um die Resultate der Superzellen-Berechnungen mit exakter Unordnung von so genannten „Finite-Size-Effekten“ zu bereinigen. Es zeigte sich insbesondere, dass eine ausreichend groß gewählte Superzel-

le neben einem großen Ensemble-Umfang zwingend notwendig ist, um das Bowling des Mischsystems korrekt zu bestimmen. Ein Vergleich mit den Resultaten der VCA und der CPA zeigte, dass die konzeptionell simple, aber rechenintensive Superzellen-Methode die besten Resultate liefert. Darüber hinaus gelang es unter Berücksichtigung sowohl von Konfigurations- als auch Konzentrationsunordnung den Bowling-Parameter von $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ in sehr guter Übereinstimmung mit aktuellen experimentellen Resultaten zu bestimmen, welche sowohl an epitaktisch gewachsenen $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -Filmen, als auch an katalytisch gewachsenen $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -Nanosäulen gewonnen wurden.

Die konsequente Kombination der Grundidee der Superzellen-Methode mit exakter Unordnung mit dem anhand der Modellierung der geordneten GaN/AlN-Quantenpunkte vorgestellten TB-Formalismus nebst Konfigurationswechselwirkungs-Methode wurde benutzt, um die elektronischen und optischen Eigenschaften von gemischten kolloidalen $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -Nanokristallen zu berechnen. Dieses auch experimentell gut zugängliche Modellsystem erlaubte eine dem Autor dieser Arbeit in dieser Art zumindest nicht bekannte systematische TB-Studie für verschiedene Konzentrationen und Größen, wieder unter Berücksichtigung sowohl von Konfigurations- als auch Konzentrationsunordnung. Nochmals wurde besonderen Wert darauf gelegt, die Resultate sorgfältig um den eventuell fehlerhaften Einfluss der Modell- und Materialparameter zu bereinigen. Wir haben festgestellt, dass der Einfluss der Unordnung sowohl auf die Ein-Teilchen-Energien, als auch auf die Dipol- und Coulomb-ME so stark ist, dass die Benutzung von Molekularfeldnäherungen wie der VCA oder der MVCA schon rein konzeptionell fragwürdig erscheint. Vergleichsrechnungen unter Verwendung der VCA und der MVCA lieferten konsequenterweise keine befriedigenden Resultate. Ein Vergleich der mit Hilfe der exakten Unordnung berechneten Konzentrationsabhängigkeit der Energie des niedrigsten exzitonischen Übergangs des $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -Nanokristall-Ensembles mit experimentellen Resultaten von Zhong *et al.* aus [ZFZ⁺07] zeigte wieder eine erstaunlich gute Übereinstimmung.

Als kurzen Ausblick auf zukünftige Anwendungen demonstrierten wir den Einfluss verschiedener Sätze von Materialparametern auf die konzentrationsabhängige Bandlücke von $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ -Volumenkristallen mit Zinkblende-Struktur.

Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Resultate können als Ausgangspunkt für diverse Erweiterungen in verschiedene Richtungen dienen. Wir wollen uns an dieser Stelle insbesondere auf mögliche Erweiterungen für die Anwendung auf ungeordnete Systeme konzentrieren.

Die guten Resultate die mit Hilfe der Kombination des EBOM und der Superzellen-Methode mit exakter Unordnung erzielt wurden, legen eine Anwendung auf weitere gemischte Volumenmaterialien nahe, zumal wir eine EBOM-Parametrisierung auch für Materialien mit Wurtzit-Struktur vorgestellt haben. Natürlich kann diese Methode im

Prinzip benutzt werden, um die Bowling-Koeffizienten für andere Materialsysteme wie $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$, $\text{Cd}_x\text{Te}_{1-x}\text{Se}$, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, u. v. a. zu ermitteln, gesetzt den Fall, die Bereinigung von Finite-Size-Effekten geschieht mit der gleichen Sorgfalt. Zudem muss in jedem Fall geprüft werden, ob eine Erweiterung der Anzahl der Bänder und die zusätzliche Berücksichtigung von Verspannungseffekten bei dem spezifischen Materialsystem notwendig ist. Durch einen weiteren Ausbau der verfügbaren Rechnerkapazitäten ist es sicherlich in naher Zukunft möglich, nicht nur die Bandlücke, sondern auch die Zustandsdichte zumindest im Bereich nahe der Bandkanten mit zufriedenstellender Auflösung zu bestimmen, so dass weitere physikalische Größen, wie z. B. die Leitfähigkeit oder der Absorptionskoeffizient der ungeordneten Systeme direkt berechnet werden können. Für solche Zwecke könnte auch eine Erweiterung der CPA auf nicht-diagonale Unordnung unter Umständen noch interessant sein.

Die Supercellen-Behandlung erlaubt darüber hinaus auch die systematische Untersuchung von Lokalisierungs-Effekten. Zur Lokalisierung in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ existieren beispielsweise Arbeiten wie [LW06], die zwar empirische Pseudopotential- sowie Dichtefunktionaltheorie-Modelle benutzen, sich wegen des enormen Rechenaufwandes aber auf Supercellen mit sehr wenigen (≈ 10) Atomen unter Verwendung einer Überstruktur, d. h. mit nur einer Realisierung beschränken. Trotzdem werden in dieser Arbeit von Lee und Wang auch Bowling-Parameter für $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ bestimmt. Zum Vergleich sei noch einmal angeführt, dass die in dieser Arbeit für Volumenmaterialien verwendeten Supercellen 8000 Atome bei 50 mikroskopisch verschiedenen Realisierungen beinhalten.

Analog verhält es sich bei der Anwendung auf niederdimensionale Systeme. Wie in der Arbeit bereits angedeutet, ist es wohl aufgrund steigender Rechnerkapazitäten nur eine Frage der Zeit, bis die hier am Beispiel der relativ kleinen $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -Nanokristalle vorgenommenen Rechnungen in dieser Form auch für selbstorganisiert gewachsene Quantenpunkte aus anderen Materialsystemen wie $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ oder $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ wiederholt werden können, wenn erforderlich gegebenenfalls sogar mit der Berücksichtigung von Verspannungseffekten. Die Ergebnisse dieser Arbeit deuten an, dass dieser Zugang im Gegensatz zu VCA- oder MVCA-Modellierungen auch in der Lage ist, verlässliche quantitative Vorhersagen für die elektronischen und optischen Eigenschaften gemischter Quantenpunkt-Systeme zu liefern. Besonders vielversprechend wäre sicherlich die Verwendung experimentell bestimmter Konzentrationsgradienten, um zusätzlich die Annahme einer unkorrelierten und ortsunabhängigen Besetzungswahrscheinlichkeit der Gitterplätze gezielt zu lockern. Zudem könnte die Größe bzw. Form der Strukturen in einem Ensemble mit fester oder variabler Konzentration innerhalb gewisser Grenzen variiert werden, um eine bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und experimenteller Realität zu erreichen.

A. 8-Band- $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modell für die Zinkblende-Struktur

Da die Matrixdarstellung $\underline{H}^{\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}}$ des $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Hamilton-Operators (3.5) für die Zinkblende- bzw. Diamant-Struktur in der sp^3 -Basis, Gl. (3.14) bzw. (3.15), zur Parametrisierung des entsprechenden Effective-Bond-Orbital-Modells benutzt wird, wird diese im Folgenden kurz vorgestellt. Ausführliche Herleitungen und Diskussionen speziell dieser Darstellung finden sich in vielen Werken, welche sich mit der Theorie elektronischer Eigenschaften von Halbleitern beschäftigen, z. B. [Kan82], [EH97], [Loe97], [YC05], [DJ08], u. v. a.

A.1. 4-Band- sp^3 -Modell ohne Spin

Vereinfacht man die Matrixelemente mit Hilfe von Symmetriebetrachtungen des zugehörigen Kristallgitters, erhält man unter Vernachlässigung des Elektronenspins (oder im Grenzfall verschwindender Spin-Bahn-Aufspaltung, $\Delta_{\text{so}} \rightarrow 0$) für die Basis $|s\rangle$, $|x\rangle$, $|y\rangle$, $|z\rangle$ einen in \mathbf{k} maximal linearen Anteil,

$$\underline{H}_{\text{lin}}^{\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}} = \begin{pmatrix} \Gamma_1^c & iPk_x & iPk_y & iPk_z \\ -iPk_x & \Gamma_{15}^{v'} & 0 & 0 \\ -iPk_y & 0 & \Gamma_{15}^{v'} & 0 \\ -iPk_z & 0 & 0 & \Gamma_{15}^{v'} \end{pmatrix} \begin{matrix} |s\rangle \\ |x\rangle \\ |y\rangle \\ |z\rangle \end{matrix}, \quad (\text{A.1})$$

und einen in \mathbf{k} quadratischen Anteil,

$$\underline{H}_{\text{sq}}^{\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}} = \begin{pmatrix} A'k^2 & Bk_yk_z & Bk_xk_z & Bk_xk_y \\ Bk_yk_z & L'k_x^2 + M(k_y^2 + k_z^2) & N'k_xk_y & N'k_xk_z \\ Bk_xk_z & N'k_xk_y & L'k_y^2 + M(k_x^2 + k_z^2) & N'k_yk_z \\ Bk_xk_y & N'k_xk_z & N'k_yk_z & L'k_z^2 + M(k_x^2 + k_y^2) \end{pmatrix} \begin{matrix} |s\rangle \\ |x\rangle \\ |y\rangle \\ |z\rangle \end{matrix}, \quad (\text{A.2})$$

so dass ohne Spin gilt:

$$\underline{H}_{4\times 4}^{\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}} = \underline{H}_{\text{lin}}^{\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}} + \underline{H}_{\text{sq}}^{\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}}. \quad (\text{A.3})$$

Hierbei ist Γ_1^c wieder die Leitungsbandkante und $\Gamma_{15}^{v'}$ die dreifach entartete Valenzbandkante, die, wie wir bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-WW sehen werden, mit der „wahren“ Valenzbandoberkante Γ_{15}^v über $\Gamma_{15}^{v'} = \Gamma_{15}^v - \Delta_{\text{so}}/3$ zusammenhängt. Die

übrigen Parameter P, A', L', M, N, B sind die sogenannten *Kane-Parameter*. Es ist instruktiv, sie als empirische Parameter aufzufassen. Der Parameter B resultiert aus der Inversionsasymmetrie der Zinkblende-Struktur und ist für die Diamant-Struktur identisch Null. Wie bereits in den Abschnitten 1.4 und 3.3.3 beschrieben, ist der Effekt auf die Bandstruktur der meisten Volumenmaterialien so gering, dass er kaum quantifizierbar ist, so dass man i. Allg. auch für Zinkblende $B = 0$ wählt. Es bleiben somit fünf Kane-Parameter, welche über

$$A' = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{m_0}{m_c} - \frac{E_p}{E_g} \frac{E_g + 2\Delta_{so}/3}{E_g + \Delta_{so}} \right), \quad (\text{A.4})$$

$$P = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m_0} E_p}, \quad (\text{A.5})$$

$$L' = \frac{P^2}{E_g} - \frac{\hbar^2}{2m_0} (1 + \gamma_1 + 4\gamma_2), \quad (\text{A.6})$$

$$M = -\frac{\hbar^2}{2m_0} (1 + \gamma_1 - 2\gamma_2), \quad (\text{A.7})$$

$$N' = \frac{P^2}{E_g} - \frac{3\hbar^2}{m_0} \gamma_3, \quad (\text{A.8})$$

mit den experimentell messbaren Größen

Leitungsbandkante	Γ_1^c ,
Valenzbandkante	Γ_{15}^v ,
Bandlücke	$E_g = \Gamma_1^c - \Gamma_{15}^v$,
Übergangsmatrixelement zwischen s - und p -Zuständen	E_p ,
effektive Leitungsbandmasse am Γ -Punkt	m_c ,
Luttinger-Parameter	$\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$,

zusammenhängen. Die dimensionslosen Luttinger-Parameter $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ sind mit den effektiven Massen der Valenzbänder entlang bestimmter Richtungen im \mathbf{k} -Raum verknüpft. Obwohl die Darstellung über die Luttinger-Parameter ursprünglich einem phänomenologischen Vorläufer des $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modells, dem *Luttinger-Kohn-Modell* entstammt (vergl. [LK55, Lut56])¹, ist ihre Angabe anstelle der effektiven Valenzbandmassen in der Literatur üblich, und wird auch in dieser Arbeit verwendet.

¹Diese beiden Veröffentlichungen befassen sich mit der Quantentheorie der Zyklotronresonanz, und in der Tat ist dies eine der experimentellen Methoden, mit der bis heute Luttinger-Parameter für verschiedene Materialien bestimmt werden.

A.2. Spin-Bahn-Wechselwirkung in der $(sp^3) \times (\uparrow, \downarrow)$ -Basis

Des Weiteren ist noch die Spin-Bahn-Wechselwirkung über den Operator H^{SO} (1.20) zu berücksichtigen. In der üblichen $(sp^3) \times (\uparrow, \downarrow)$ -Produkt-Basis aus Gl. (3.15) ist dieser nicht diagonal. Daher geht man zu Eigenzuständen $|l S j m_j\rangle$ des Gesamtdrehimpulses $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ über, indem man Eigenzustände von \mathbf{L} und \mathbf{S} in bekannter Weise über die *Clebsch-Gordan-Koeffizienten* koppelt (vergl. z. B. [Reb04]).

Wie die Benennung nahelegt, diagonalisieren $|l S j m_j\rangle$ wegen $[\mathbf{J}, \mathbf{L}^2] = [\mathbf{J}, \mathbf{S}^2] = 0$ auch \mathbf{L}^2 und \mathbf{S}^2 . Da die Spin-Bahn-Aufspaltung ebenfalls als empirischer Parameter eingehen soll, benutzt man den phänomenologischen Spin-Bahn-Hamilton-Operator

$$H_{\text{SO}} = \frac{2\Delta_{\text{so}}}{3\hbar^2} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}. \quad (\text{A.9})$$

Dieser ist wegen $[\mathbf{J}, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = 0$ diagonal in der Basis $\{|l S j m_j\rangle\}$. Ein Vergleich mit den Gln. (1.20) und (1.23) zeigt, dass hier das anisotrope Kristallpotential in seiner Wirkung auf die Spin-Bahn-WW durch eine Konstante angenähert wird.

Setzt man nun die erlaubten Werte für j und m_j ein, die sich aus der Kopplung der s - und p -Zustände mit den Spin-Zuständen ($S = 1/2$) ergeben, sieht man rasch, dass H^{SO} dadurch so gewählt ist, dass die ohne Spin noch entarteten p -Zustände ($l = 1$) zu $j = 3/2$ und $j = 1/2$ energetisch genau um Δ_{so} auseinanderliegen. Erstere Zustände werden um $\Delta_{\text{so}}/3$ angehoben, letztere um $2\Delta_{\text{so}}/3$ abgesenkt. Die s -Zustände ($l = 0$) werden dagegen gar nicht beeinflusst:

$$\underline{\underline{H^{\text{SO}}}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta_{\text{so}}/3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Delta_{\text{so}}/3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \Delta_{\text{so}}/3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \Delta_{\text{so}}/3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2\Delta_{\text{so}}/3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2\Delta_{\text{so}}/3 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \\ |0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \\ |1, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle \\ |1, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle \\ |1, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \\ |1, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle \\ |1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \\ |1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \end{pmatrix}. \quad (\text{A.10})$$

Da die s -Zustände zur LB-Unterkante und die p -Zustände zur VB-Oberkante gehören, bewirkt H_{SO} also genau die in Abb. 1.4 skizzierte Aufspaltung. Stellt man H_{SO} nun

A. 8-Band- $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modell für die Zinkblende-Struktur

wieder in der gewohnten $(sp^3) \times (\uparrow, \downarrow)$ -Basis dar, so erhält man die Matrix:

$$\underline{\underline{H}}^{\text{SO}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \Delta_{\text{so}}/3 & 0 & 0 & 0 & 0 & \Delta_{\text{so}}/3 \\ 0 & i \Delta_{\text{so}}/3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -i \Delta_{\text{so}}/3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\Delta_{\text{so}}/3 & i \Delta_{\text{so}}/3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\Delta_{\text{so}}/3 & 0 & 0 & i \Delta_{\text{so}}/3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \Delta_{\text{so}}/3 & 0 & -i \Delta_{\text{so}}/3 & 0 & 0 \\ 0 & \Delta_{\text{so}}/3 & i \Delta_{\text{so}}/3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{matrix} |s \uparrow\rangle \\ |x \uparrow\rangle \\ |y \uparrow\rangle \\ |z \uparrow\rangle \\ |s \downarrow\rangle \\ |x \downarrow\rangle \\ |y \downarrow\rangle \\ |z \downarrow\rangle \end{matrix}. \quad (\text{A.11})$$

Die volle 8×8 -Hamilton-Matrix für die Zinkblendestruktur ergibt sich somit zu

$$\underline{\underline{H}}_{8 \times 8}^{\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}} = \begin{pmatrix} \underline{\underline{H}}_{4 \times 4}^{\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}} & \underline{\underline{0}} \\ \underline{\underline{0}} & \underline{\underline{H}}_{4 \times 4}^{\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}} \end{pmatrix} + \underline{\underline{H}}^{\text{SO}}. \quad (\text{A.12})$$

B. EBOM-Materialparameter

Verwendete Materialparameter für das sp^3 -EBOM für die Zinkblende-Struktur. Parameter, welche in der Arbeit für entsprechende Anwendungen zusätzlich variiert wurden, sind mit einem Stern gekennzeichnet.

Tabelle B.1.: Materialparameter CdSe

Parameter	Wert	Quelle
a	(Å) 6.078	[KKR ⁺ 94]
Δ_{so}	(eV) 0.41	[KKR ⁺ 94]
m_c	(m_0) 0.12	[KKR ⁺ 94]
$E_g = \Gamma_1^c - \Gamma_{15}^v$	(eV) 1.76*	[Ada04]
X_1^c	(eV) 2.94	[BCG ⁺ 99]
X_3^v	(eV) -4.28	[BCG ⁺ 99]
X_5^v	(eV) -1.98	[BCG ⁺ 99]
γ_1	3.33	[KKR ⁺ 94]
γ_2	1.11	[KKR ⁺ 94]
γ_3	1.45	[KKR ⁺ 94]
ΔE_v bzgl. ZnSe	(eV) 0.22*	[KKR ⁺ 94]

Tabelle B.2.: Materialparameter ZnSe

Parameter	Wert	Quelle
a	(Å) 5.6676	[KKR ⁺ 94]
Δ_{so}	(eV) 0.43	[KKR ⁺ 94]
m_c	(m_0) 0.147	[HNU85]
$E_g = \Gamma_1^c - \Gamma_{15}^v$	(eV) 2.82	[KKR ⁺ 94]
X_1^c	(eV) 4.41	[BCG ⁺ 99]
X_3^v	(eV) -5.03	[BCG ⁺ 99]
X_5^v	(eV) -2.08	[BCG ⁺ 99]
γ_1	2.45	[HNU85]
γ_2	0.61	[HNU85]
γ_3	1.11*	[HNU85]

Tabelle B.3.: Materialparameter GaN

Parameter	Wert	Quelle
a	(Å) 4.50	[FB03]
Δ_{so}	(eV) 0.017	[FB03]
m_c	(m_0) 0.15	[FB03]
$E_g = \Gamma_1^c - \Gamma_{15}^v$	(eV) 3.26	[FB03]
X_1^c	(eV) 4.43	[FSG03]
X_3^v	(eV) -6.30	[FSG03]
X_5^v	(eV) -2.46	[FSG03]
γ_1	2.67	[FB03]
γ_2	0.75	[FB03]
γ_3	1.10	[FB03]
ΔE_v bzgl. AlN	(eV) 0.8*	[VM03]

Tabelle B.4.: Materialparameter AlN

Parameter	Wert	Quelle
a	(Å) 4.38	[FB03]
Δ_{so}	(eV) 0.019	[FB03]
m_c	(m_0) 0.25	[FB03]
$E_g = \Gamma_1^c - \Gamma_{15}^v$	(eV) 4.9*	[FB03]
X_1^c	(eV) 5.35*	[FSG03]
X_3^v	(eV) -5.39*	[FSG03]
X_5^v	(eV) -2.33*	[FSG03]
γ_1	1.92	[FB03]
γ_2	0.47	[FB03]
γ_3	0.85*	[FB03]

Tabelle B.5.:

EBOM-Hopping-Matrixelemente zu den in den Tabellen B.1–B.4 genannten Parametern, unter Hervorhebung der Diagonalelemente in Fettdruck. Der Valenzbandversatz ΔE_v zwischen CdSe/ZnSe und GaN/AlN wurde jeweils berücksichtigt. Alle Werte in eV.

Matrixelement	CdSe	ZnSe	GaN	AlN
$E_{ss}(\mathbf{000})$	4.1582	5.8616	7.4630	6.2108
$E_{ss}(110)$	-0.0737	-0.0944	-0.0730	-0.0279
$E_{ss}(200)$	-0.2155	-0.3082	-0.4212	-0.1627
$E_{sx}(110)$	0.2709	0.2883	0.4141	0.4480
$E_{xx}(\mathbf{000})$	-1.7535	-2.1500	-2.1282	-2.3794
$E_{xx}(110)$	0.2590	0.3054	0.3930	0.3364
$E_{xx}(011)$	-0.0285	-0.0633	-0.0864	-0.0478
$E_{xx}(200)$	-0.0735	-0.1600	-0.0998	-0.1889
$E_{xx}(002)$	0.0066	0.0342	0.0809	0.0628
$E_{xy}(110)$	0.2875	0.3688	0.4794	0.3841

Abbildungsverzeichnis

1.1.	Konventionelle Einheitszelle der Zinkblende-Struktur	8
1.2.	Erste Brillouin-Zone des fcc-Gitters	9
1.3.	Schematische Darstellung der Symmetrie der Bandstruktur.	18
1.4.	Schematische Bandstruktur für Halbleiter in Zinkblende-Struktur.	19
2.1.	Schematisches Energiediagramm einer Typ-I-Heterostruktur.	26
2.2.	Schematische Darstellung niederdimensionaler Halbleiterstrukturen.	27
2.3.	SEM-Aufnahme von GaN-Nanosäulen.	28
2.4.	Beispiele für Geometrien von Quantenpunkten.	32
3.1.	Schematischer Verlauf des Pseudopotentials.	37
3.2.	Schematische Darstellung einer Wannierfunktion.	45
4.1.	Konventionelle Einheitszelle des fcc-Bravais-Gitters.	56
4.2.	Schematische Darstellung der Hopping-Matrixelemente.	58
4.3.	Darstellung der Zerlegung eines p_x -Orbitals.	60
4.4.	Darstellung der nicht-verschwindenden Zwei-Zentren-Integrale.	60
4.5.	Bandstruktur von GaN.	66
4.6.	Bandstruktur von AlN.	67
4.7.	Bandstruktur von CdSe mit zwei verschiedenen Parametersätzen.	68
4.8.	Modellierung auf Superzelle.	69
5.1.	Modellgeometrie für GaN/AlN-Quantenpunkte.	77
5.2.	Ein-Teilchen-Energien des GaN/AlN-Quantenpunkts.	80
5.3.	Visualisierung der ersten drei in den GaN-QP gebundenen Zustände.	83
5.4.	Aufspaltung $\Delta_{h_1-h_2}$ für GaN/AlN-QP.	84
5.5.	Exzitones Absorptionsspektrum des GaN-QPs ohne Coulomb-WW.	89
5.6.	Exzitones Absorptionsspektrum des GaN-QPs mit Coulomb-WW.	91
6.1.	Wurtzit-Struktur und hexagonales Gitter.	97
6.2.	EBOM-Bandstruktur für AlN, GaN und InN in Wurtzit-Struktur.	100
6.3.	EBOM-Bandstruktur für InN um Γ	103
7.1.	Bowing III-Nitride	108
7.2.	Substitutionsunordnung	111
7.3.	Anschauliche Darstellung der CPA-Näherung.	118

7.4.	Zusammenhang Kristall, Superzelle und primitive EZ im fcc-Gitter . . .	125
7.5.	Zusammenhang BS, diskrete EW und DOS.	126
7.6.	Vergleich Bandstruktur/Zustandsdichte für reines CdSe und ZnSe. . . .	131
7.7.	Cd _{0,5} Zn _{0,5} Se mit VCA, CPA und Superzellen-Methode.	133
7.8.	Zustandsdichte Cd _{0,5} Zn _{0,5} Se mit VCA, CPA und Superzellen-Methode.	135
8.1.	Größenabhängigkeit und Verteilung der Bandlücke von Cd _x Zn _{1-x} Se. . .	141
8.2.	Rel. Häufigkeit von $E_{c/v}^i(x) - E_{c/v}^{av}(x)$ für Cd _x Zn _{1-x} Se.	142
8.3.	CPA-Zustands- und Spektraldichte von Cd _x Zn _{1-x} Se.	143
8.4.	Bandlücke von Cd _x Zn _{1-x} Se mit VCA, CPA und Superzellen-Methode. .	144
8.5.	Bandlücke von Cd _x Zn _{1-x} Se mit diagonaler Unordnung.	146
8.6.	Bandlücke von Cd _x Zn _{1-x} Se mit und ohne Spin.	148
8.7.	E_g von Cd _x Zn _{1-x} Se für $T \approx 0$ K.	149
8.8.	RSM des (224)-Reflexes der reinen CdSe-Probe.	151
8.9.	Absorptionskurven für Cd _x Zn _{1-x} Se-Filme	152
8.10.	$E_g(x)$ für Cd _x Zn _{1-x} Se-Filme.	153
8.11.	Rel. Häufigkeit von $E_g^i(x) - E_g^{av}(x)$ für Cd _x Zn _{1-x} Se-Nanosäulen. . . .	155
8.12.	$E_g(x)$ für Cd _x Zn _{1-x} Se-Nanosäulen.	155
9.1.	Experimentelle Realisierung der Cd _x Zn _{1-x} Se-NK.	162
9.2.	Visualisierung der ersten sechs in den CdSe-NK gebundenen Zustände.	167
9.3.	$E_g^{NC}(d)$ für reine CdSe-NK.	168
9.4.	$\Delta_{e_2-e_1}^{NC}(d)$ für reine CdSe-NK.	169
9.5.	$ d_x^{eh} ^2$ der reinen CdSe-NK mit $d \approx 3.2$ nm für e_{1-6} und h_{1-6}	170
9.6.	e_{1-6} und h_{1-6} für Cd _x Zn _{1-x} Se-NK.	171
9.7.	$E_g^{NC,av}$ für Cd _x Zn _{1-x} Se-NK.	173
9.8.	Graphische Lösung der Gleichung $\sinh(qr_0)/qr_0 = \varepsilon_{\infty}^{NC}(d)$	177
9.9.	$1/\varepsilon_{\infty}^{NC}(d)$ für CdSe- und ZnSe-NK.	177
9.10.	$ d_x^{eh} ^2$ für zwei Konzentrationen x der Cd _x Zn _{1-x} Se-NK.	179
9.11.	V_{1331}^{eh} für verschiedene Konzentrationen x der Cd _x Zn _{1-x} Se-NK.	179
9.12.	Optische Spektren für verschiedene Konzentrationen der Cd _x Zn _{1-x} Se-NK.	181
9.13.	Energie des exz. Übergangs des Cd _x Zn _{1-x} Se-NK-Ensembles.	182
9.14.	Größenabhängigkeit des Bowing-Parameters b der Cd _x Zn _{1-x} Se-NK. . .	183
9.15.	$E_g^{NC,av}(x)$ der Cd _x Zn _{1-x} Se-NK mit $d \approx 6.8$ nm.	185
10.1.	Vergleich Bandstruktur/Zustandsdichte für direktes und indirektes AlN.	188
10.2.	$E_g(x)$ von Ga _x Al _{1-x} N für verschiedene Sätze von Materialparametern. .	189

Tabellenverzeichnis

5.1. Vergleich der Energiedifferenzen für GaN/AlN-QP.	81
6.1. Überblick über EBOM-Parameter für die Wurtzit-Struktur.	99
6.2. Materialparameter für EBOM-Bandstrukturen von AlN, GaN und InN.	101
8.1. Experimentelle Daten der $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -Filme.	152
8.2. Experimentelle und theoretische Bowing-Parameter von $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$	156
9.1. e_{1-6} und h_{1-6} für die ungemischten CdSe- und ZnSe-NK.	168
10.1. Bowing-Parameter für $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$	190
B.1. Materialparameter CdSe	201
B.2. Materialparameter ZnSe	201
B.3. Materialparameter GaN	201
B.4. Materialparameter AlN	201
B.5. EBOM-Hopping-Matrixelemente	201

Literaturverzeichnis

- [Ada04] ADACHI, Sadao: Cubic Cadmium Selenide (c -CdSe). Version:2004. http://dx.doi.org/10.1007/1-4020-7821-8_12. In: *Handbook on Physical Properties of Semiconductors*. Berlin/Heidelberg : Springer-Verlag, 2004, 311–328
- [ADK⁺10] ASCHENBRENNER, T. ; DARTSCH, H. ; KRUSE, C. ; HOMMEL, D. ; ANASTASESCU, M. ; STOICA, M. ; GARTNER, M. ; PRETORIUS, A. ; ROSENAUER, A. ; WAGNER, T.: Optical and structural characterization of AlInN layers for optoelectronic applications. In: *Journal of Applied Physics* 108 (2010), 063533 http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v108/i6/p063533_s1. – DOI 10.1063/1.3467964
- [AG99] ACHIESER, N. ; GLASMAN, I.: *Theorie der linearen Operatoren im Hilbert- Raum*. 8., überarb. A. Deutsch (Harri), 1999. – ISBN 3871446017
- [Ali96] ALIVISATOS, A. P.: Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. In: *Science* 271 (1996), Februar, Nr. 5251, 933–937. <http://dx.doi.org/10.1126/science.271.5251.933>. – DOI 10.1126/science.271.5251.933
- [AM07] ASHCROFT, Neil W. ; MERMIN, David N.: *Festkörperphysik*. 3., verbesserte Auflage. Oldenbourg, 2007. – ISBN 3486582739
- [Amm01] AMMAR, A. H.: Structural and optical properties of Zn_xCd_{1-x}Se thin films. In: *Physica B: Condensed Matter* 296 (2001), Nr. 4, 312–318. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-4526\(00\)00576-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-4526(00)00576-7). – DOI 10.1016/S0921-4526(00)00576-7. – ISSN 0921-4526
- [AO00] ANDREEV, A. D. ; O'REILLY, E. P.: Theory of the electronic structure of GaN/AlN hexagonal quantum dots. In: *Physical Review B* 62 (2000), Dezember, Nr. 23, 15851. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.62.15851>. – DOI 10.1103/PhysRevB.62.15851
- [ARH⁺99] ALPERSON, Boaz ; RUBINSTEIN, Israel ; HODES, Gary ; PORATH, Danny ; MILLO, Oded: Energy level tunneling spectroscopy and single electron charging in individual CdSe quantum dots. In: *Applied Physics Letters* 75 (1999), Nr. 12, 1751–1753. <http://dx.doi.org/10.1063/1.124808>. – DOI 10.1063/1.124808
- [ARH01] ALPERSON, Boaz ; RUBINSTEIN, Israel ; HODES, Gary: Identification of surface states on individual CdSe quantum dots by room-temperature conductance spectroscopy. In: *Physical Review B* 63 (2001), Februar, Nr. 8, 081303. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.63.081303>. – DOI 10.1103/PhysRevB.63.081303

- [ARJS98] ABRIKOSOV, I. A. ; RUBAN, A. V. ; JOHANSSON, B. ; SKRIVER, H. L.: Total energy calculations of random alloys: Supercell, Connolly-Williams, and CPA methods. In: *Computational Materials Science* 10 (1998), Februar, Nr. 1-4, 302–305. [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0256\(97\)00179-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0256(97)00179-1). – DOI 10.1016/S0927-0256(97)00179-1. – ISSN 0927-0256
- [ARW⁺99] ARLERY, M. ; ROUVIERE, J. L. ; WIDMANN, F. ; DAUDIN, B. ; FEUILLET, G. ; MARIETTE, H.: Quantitative characterization of GaN quantum-dot structures in AlN by high-resolution transmission electron microscopy. In: *Applied Physics Letters* 74 (1999), Mai, Nr. 22, 3287–3289. <http://dx.doi.org/10.1063/1.123321>. – DOI 10.1063/1.123321
- [Bah90] BAHDER, Thomas B.: Eight-band k-p model of strained zinc-blende crystals. In: *Physical Review B* 41 (1990), Juni, Nr. 17, 11992. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.41.11992>. – DOI 10.1103/PhysRevB.41.11992
- [Bar08] BARTHEL, Stefan: *Entwicklung eines Effective-Bond-Orbital-Modells für Halbleiter mit Wurtzit-Struktur*. Studienarbeit im Wahlfach Theoretische Physik an der Universität Bremen : Bremen (nicht veröffentlicht), 2008
- [Bar09] BARTHEL, Stefan: *Simulation von Wurtzit-Nanostrukturen im Effective-Bond-Orbital-Modell*. Diplomarbeit an der Universität Bremen : Bremen (nicht veröffentlicht), 2009
- [Bay02] BAYER, Manfred: Semiconductor physics: One at a time, please. In: *Nature* 418 (2002), Nr. 6898, 597–598. <http://dx.doi.org/10.1038/418597a>. – DOI 10.1038/418597a. – ISSN 0028-0836
- [BCG⁺99] BLACHNIK, R. ; CHU, J. ; GALAZKA, R.R. ; GEURTS, J. ; GUTOWSKI, J. ; HÖNERLAGE, B. ; HOFMANN, D. ; KOSSUT, J. ; LEVY, R. ; MICHLER, P. ; NEUKIRCH, U. ; STORY, T. ; STRAUCH, D. ; WAAG, A. ; RÖSSLER, U. (Hrsg.): *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology / Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik. New Series - ... / BD 41 / Part b / Part a*. 1. Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K, 1999. – ISBN 3540649646
- [BFV97] BERNARDINI, Fabio ; FIORENTINI, Vincenzo ; VANDERBILT, David: Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides. In: *Physical Review B* 56 (1997), Oktober, Nr. 16, R10024. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.56.R10024>. – DOI 10.1103/PhysRevB.56.R10024
- [BGJ04] BAER, N. ; GARTNER, P. ; JAHNKE, F.: Coulomb effects in semiconductor quantum dots. In: *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems* 42 (2004), November, Nr. 2, 231–237. <http://dx.doi.org/10.1140/epjb/e2004-00375-6>. – DOI 10.1140/epjb/e2004-00375-6

- [BJ03] BRYANT, Garnett W. ; JASKÓLSKI, W.: Tight-binding theory of quantum-dot quantum wells: Single-particle effects and near-band-edge structure. In: *Physical Review B* 67 (2003), Mai, Nr. 20, 205320. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.67.205320>. – DOI 10.1103/PhysRevB.67.205320
- [BJ05] BRYANT, Garnett W. ; JASKÓLSKI, W.: Surface Effects on Capped and Uncapped Nanocrystals. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), Oktober, Nr. 42, 19650–19656. <http://dx.doi.org/10.1021/jp0535543>. – DOI 10.1021/jp0535543
- [BK05] BOYKIN, Timothy B. ; KLIMECK, Gerhard: Practical application of zone-folding concepts in tight-binding calculations. In: *Physical Review B* 71 (2005), März, Nr. 11, 115215. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.71.115215>. – DOI 10.1103/PhysRevB.71.115215
- [BKK07] BOYKIN, Timothy ; KHARCHE, Neerav ; KLIMECK, Gerhard: Brillouin-zone unfolding of perfect supercells having nonequivalent primitive cells illustrated with a Si/Ge tight-binding parameterization. In: *Physical Review B* 76 (2007), Nr. 3. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.76.035310>. – DOI 10.1103/PhysRevB.76.035310. – ISSN 1098–0121
- [BKK09] BOYKIN, Timothy B. ; KHARCHE, Neerav ; KLIMECK, Gerhard: Non-primitive rectangular cells for tight-binding electronic structure calculations. In: *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 41 (2009), Januar, Nr. 3, 490–494. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2008.09.022>. – DOI 10.1016/j.physe.2008.09.022. – ISSN 1386–9477
- [BKkk07] BOYKIN, Timothy B. ; KHARCHE, Neerav ; KLIMECK, Gerhard ; KORKUSINSKI, Marek: Approximate bandstructures of semiconductor alloys from tight-binding supercell calculations. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 19 (2007), Nr. 3, 036203. <http://www.iop.org/EJ/abstract/0953-8984/19/3/036203>. – ISSN 0953–8984
- [BLS⁺07] BOYKIN, T. B. ; LUISIER, M. ; SCHENK, A. ; KHARCHE, N. ; KLIMECK, G.: The Electronic Structure and Transmission Characteristics of Disordered AlGaAs Nanowires. In: *Nanotechnology, IEEE Transactions on* 6 (2007), Nr. 1, S. 43–47. – ISSN 1536–125X
- [BMG⁺98] BRUCHEZ, Marcel ; MORONNE, Mario ; GIN, Peter ; WEISS, Shimon ; ALIVISATOS, A. P.: Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels. In: *Science* 281 (1998), September, Nr. 5385, 2013–2016. <http://dx.doi.org/10.1126/science.281.5385.2013>. – DOI 10.1126/science.281.5385.2013
- [BO04] BORISENKO, Viktor E. ; OSSICINI, Stephano: *What is what in the nanoworld*. Wiley-VCH, 2004. – 358 S. – ISBN 3527404937, 9783527404933
- [Boy97] BOYKIN, Timothy B.: Improved fits of the effective masses at Gamma in the spin-orbit, second-nearest-neighbor sp^3s^* model: Results from analytic expressions.

- In: *Physical Review B* 56 (1997), Oktober, Nr. 15, 9613. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.56.9613>. – DOI 10.1103/PhysRevB.56.9613
- [BSG⁺07] BAER, N. ; SCHULZ, S. ; GARTNER, P. ; SCHUMACHER, S. ; CZYCHOLL, G. ; JAHNKE, F.: Influence of symmetry and Coulomb correlation effects on the optical properties of nitride quantum dots. In: *Physical Review B* 76 (2007), Nr. 7, 075310–14. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.76.075310>. – DOI 10.1103/PhysRevB.76.075310
- [BSMM00] BRONSTEIN, Ilja N. ; SEMENDJAJEW, Konstantin A. ; MUSIOL, Gerhard ; MÜHLIG, Heiner: *Taschenbuch der Mathematik*. 5., überarb. u. erw. Aufl. Harri Deutsch, 2000. – ISBN 3817120052
- [BSS⁺05] BAER, N. ; SCHULZ, S. ; SCHUMACHER, S. ; GARTNER, P. ; CZYCHOLL, G. ; JAHNKE, F.: Optical properties of self-organized wurtzite InN/GaN quantum dots: A combined atomistic tight-binding and full configuration interaction calculation. In: *Applied Physics Letters* 87 (2005), Nr. 23, 231114. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2139621>. – DOI 10.1063/1.2139621. – ISSN 00036951
- [Bur87] BURT, M. G.: An exact formulation of the envelope function method for the determination of electronic states in semiconductor microstructures. In: *Semiconductor Science and Technology* 2 (1987), Nr. 7, S. 460. <http://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/2/7/012>. – DOI 10.1088/0268-1242/2/7/012
- [Bur92] BURT, M. G.: The justification for applying the effective-mass approximation to microstructures. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 4 (1992), Nr. 32, S. 6651. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/4/32/003>. – DOI 10.1088/0953-8984/4/32/003
- [BZ86] BERNARD, James E. ; ZUNGER, Alex: Optical bowing in zinc chalcogenide semiconductor alloys. In: *Physical Review B* 34 (1986), Oktober, Nr. 8, 5992. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.34.5992>. – DOI 10.1103/PhysRevB.34.5992
- [BZ87] BERNARD, James E. ; ZUNGER, Alex: Electronic structure of ZnS, ZnSe, ZnTe, and their pseudobinary alloys. In: *Physical Review B* 36 (1987), Nr. 6, 3199. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.36.3199>. – DOI 10.1103/PhysRevB.36.3199
- [BZ05] BESTER, Gabriel ; ZUNGER, Alex: Cylindrically shaped zinc-blende semiconductor quantum dots do not have cylindrical symmetry: Atomistic symmetry, atomic relaxation, and piezoelectric effects. In: *Physical Review B* 71 (2005), Januar, Nr. 4, 045318. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.71.045318>. – DOI 10.1103/PhysRevB.71.045318
- [Car03] CARLO, A. D.: Microscopic theory of nanostructured semiconductor devices: beyond the envelope-function approximation. In: *Semiconductor Science and*

- Technology* 18 (2003), Nr. 1, R1–R31. <http://www.iop.org/EJ/abstract/0268-1242/18/1/201>. – ISSN 0268–1242
- [CC88] COHEN, Marvin L. ; CHELIKOWSKY, James R.: *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors*. Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K, 1988. – ISBN 3540188185
- [CC96] CHUANG, S. L. ; CHANG, C. S.: k-p method for strained wurtzite semiconductors. In: *Physical Review B* 54 (1996), Juli, Nr. 4, 2491. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.54.2491>. – DOI 10.1103/PhysRevB.54.2491
- [Cha77] CHADI, D. J.: Spin-orbit splitting in crystalline and compositionally disordered semiconductors. In: *Physical Review B* 16 (1977), Juli, Nr. 2, 790. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.16.790>. – DOI 10.1103/PhysRevB.16.790
- [Cha88] CHANG, Yia-Chung: Bond-orbital models for superlattices. In: *Physical Review B* 37 (1988), Mai, Nr. 14, 8215. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.37.8215>. – DOI 10.1103/PhysRevB.37.8215
- [Che04] CHEN, Chun-Nan: Bond orbital model for wurtzite semiconductors. In: *Physics Letters A* 329 (2004), August, Nr. 1-2, 136–139. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physleta.2004.06.083>. – DOI 10.1016/j.physleta.2004.06.083. – ISSN 0375–9601
- [CLP⁺02] CHAMARRO, M. ; LAVALLARD, P. ; PÉREZ-CONDE, J. ; BHATTACHARJEE, A.K. ; PETRIKOV, V.D. ; LIPOVSKII, A.A.: Electron-Hole Exchange Induced Stokes Shift in CdTe Nanocrystals. In: *physica status solidi (b)* 229 (2002), Nr. 1, 453–456. [http://dx.doi.org/10.1002/1521-3951\(200201\)229:1<453::AID-PSSB453>3.0.CO;2-O](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3951(200201)229:1<453::AID-PSSB453>3.0.CO;2-O). – DOI 10.1002/1521–3951(200201)229:1<453::AID-PSSB453>3.0.CO;2-O
- [CLR⁺09] CHAHBOUN, A. ; LEVICHEV, S. ; ROLO, A.G. ; CONDE, O. ; GOMES, M.J.M.: Temperature dependence of photoluminescence from CdSe nanocrystals embedded in silica matrix. In: *Journal of Luminescence* 129 (2009), Oktober, Nr. 10, 1235–1238. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.06.007>. – DOI 10.1016/j.jlumin.2009.06.007. – ISSN 0022–2313
- [CSA94] COLVIN, V. L. ; SCHLAMP, M. C. ; ALIVISATOS, A. P.: Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer. In: *Nature* 370 (1994), Nr. 6488, 354–357. <http://dx.doi.org/10.1038/370354a0>. – DOI 10.1038/370354a0
- [CSS⁺04] CHAMARD, V. ; SCHÜLLI, T ; SZTUCKI, M. ; METZGER, T. H. ; SARIGIANNIDOU, E. ; ROUVIÈRE, J.-L. ; TOLAN, M. ; ADELMANN, C. ; DAUDIN, B.: Strain distribution in nitride quantum dot multilayers. In: *Physical Review B* 69 (2004), März, Nr. 12, 125327. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.69.125327>. – DOI 10.1103/PhysRevB.69.125327

- [CTM03] CARTOIXÁ, X. ; TING, D. Z. Y. ; MCGILL, T. C.: Description of bulk inversion asymmetry in the effective-bond-orbital model. In: *Physical Review B* 68 (2003), Dezember, Nr. 23, 235319. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.68.235319>. – DOI 10.1103/PhysRevB.68.235319
- [CW05] CARTOIXÁ, X. ; WANG, Lin-Wang: Microscopic Dielectric Response Functions in Semiconductor Quantum Dots. In: *Physical Review Letters* 94 (2005), Juni, Nr. 23, 236804. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.236804>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.94.236804
- [CXS09] CHOY, Wallace C. H. ; XIONG, Sha ; SUN, Yuxiu: A facile synthesis of zinc blende ZnSe nanocrystals. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 42 (2009), Nr. 12, 125410. <http://www.iop.org/EJ/abstract/0022-3727/42/12/125410>. – ISSN 0022-3727
- [CY09] CHENG, Cheng ; YAN, Haizhen: Bandgap of the core-shell CdSe/ZnS nanocrystal within the temperature range 300-373 K. In: *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 41 (2009), März, Nr. 5, 828–832. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2008.12.019>. – DOI 10.1016/j.physe.2008.12.019. – ISSN 1386-9477
- [Czy07] CZYCHOLL, Gerd: *Theoretische Festkörperphysik: Von den klassischen Modellen zu modernen Forschungsthemen*. 3., aktualisierte Aufl. Springer, Berlin, 2007. – ISBN 3540747893
- [DB06] DIAZ, J. G. ; BRYANT, G. W.: Electronic and optical fine structure of GaAs nanocrystals: The role of d orbitals in a tight-binding approach. In: *Physical Review B* 73 (2006), Februar, Nr. 7, 075329–9. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.73.075329>. – DOI 10.1103/PhysRevB.73.075329
- [DBR03] DRIDI, Z ; BOUHAFS, B ; RUTERANA, P: First-principles investigation of lattice constants and bowing parameters in wurtzite $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ and $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ alloys. In: *Semiconductor Science and Technology* 18 (2003), Nr. 9, 850–856. <http://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/18/9/307>. – DOI 10.1088/0268-1242/18/9/307. – ISSN 0268-1242
- [DFM⁺01] DAUDIN, Bruno ; FEUILLET, Guy ; MARIETTE, Henri ; MULA, Guido ; PELEKANOS, Nikolaos ; MOLVA, Engin ; ROUVIÈRE, Jean-Luc ; ADELMANN, Christoph ; MARTINEZ, Esteban ; GUERRERO ; BARJON, Julien ; CHABUEL, Francis ; BATAILLOU, Benoit ; SIMON, Julia: Self-Assembled GaN Quantum Dots Grown by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 40 (2001), Nr. Part 1, No. 3B, 1892–1895. <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.40.1892>. – DOI 10.1143/JJAP.40.1892. – ISSN 00214922
- [DJ08] DRESSELHAUS, Gene ; JORIO, Ado: *Group Theory*. Springer, 2008. – 582 S. – ISBN 3540328971, 9783540328971

- [DLA03] DELERUE, C. ; LANNOO, M. ; ALLAN, G.: Concept of dielectric constant for nanosized systems. In: *Physical Review B* 68 (2003), Nr. 11, 115411. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.68.115411>. – DOI 10.1103/PhysRevB.68.115411
- [Dre55] DRESSELHAUS, G.: Spin-Orbit Coupling Effects in Zinc Blende Structures. In: *Physical Review* 100 (1955), Oktober, Nr. 2, 580. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.100.580>. – DOI 10.1103/PhysRev.100.580
- [DSL⁺07] DAI, Quanqin ; SONG, Yanli ; LI, Dongmei ; CHEN, Haiyong ; KAN, Shihai ; ZOU, Bo ; WANG, Yingnan ; DENG, Yongqiang ; HOU, Yuanyuan ; YU, Shidan ; CHEN, Lixue ; LIU, Bingbing ; ZOU, Guangtian: Temperature dependence of band gap in CdSe nanocrystals. In: *Chemical Physics Letters* 439 (2007), Mai, Nr. 1-3, 65–68. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2007.03.034>. – DOI 10.1016/j.cplett.2007.03.034. – ISSN 0009–2614
- [EC89] EINEVOLL, G. T. ; CHANG, Yia-Chung: Effective bond-orbital model for acceptor states in semiconductors and quantum dots. In: *Physical Review B* 40 (1989), November, Nr. 14, 9683. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.40.9683>. – DOI 10.1103/PhysRevB.40.9683
- [EC90] EINEVOLL, G. T. ; CHANG, Yia-Chung: Effective bond-orbital model for shallow acceptors in GaAs-Al_xGa_{1-x}As quantum wells and superlattices. In: *Physical Review B* 41 (1990), Januar, Nr. 3, 1447. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.41.1447>. – DOI 10.1103/PhysRevB.41.1447
- [Eco06] ECONOMOU, Eleftherios N.: *Green's Functions in Quantum Physics*. 3. Auflage. Springer, Berlin, 2006. – ISBN 3540288384
- [EH97] ENDERLEIN, Rolf ; HORING, Norman J. M.: *Fundamentals of Semiconductor Physics and Devices*. World Scientific Publishing Company, 1997. – ISBN 9810223870
- [Ein92] EINEVOLL, G. T.: Confinement of excitons in quantum dots. In: *Physical Review B* 45 (1992), Februar, Nr. 7, 3410. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.45.3410>. – DOI 10.1103/PhysRevB.45.3410
- [ERK⁺96] EFROS, Al. L. ; ROSEN, M. ; KUNO, M. ; NIRMAL, M. ; NORRIS, D. J. ; BAWENDI, M.: Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states. In: *Physical Review B* 54 (1996), Nr. 7, 4843. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.54.4843>. – DOI 10.1103/PhysRevB.54.4843
- [ET70] ESAKI, L. ; TSU, R.: Superlattice and negative differential conductivity in semiconductors. In: *IBM Journal of Research and Development* 14 (1970), Nr. 1
- [Fah03] FAHRNER, Wolfgang: *Nanotechnologie und Nanoprozesse: Einführung, Bewertung*. 1. Springer, Berlin, 2003. – ISBN 354044212X

- [Fau76] FAULKNER, J. S.: Electronic states of substoichiometric compounds and application to palladium hydride. In: *Physical Review B* 13 (1976), März, Nr. 6, 2391. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.13.2391>. – DOI 10.1103/PhysRevB.13.2391
- [FB03] FONOVEROV, Vladimir A. ; BALANDIN, Alexander A.: Excitonic properties of strained wurtzite and zinc-blende GaN/Al_xGa_{1-x}N quantum dots. In: *Journal of Applied Physics* 94 (2003), Dezember, Nr. 11, 7178–7186. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1623330>. – DOI 10.1063/1.1623330
- [FBZ⁺96] FERHAT, M. ; BOUHAFS, B. ; ZAOUI, A. ; CERTIER, M. ; KEHLIFA, B. ; AOURAG, H.: Electronic structure of Al_xGa_{1-x}As and GaP_xAs_{1-x} alloys modified virtual crystal approximation calculation using sp³s* band structures. In: *Materials Science and Engineering B* 41 (1996), Dezember, Nr. 3, 304–309. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107\(96\)01727-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107(96)01727-8). – DOI 10.1016/S0921-5107(96)01727-8. – ISSN 0921-5107
- [FCJ⁺07] FOUNTA, S. ; CORAUX, J. ; JALABERT, D. ; BOUGEROL, C. ; ROL, F. ; MARIETTE, H. ; RENEVIER, H. ; DAUDIN, B. ; OLIVER, R. A. ; HUMPHREYS, C. J. ; NOAKES, T. C. Q. ; BAILEY, P.: Anisotropic strain relaxation in a-plane GaN quantum dots. In: *Journal of Applied Physics* 101 (2007), Nr. 6, 063541. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2713937>. – DOI 10.1063/1.2713937. – ISSN 00218979
- [FFWZ99] FRANCESCHETTI, A. ; FU, H. ; WANG, L. W. ; ZUNGER, A.: Many-body pseudopotential theory of excitons in InP and CdSe quantum dots. In: *Physical Review B* 60 (1999), Juli, Nr. 3, 1819. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.60.1819>. – DOI 10.1103/PhysRevB.60.1819
- [FRB⁺05] FOUNTA, S. ; ROL, F. ; BELLET-AMALRIC, E. ; BLEUSE, J. ; DAUDIN, B. ; GAYRAL, B. ; MARIETTE, H. ; MOISSON, C.: Optical properties of GaN quantum dots grown on nonpolar (11-20) SiC by molecular-beam epitaxy. In: *Applied Physics Letters* 86 (2005), Nr. 17, 171901. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1905807>. – DOI 10.1063/1.1905807. – ISSN 00036951
- [FRB⁺06] FOUNTA, S. ; ROL, F. ; BELLET-AMALRIC, E. ; SARIGIANNIDOU, E. ; GAYRAL, B. ; MOISSON, C. ; MARIETTE, H. ; DAUDIN, B.: Growth of GaN quantum dots on nonpolar A-plane SiC by molecular-beam epitaxy. In: *physica status solidi (b)* 243 (2006), Nr. 15, 3968–3971. <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.200671534>. – DOI 10.1002/pssb.200671534. – ISSN 03701972
- [FSG03] FRITSCH, Daniel ; SCHMIDT, Heidemarie ; GRUNDMANN, Marius: Band-structure pseudopotential calculation of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN. In: *Physical Review B* 67 (2003), Juni, Nr. 23, 235205. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.67.235205>. – DOI 10.1103/PhysRevB.67.235205
- [FZ97] FRANCESCHETTI, Alberto ; ZUNGER, Alex: Direct Pseudopotential Calculation of Exciton Coulomb and Exchange Energies in Semiconductor Quantum Dots.

- In: *Physical Review Letters* 78 (1997), Februar, Nr. 5, 915. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.915>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.78.915
- [FZ00] FRANCESCHETTI, Alberto ; ZUNGER, Alex: Addition energies and quasiparticle gap of CdSe nanocrystals. In: *Applied Physics Letters* 76 (2000), März, Nr. 13, 1731–1733. <http://dx.doi.org/10.1063/1.126150>. – DOI 10.1063/1.126150
- [GBK⁺96] GUZELIAN, A. A. ; BANIN, U. ; KADAVANICH, A. V. ; PENG, X. ; ALIVISATOS, A. P.: Colloidal chemical synthesis and characterization of InAs nanocrystal quantum dots. In: *Applied Physics Letters* 69 (1996), Nr. 10, 1432–1434. <http://dx.doi.org/10.1063/1.117605>. – DOI 10.1063/1.117605
- [GEF⁺04] GOGNEAU, N. ; ENJALBERT, F. ; FOSSARD, F. ; HORI, Y. ; ADELMANN, C. ; BRAULT, J. ; MARTINEZ-GUERRERO, E. ; SIMON, J. ; BELLET-AMALRIC, E. ; JALABERT, D. ; PELEKANOS, N. ; ROUVIÈRE, J.-L. ; DAUDIN, B. ; DANG, Le S. ; MARIETTE, H. ; MONROY, E.: Recent progress in growth and physics of GaN/AlN quantum dots. In: *physica status solidi (c)* 1 (2004), Nr. 6, 1445–1450. <http://dx.doi.org/10.1002/pssc.200304083>. – DOI 10.1002/pssc.200304083
- [GGE⁺05] GARAYT, J.P. ; GÉRARD, J.M. ; ENJALBERT, F. ; FERLAZZO, L. ; FOUNTA, S. ; MARTINEZ-GUERRERO, E. ; ROL, F. ; ARAUJO, D. ; COX, R. ; DAUDIN, B. ; GAYRAL, B. ; DANG, Le S. ; MARIETTE, H.: Study of isolated cubic GaN quantum dots by low-temperature cathodoluminescence. In: *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 26 (2005), Februar, Nr. 1-4, 203–206. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2004.08.053>. – DOI 10.1016/j.physe.2004.08.053. – ISSN 1386–9477
- [GM05] GREINER, Walter ; MÜLLER, Berndt: *Theoretische Physik. Ein Lehr- und Übungstext für Anfangssemester (Band 1-4) und Fortgeschrittene (ab Band 5 und Ergänzungsbände): Quantenmechanik: Symmetrien: BD 5.* 4., überarb. und erw. A. Deutsch (Harri), 2005. – ISBN 3817116160
- [GMM⁺95] GUPTA, P. ; MAITI, B. ; MAITY, A. B. ; CHAUDHURI, S. ; PAL, A. K.: Optical properties of Zn_xCd_{1-x}Se films. In: *Thin Solid Films* 260 (1995), Mai, Nr. 1, 75–85. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)06461-X](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(94)06461-X). – DOI 10.1016/0040-6090(94)06461-X. – ISSN 0040–6090
- [GMR⁺02] GUTOWSKI, J. ; MICHLER, P. ; RÜCKMANN, H.I. ; BREUNIG, H.G. ; RÖWE, M. ; SEBALD, K. ; VOSS, T.: Excitons in Wide-Gap Semiconductors: Coherence, Dynamics, and Lasing. In: *physica status solidi (b)* 234 (2002), Nr. 1, 70–83. [http://dx.doi.org/10.1002/1521-3951\(200211\)234:1<70::AID-PSSB70>3.0.CO;2-N](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3951(200211)234:1<70::AID-PSSB70>3.0.CO;2-N). – DOI 10.1002/1521-3951(200211)234:1<70::AID-PSSB70>3.0.CO;2-N. – ISSN 0370–1972
- [GR80] GUPTA, V. P. ; RAVINDRA, N. M.: Comments on the Moss Formula. In: *physica status solidi (b)* 100 (1980), Nr. 2, 715–719. <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.2221000240>. – DOI 10.1002/pssb.2221000240

- [Gre08] GRENZEBACH, Claas: *Transporttheorie für geordnete und ungeordnete Systeme schwerer Fermionen*, Mensch & Buch, Diss., Dezember 2008. elib.suub.uni-bremen.de/diss/docs/00011224.pdf
- [Gru97] GRUENBERG, H. H.: Energy levels of CdSe quantum dots: Wurtzite versus zincblende structure. In: *Physical Review B* 55 (1997), Januar, Nr. 4, 2293. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.55.2293>. – DOI 10.1103/PhysRevB.55.2293
- [GSB95] GRUNDMANN, M. ; STIER, O. ; BIMBERG, D.: InAs/GaAs pyramidal quantum dots: Strain distribution, optical phonons, and electronic structure. In: *Physical Review B* 52 (1995), Oktober, Nr. 16, 11969. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.52.11969>. – DOI 10.1103/PhysRevB.52.11969
- [HA04] HOSHINO, K. ; ARAKAWA, Y.: UV photoluminescence from GaN self-assembled quantum dots on $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ surfaces grown by metalorganic chemical vapor deposition. In: *physica status solidi (c)* 1 (2004), Nr. 10, 2516–2519. <http://dx.doi.org/10.1002/pssc.200405046>. – DOI 10.1002/pssc.200405046. – ISSN 1610–1634
- [Hau08] HAUG, Rolf: *Advances in Solid State Physics*. 1. Springer, Berlin, 2008. – ISBN 354085858X
- [HEV83] HASS, K. C. ; EHRENREICH, H. ; VELICKY, B.: Electronic structure of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. In: *Physical Review B* 27 (1983), Januar, Nr. 2, 1088. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.27.1088>. – DOI 10.1103/PhysRevB.27.1088
- [HG07] HENZLER, Martin ; GÖPEL, Wolfgang: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Unveränd. Nachdr. Teubner Verlag, 2007. – ISBN 3519130475
- [HNU85] HÖLSCHER, H. W. ; NÖTHER, A. ; UIHLEIN, Ch.: Investigation of band masses and g values of ZnSe by two-photon magnetoabsorption. In: *Physical Review B* 31 (1985), Februar, Nr. 4, 2379. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.31.2379>. – DOI 10.1103/PhysRevB.31.2379
- [Hum08] HUMPHREYS, C.J.: Solid-State Lighting. In: *MRS Bulletin* 33 (2008), April, Nr. 4, S. 459
- [HV09] HAMANN, D. R. ; VANDERBILT, David: Maximally localized Wannier functions for GW quasiparticles. In: *Physical Review B* 79 (2009), Januar, Nr. 4, 045109. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.79.045109>. – DOI 10.1103/PhysRevB.79.045109
- [IL02] IBACH, Harald ; LÜTH, Hans: *Festkörperphysik. Einführung in die Grundlagen*. 5., erw. u. aktualis. A. Springer-Verlag GmbH, 2002. – ISBN 3540660747
- [Jha09] JHA, A. R.: *Solar Cell Technology and Applications*. Auerbach Pubn, 2009. – ISBN 1420081772

- [JSBB98] JANCU, Jean-Marc ; SCHOLZ, Reinhard ; BELTRAM, Fabio ; BASSANI, Franco: Empirical spds* tight-binding calculation for cubic semiconductors: General method and material parameters. In: *Physical Review B* 57 (1998), März, Nr. 11, 6493. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.57.6493>. – DOI 10.1103/PhysRevB.57.6493
- [JZBA06] JASKOLSKI, W. ; ZIELINSKI, M. ; BRYANT, Garnett W. ; AIZPURUA, J.: Strain effects on the electronic structure of strongly coupled self-assembled InAs/GaAs quantum dots: Tight-binding approach. In: *Physical Review B* 74 (2006), November, Nr. 19, 195339–11. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.74.195339>. – DOI 10.1103/PhysRevB.74.195339
- [Kan56] KANE, E.O.: Energy band structure in p-type germanium and silicon. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 1 (1956), September, Nr. 1-2, 82–99. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(56\)90014-2](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(56)90014-2). – DOI 10.1016/0022-3697(56)90014-2. – ISSN 0022-3697
- [Kan57] KANE, Evan O.: Band structure of indium antimonide. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 1 (1957), Januar, Nr. 4, 249–261. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(57\)90013-6](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(57)90013-6). – DOI 10.1016/0022-3697(57)90013-6. – ISSN 0022-3697
- [Kan82] KANE, Evan O.: Energy band theory. In: PAUL, William (Hrsg.) ; MOSS, T.S. (Hrsg.): *Handbook on Semiconductors: Band Theory and Transport Properties v. 1*. Elsevier Science Ltd, Juni 1982. – ISBN 0444853464
- [KH07] KOPITZKI, Konrad ; HERZOG, Peter: *Einführung in die Festkörperphysik*. 6., überarbeitete Auflage. Vieweg+Teubner, 2007. – ISBN 3835101447
- [KHZ⁺08] KORKUSINSKI, M. ; HAWRYLAK, P. ; ZIELINSKI, M. ; SHENG, W. ; KLIMECK, G.: Building semiconductor nanostructures atom by atom. In: *Microelectronics Journal* 39 (2008), Nr. 3-4, 318–326. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mejo.2007.07.016>. – DOI 10.1016/j.mejo.2007.07.016. – ISSN 0026-2692
- [Kit05] KITTEL, Charles: *Einführung in die Festkörperphysik*. 14. überarbeitete und erweiterte Auflage. Oldenbourg, 2005. – ISBN 3486577239
- [KKR⁺94] KIM, Y. D. ; KLEIN, M. V. ; REN, S. F. ; CHANG, Y. C. ; LUO, H. ; SAMARTH, N. ; FURDYNA, J. K.: Optical properties of zinc-blende CdSe and Zn_xCd_{1-x}Se films grown on GaAs. In: *Physical Review B* 49 (1994), März, Nr. 11, 7262. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.49.7262>. – DOI 10.1103/PhysRevB.49.7262
- [KL57] KOHN, W. ; LUTTINGER, J. M.: Quantum Theory of Electrical Transport Phenomena. In: *Physical Review* 108 (1957), November, Nr. 3, 590. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.108.590>. – DOI 10.1103/PhysRev.108.590
- [KLN03] KOLOKOLOV, Konstantin I. ; LI, Jianzhong ; NING, Cun-Zheng: Spurious states free solutions of the k.p Hamiltonian for heterostructures. In: OSINSKI, Marek

- (Hrsg.) ; AMANO, Hiroshi (Hrsg.) ; BLOOD, Peter (Hrsg.): *Physics and Simulation of Optoelectronic Devices XI* Bd. 4986. San Jose, CA, USA : SPIE, Juli 2003, 265–272
- [KMX⁺00] KLIMOV, V. I. ; MIKHAILOVSKY, A. A. ; XU, Su ; MALKO, A. ; HOLLINGSWORTH, J. A. ; LEATHERDALE, C. A. ; EISLER, H.-J. ; BAWENDI, M. G.: Optical Gain and Stimulated Emission in Nanocrystal Quantum Dots. In: *Science* 290 (2000), Oktober, Nr. 5490, 314–317. <http://dx.doi.org/10.1126/science.290.5490.314>. – DOI 10.1126/science.290.5490.314
- [KSC86] KRISHNAMURTHY, Srinivasan ; SHER, A. ; CHEN, A.-B.: Band structures of $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ alloys. In: *Physical Review B* 33 (1986), Januar, Nr. 2, 1026. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.33.1026>. – DOI 10.1103/PhysRevB.33.1026
- [KSVD83] KOBAYASHI, Akiko ; SANKEY, Otto F. ; VOLZ, Stephen M. ; DOW, John D.: Semiempirical tight-binding band structures of wurtzite semiconductors: AlN, CdS, CdSe, ZnS, and ZnO. In: *Physical Review B* 28 (1983), Juli, Nr. 2, 935. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.28.935>. – DOI 10.1103/PhysRevB.28.935
- [KYK⁺01] KAWASAKI, Koji ; YAMAZAKI, Daisuke ; KINOSHITA, Atsuhiko ; HIRAYAMA, Hideki ; TSUTSUI, Kazuo ; AOYAGI, Yoshinobu: GaN quantum-dot formation by self-assembling droplet epitaxy and application to single-electron transistors. In: *Applied Physics Letters* 79 (2001), Nr. 14, 2243. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1405422>. – DOI 10.1063/1.1405422. – ISSN 00036951
- [KZ01] KENT, P. R. C. ; ZUNGER, Alex: Evolution of III-V Nitride Alloy Electronic Structure: The Localized to Delocalized Transition. In: *Physical Review Letters* 86 (2001), März, Nr. 12, 2613. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.2613>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.86.2613
- [L51] LÖWDIN, Per-Olov: A Note on the Quantum-Mechanical Perturbation Theory. In: *The Journal of Chemical Physics* 19 (1951), Nr. 11, 1396. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1748067>. – DOI 10.1063/1.1748067. – ISSN 00219606
- [LBW⁺10] LASSEN, B. ; BARETTIN, D. ; WILLATZEN, M. ; CALDAS, M. ; STUDART, N.: Cylindrical symmetry and spurious solutions in eight band k.p theory. Rio de Janeiro (Brazil), 2010, 287–288
- [LCNK90] LEE, Seong J. ; CHUNG, Hahn S. ; NAHM, Kyun ; KIM, Chul K.: Band structure of ternary-compound semiconductors using a modified tight-binding method. In: *Physical Review B* 42 (1990), Juli, Nr. 2, 1452. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.42.1452>. – DOI 10.1103/PhysRevB.42.1452
- [LD98] LOSS, Daniel ; DIVINCENZO, David P.: Quantum computation with quantum dots. In: *Physical Review A* 57 (1998), Januar, Nr. 1, 120. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.57.120>. – DOI 10.1103/PhysRevA.57.120

- [LJW⁺01] LEE, Seungwon ; JÖNSSON, Lars ; WILKINS, John W. ; BRYANT, Garnett W. ; KLIMECK, Gerhard: Electron-hole correlations in semiconductor quantum dots with tight-binding wave functions. In: *Physical Review B* 63 (2001), April, Nr. 19, 195318. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.63.195318>. – DOI 10.1103/PhysRevB.63.195318
- [LK55] LUTTINGER, J. M. ; KOHN, W.: Motion of Electrons and Holes in Perturbed Periodic Fields. In: *Physical Review* 97 (1955), Februar, Nr. 4, 869. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.97.869>. – DOI 10.1103/PhysRev.97.869
- [LKJ⁺02] LEE, Seungwon ; KIM, Jeongnim ; JÖNSSON, Lars ; WILKINS, John W. ; BRYANT, Garnett W. ; KLIMECK, Gerhard: Many-body levels of optically excited and multiply charged InAs nanocrystals modeled by semiempirical tight binding. In: *Physical Review B* 66 (2002), Dezember, Nr. 23, 235307. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.66.235307>. – DOI 10.1103/PhysRevB.66.235307
- [LKS⁺06] LOHMEYER, H. ; KRUSE, C. ; SEBALD, K. ; GUTOWSKI, J. ; HOMMEL, D.: Enhanced spontaneous emission of CdSe quantum dots in monolithic II-VI pillar microcavities. In: *Applied Physics Letters* 89 (2006), Nr. 9, 091107. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2338800>. – DOI 10.1063/1.2338800. – ISSN 00036951
- [LL91] LANDAU, Lew D. ; LIFSCHITZ, Ewgeni M.: *Lehrbuch der theoretischen Physik, 10 Bde., Bd.4, Quantenelektrodynamik.* 7., ber. A. Deutsch (Harri), 1991. – ISBN 3817113293
- [LL92] LANDAU, Lew D. ; LIFSCHITZ, Ewgeni M.: *Lehrbuch der theoretischen Physik, 10 Bde., Bd.3, Quantenmechanik.* Unveränderter Nachdruck der 9. Auflage 1986. Deutsch (Harri), 1992. – ISBN 3817113285
- [LMR⁺07] LIPTAY, T. J. ; MARSHALL, L. F. ; RAO, P. S. ; RAM, R. J. ; BAWENDI, M. G.: Anomalous Stokes shift in CdSe nanocrystals. In: *Physical Review B* 76 (2007), Oktober, Nr. 15, 155314. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.76.155314>. – DOI 10.1103/PhysRevB.76.155314
- [Loe94] LOEHR, John P.: Improved effective-bond-orbital model for superlattices. In: *Physical Review B* 50 (1994), Nr. 8, 5429. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.50.5429>. – DOI 10.1103/PhysRevB.50.5429
- [Loe97] LOEHR, John P.: *Physics of Strained Quantum Well Lasers.* 2. Springer, Berlin, 1997. – ISBN 0792380983
- [LP87] LAUFER, P. M. ; PAPACONSTANTOPOULOS, D. A.: Tight-binding coherent-potential-approximation study of the electronic states of palladium noble-metal alloys. In: *Physical Review B* 35 (1987), Juni, Nr. 17, 9019. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.35.9019>. – DOI 10.1103/PhysRevB.35.9019
- [LPW98] LEUNG, K. ; POKRANT, S. ; WHALEY, K. B.: Exciton fine structure in CdSe nanoclusters. In: *Physical Review B* 57 (1998), Mai, Nr. 19, 12291. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.57.12291>. – DOI 10.1103/PhysRevB.57.12291

- [LRS01] LEVINSHTEIN, Michael E. ; RUMYANTSEV, Sergey L. ; SHUR, Michael S.: *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*. 1. Auflage. John Wiley & Sons, 2001. – ISBN 0471358274
- [LS56] LÖWDIN, Per-Olov ; SHULL, Harrison: Natural Orbitals in the Quantum Theory of Two-Electron Systems. In: *Physical Review* 101 (1956), März, Nr. 6, 1730. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.101.1730>. – DOI 10.1103/PhysRev.101.1730
- [Lut56] LUTTINGER, J. M.: Quantum Theory of Cyclotron Resonance in Semiconductors: General Theory. In: *Physical Review* 102 (1956), Mai, Nr. 4, 1030. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.102.1030>. – DOI 10.1103/PhysRev.102.1030
- [LW97] LEUNG, Kevin ; WHALEY, K. B.: Electron-hole interactions in silicon nanocrystals. In: *Physical Review B* 56 (1997), Nr. 12, 7455. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.56.7455>. – DOI 10.1103/PhysRevB.56.7455
- [LW99] LEUNG, K. ; WHALEY, K. B.: Surface relaxation in CdSe nanocrystals. In: *The Journal of Chemical Physics* 110 (1999), Juni, Nr. 22, 11012–11022. <http://dx.doi.org/10.1063/1.479037>. – DOI 10.1063/1.479037
- [LW04] LI, Jingbo ; WANG, Lin-Wang: First principle study of core/shell structure quantum dots. In: *Applied Physics Letters* 84 (2004), Nr. 18, 3648. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1737470>. – DOI 10.1063/1.1737470. – ISSN 00036951
- [LW06] LEE, Byoungchak ; WANG, Lin W.: Band gap bowing and electron localization of $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$. In: *Journal of Applied Physics* 100 (2006), November, Nr. 9, 093717–4. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2364450>. – DOI 10.1063/1.2364450
- [MAC⁺00] MARTINEZ-GUERRERO, E. ; ADELMANN, C. ; CHABUEL, F. ; SIMON, J. ; PELEKANOS, N. T. ; MULA, Guido ; DAUDIN, B. ; FEUILLET, G. ; MARIETTE, H.: Self-assembled zinc blende GaN quantum dots grown by molecular-beam epitaxy. In: *Applied Physics Letters* 77 (2000), Nr. 6, 809–811. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1306633>. – DOI 10.1063/1.1306633
- [MBC10] MOURAD, Daniel ; BARTHEL, Stefan ; CZYCHOLL, Gerd: Multiband effective bond-orbital model for nitride semiconductors with wurtzite structure. In: *Physical Review B* 81 (2010), April, Nr. 16, 165316. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.81.165316>. – DOI 10.1103/PhysRevB.81.165316
- [Mic09] MICHLER, Peter: *Single Semiconductor Quantum Dots*. 1. Springer, 2009. – ISBN 3540874453
- [MKB⁺00] MICHLER, P. ; KIRAZ, A. ; BECHER, C. ; SCHOENFELD, W. V. ; PETROFF, P. M. ; ZHANG, Lidong ; HU, E. ; IMAMOGLU, A.: A Quantum Dot Single-Photon Turnstile Device. In: *Science* 290 (2000), Dezember, Nr. 5500, 2282–2285. <http://dx.doi.org/10.1126/science.290.5500.2282>. – DOI 10.1126/science.290.5500.2282

- [MKH10] MAYER, Jürgen ; KHAIRY, Khaled ; HOWARD, Jonathon: Drawing an elephant with four complex parameters. In: *American Journal of Physics* 78 (2010), Juni, Nr. 6, 648–649. <http://dx.doi.org/10.1119/1.3254017>. – DOI 10.1119/1.3254017
- [MKK⁺10] MOURAD, Daniel ; KRUSE, Carsten ; KLEMBT, Sebastian ; RETZLAFF, Reiner ; GARTNER, Mariuca ; ANASTASESCU, Mihai ; HOMMEL, Detlef ; CZYCHOLL, Gerd: Band gap bowing of binary alloys: Experimental results compared to theoretical tight-binding supercell calculations for $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$. In: *Physical Review B* 82 (2010), Oktober, Nr. 16, 165204. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.165204>. – DOI 10.1103/PhysRevB.82.165204
- [MMM⁺82] MATSUBARA, T. ; MATSUDA, H. ; MURAO, T. ; TSUNETO, T. ; YONEZAWA, F. ; MATSUBARA, T. (Hrsg.): *The Structure and Properties of Matter*. Springer-Verlag GmbH, 1982. – ISBN 3540110984
- [Mou07] MOURAD, Daniel: *Vergleichende Modellierung von Halbleiter-Quantenpunkten*. Diplomarbeit an der Universität Bremen : Bremen (nicht veröffentlicht), 2007
- [MP76] MONKHORST, Hendrik J. ; PACK, James D.: Special points for Brillouin-zone integrations. In: *Physical Review B* 13 (1976), Juni, Nr. 12, 5188. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>. – DOI 10.1103/PhysRevB.13.5188
- [MPB⁺05] MICHALET, X. ; PINAUD, F. F. ; BENTOLILA, L. A. ; TSAY, J. M. ; DOOSE, S. ; LI, J. J. ; SUNDARESAN, G. ; WU, A. M. ; GAMBHIR, S. S. ; WEISS, S.: Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, and Diagnostics. In: *Science* 307 (2005), Januar, Nr. 5709, 538–544. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1104274>. – DOI 10.1126/science.1104274
- [MRS99] MADELUNG, O. (Hrsg.) ; RÖSSLER, U. (Hrsg.) ; SCHULZ, M. (Hrsg.): *II-VI and I-VII Compounds; Semimagnetic Compounds*. Bd. 41B. Berlin/Heidelberg : Springer-Verlag, 1999 http://www.springermaterials.com/navigation/navigation.do?m=1_2_133996_Semiconductors+%C2%B7+Semiconductors+%C2%B7+II-VI+and+I-VII+Compounds%3B+Semimagnetic+Compounds. – ISBN 3-540-64964-6
- [MSG⁺94] MORKOC, H. ; STRITE, S. ; GAO, G. B. ; LIN, M. E. ; SVERDLOV, B. ; BURNS, M.: Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies. In: *Journal of Applied Physics* 76 (1994), Nr. 3, 1363. <http://dx.doi.org/10.1063/1.358463>. – DOI 10.1063/1.358463. – ISSN 00218979
- [MV97] MARZARI, Nicola ; VANDERBILT, David: Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands. In: *Physical Review B* 56 (1997), November, Nr. 20, 12847. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.56.12847>. – DOI 10.1103/PhysRevB.56.12847
- [NB96] NORRIS, D. J. ; BAWENDI, M. G.: Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots. In: *Physical Review B* 53

- (1996), Juni, Nr. 24, 16338. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.53.16338>.
– DOI 10.1103/PhysRevB.53.16338
- [NM92] NIKOLIC, K. ; MACKINNON, A.: Coherent-potential approximation calculations in compositionally disordered quantum wires: density of states. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 4 (1992), Nr. 10, 2565–2576. <http://www.iop.org/EJ/abstract/0953-8984/4/10/019>. – ISSN 0953–8984
- [NMS94] NAKAMURA, Shuji ; MUKAI, Takashi ; SENOH, Masayuki: Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes. In: *Applied Physics Letters* 64 (1994), Nr. 13, 1687. <http://dx.doi.org/10.1063/1.111832>. – DOI 10.1063/1.111832. – ISSN 00036951
- [Nol09] NOLTING, Wolfgang: *Grundkurs Theoretische Physik 7: Viel-Teilchen-Theorie*. 7., aktualisierte Aufl. Springer, Berlin, 2009. – ISBN 3642016057
- [Nor31] NORDHEIM, Lothar: Zur Elektronentheorie der Metalle. In: *Annalen der Physik* 401 (1931), Nr. 5, 607–640. <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19314010507>. – DOI 10.1002/andp.19314010507. – ISSN 00033804
- [NRFB04] NGUYEN, Duc-Phuong ; REGNAULT, N. ; FERREIRA, R. ; BASTARD, G.: Alloy effects in Ga_{1-x}In_xN/GaN heterostructures. In: *Solid State Communications* 130 (2004), Juni, Nr. 11, 751–754. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2004.03.048>. – DOI 10.1016/j.ssc.2004.03.048
- [NRR92] NAIR, Selvakumar V. ; RAMANIAH, Lavanya M. ; RUSTAGI, Kailash C.: Electron states in a quantum dot in an effective-bond-orbital model. In: *Physical Review B* 45 (1992), März, Nr. 11, 5969. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.45.5969>. – DOI 10.1103/PhysRevB.45.5969
- [NSC⁺08] NOVIKOV, S. V. ; STANTON, N. M. ; CAMPION, R. P. ; MORRIS, R. D. ; GEEN, H. L. ; FOXON, C. T. ; KENT, A. J.: Growth and characterization of free-standing zinc-blende (cubic) GaN layers and substrates. In: *Semiconductor Science and Technology* 23 (2008), Nr. 1, 015018. <http://www.iop.org/EJ/abstract/0268-1242/23/1/015018/>. – ISSN 0268–1242
- [OKB⁺03] OYAFUSO, Fabiano ; KLIMECK, Gerhard ; BOWEN, R. C. ; BOYKIN, Tim ; ALLMEN, Paul von: Disorder induced broadening in multimillion atom alloyed quantum dot systems. In: *physica status solidi (c)* (2003), Nr. 4, 1149–1152. <http://dx.doi.org/10.1002/pssc.200303020>. – DOI 10.1002/pssc.200303020
- [OT68] ONODERA, Y. ; TOYOZAWA, Y.: Persistence and Amalgamation Types in the Electronic Structure of Mixed Crystals. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 24 (1968), 341–355. <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.24.341>. – DOI 10.1143/JPSJ.24.341. – ISSN 0031–9015
- [Pan75] PANKOVE, Jacques I.: *Optical Processes in Semiconductors*. 0002. Dover Publ Inc, 1975. – ISBN 0486602753

- [PBCR90] POSTERNAK, M. ; BALDERESCHI, A. ; CATELLANI, A. ; RESTA, R.: Ab initio study of the spontaneous polarization of pyroelectric BeO. In: *Physical Review Letters* 64 (1990), April, Nr. 15, 1777. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.64.1777>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.64.1777
- [PEH92] PEDERSEN, F. B. ; EINEVOLL, G. T. ; HEMMER, P. C.: Effective bond-orbital method tested on an exactly solvable model. In: *Physical Review B* 45 (1992), Mai, Nr. 20, 11949. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.45.11949>. – DOI 10.1103/PhysRevB.45.11949
- [Pen62] PENN, David R.: Wave-Number-Dependent Dielectric Function of Semiconductors. In: *Physical Review* 128 (1962), Dezember, Nr. 5, 2093. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.128.2093>. – DOI 10.1103/PhysRev.128.2093
- [PF00] PEARSON, G. S. ; FAUX, D. A.: Analytical solutions for strain in pyramidal quantum dots. In: *Journal of Applied Physics* 88 (2000), Nr. 2, S. 730–736. <http://dx.doi.org/10.1063/1.373729>. – DOI 10.1063/1.373729. – ISSN 10897550
- [PP00] PEARTON, Stephen J. ; PEARTON: *Wide Bandgap Semiconductors: Growth, Processing and Applications*. William Andrew Inc, 2000. – ISBN 0815514395
- [PV98] PIMPINELLI, Alberto ; VILLAIN, Jacques: *Physics of Crystal Growth*. Cambridge Univ. Cambridge University Press, 1998. – ISBN 0521558557
- [PWGG04] PUZDER, Aaron ; WILLIAMSON, A. J. ; GYGI, François ; GALLI, Giulia: Self-Healing of CdSe Nanocrystals: First-Principles Calculations. In: *Physical Review Letters* 92 (2004), Mai, Nr. 21, 217401. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.217401>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.92.217401
- [QML⁺96] QIU, C. H. ; MELTON, W. ; LEKSONO, M. W. ; PANKOVE, J. I. ; KELLER, B. P. ; DENBAARS, S. P.: Photocurrent decay in n-type GaN thin films. In: *Applied Physics Letters* 69 (1996), Nr. 9, 1282. <http://dx.doi.org/10.1063/1.117392>. – DOI 10.1063/1.117392. – ISSN 00036951
- [Reb04] REBHAN, Eckhard: *Theoretische Physik, Bd.2, Quanten-, Quantenfeld-, Elementarteilchen-, Wärmetheorie: Quantenmechanik, Quantenfeldtheorie, Elementarteilchentheorie, Thermodynamik und Statistik*. 1., Aufl. Spektrum Akademischer Verlag, 2004. – ISBN 3827402476
- [Res77] RESTA, Raffaele: Thomas-Fermi dielectric screening in semiconductors. In: *Physical Review B* 16 (1977), Nr. 6, 2717. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.16.2717>. – DOI 10.1103/PhysRevB.16.2717
- [RH73] RICHARDSON, D. ; HILL, R.: Dielectric function variations in ternary zinc compound semiconductor alloy systems. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 6 (1973), Nr. 6, L131–L134. <http://www.iop.org/EJ/abstract/0022-3719/6/6/004/>. – ISSN 0022-3719

- [RLGM08] RAJESH, Ch. ; LAD, Amit D. ; GHANGREKAR, Ajit ; MAHAMUNI, Shailaja: Exciton recombination dynamics in zinc selenide quantum dots. In: *Solid State Communications* 148 (2008), Dezember, Nr. 9-10, 435–439. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2008.09.022>. – DOI 10.1016/j.ssc.2008.09.022. – ISSN 0038–1098
- [RN93] RAMANIAH, Lavanya M. ; NAIR, Selvakumar V.: Optical absorption in semiconductor quantum dots: A tight-binding approach. In: *Physical Review B* 47 (1993), März, Nr. 12, 7132. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.47.7132>. – DOI 10.1103/PhysRevB.47.7132
- [Rog08] ROGACH, Andrey: *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots: Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Applications*. 1. Springer, Wien, 2008. – ISBN 3211752358
- [RQN⁺05] RINKE, Patrick ; QTEISH, Abdallah ; NEUGEBAUER, Jorg ; FREYSOLDT, Christoph ; SCHEFFLER, Matthias: Combining GW calculations with exact-exchange density-functional theory: an analysis of valence-band photoemission for compound semiconductors. In: *New Journal of Physics* 7 (2005), 126. <http://www.iop.org/EJ/abstract/1367-2630/7/1/126>. – ISSN 1367–2630
- [RR96] RAZEGHI, M. ; ROGALSKI, A.: Semiconductor ultraviolet detectors. In: *Journal of Applied Physics* 79 (1996), Nr. 10, 7433. <http://dx.doi.org/10.1063/1.362677>. – DOI 10.1063/1.362677. – ISSN 00218979
- [RWQ⁺08] RINKE, Patrick ; WINKELNKEMPER, M. ; QTEISH, A. ; BIMBERG, D. ; NEUGEBAUER, J. ; SCHEFFLER, M.: Consistent set of band parameters for the group-III nitrides AlN, GaN, and InN. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 77 (2008), Februar, Nr. 7, 075202–15. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.77.075202>. – DOI 10.1103/PhysRevB.77.075202
- [SA03] SAITO, Toshio ; ARAKAWA, Yasuhiko: Polarization field and electronic states of GaN pyramidal quantum dots in AlN. In: *physica status solidi (c)* 0 (2003), Nr. 4, 1169–1172. <http://dx.doi.org/10.1002/pssc.200303029>. – DOI 10.1002/pssc.200303029. – ISSN 1610–1634
- [SBO09] SCHULZ, Stefan ; BERUBE, Arnaud ; O'REILLY, Eoin P.: Polarization fields in nitride-based quantum dots grown on nonpolar substrates. In: *Physical Review B* 79 (2009), Februar, Nr. 8, 081401–4. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.79.081401>. – DOI 10.1103/PhysRevB.79.081401
- [SC00] SUN, Sophia J. ; CHANG, Yia-Chung: Modeling self-assembled quantum dots by the effective bond-orbital method. In: *Physical Review B* 62 (2000), November, Nr. 20, 13631. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.62.13631>. – DOI 10.1103/PhysRevB.62.13631
- [SC05] SCHULZ, S. ; CZYCHOLL, G.: Tight-binding model for semiconductor nanostructures. In: *Physical Review B* 72 (2005), Oktober, Nr. 16, 165317–13. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.72.165317>. – DOI 10.1103/PhysRevB.72.165317

- [SCA02] SCHNELL, I. ; CZYCHOLL, G. ; ALBERS, R. C.: Hubbard-U calculations for Cu from first-principle Wannier functions. In: *Physical Review B* 65 (2002), Januar, Nr. 7, 075103. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.65.075103>. – DOI 10.1103/PhysRevB.65.075103
- [Sch04] SCHULZ, Stefan: *Tight-Binding-Modellierung von Quantenpunkten*. Diplomarbeit an der Universität Bremen : Bremen (nicht veröffentlicht), 2004
- [SCH05] SHENG, Weidong ; CHENG, Shun-Jen ; HAWRYLAK, Pawel: Multiband theory of multi-exciton complexes in self-assembled quantum dots. In: *Physical Review B* 71 (2005), Januar, Nr. 3, 035316. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.71.035316>. – DOI 10.1103/PhysRevB.71.035316
- [Sch07] SCHULZ, Stefan: *Electronic and Optical Properties of Quantum Dots: A Tight-Binding Approach*, Sierke Verlag, Diss., November 2007
- [SE70] STROUD, D. ; EHRENREICH, H.: Band Structure of SiGe: Coherent-Potential Approximation. In: *Physical Review B* 2 (1970), Oktober, Nr. 8, 3197. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.2.3197>. – DOI 10.1103/PhysRevB.2.3197
- [SG03] SHI, Jun jie ; GAN, Zi zhao: Effects of piezoelectricity and spontaneous polarization on localized excitons in self-formed InGaN quantum dots. In: *Journal of Applied Physics* 94 (2003), Juli, Nr. 1, 407–415. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1576490>. – DOI 10.1063/1.1576490
- [SGB99] STIER, O. ; GRUNDMANN, M. ; BIMBERG, D.: Electronic and optical properties of strained quantum dots modeled by 8-band k-p theory. In: *Physical Review B* 59 (1999), Februar, Nr. 8, 5688. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.5688>. – DOI 10.1103/PhysRevB.59.5688
- [SH06] SHENG, Weidong ; HAWRYLAK, Pawel: Spin polarization in self-assembled quantum dots. In: *Physical Review B* 73 (2006), März, Nr. 12, 125331–5. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.73.125331>. – DOI 10.1103/PhysRevB.73.125331
- [Shi06] SHINOZUKA, Yuzo: Electronic Structures of Quantum Well of $A_{1-x}B_x$ Alloy Semiconductor in Coherent Potential Approximation. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 45 (2006), 8733–8739. <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.45.8733>. – DOI 10.1143/JJAP.45.8733. – ISSN 0021–4922
- [SK39] STRANSKI, I. N. ; KRASTANOW, L.: Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander. In: *Abhandlungen der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse. Akademie der Wissenschaften und der Literatur in Mainz* 146 (1939), Nr. 797
- [SK54] SLATER, J. C. ; KOSTER, G. F.: Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem. In: *Physical Review* 94 (1954), Juni, Nr. 6, 1498. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.94.1498>. – DOI 10.1103/PhysRev.94.1498

- [Sla63] SLATER, John C.: *Quantum Theory of Molecules and Solids Volume 1: Electronic Structure of Molecules*. McGraw-Hill, 1963
- [SMC09] SCHULZ, Stefan ; MOURAD, Daniel ; CZYCHOLL, Gerd: Multiband description of the optical properties of zincblende nitride quantum dots. In: *Physical Review B* 80 (2009), Oktober, Nr. 16, 165405–9. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.80.165405>. – DOI 10.1103/PhysRevB.80.165405
- [Sov67] SOVEN, Paul: Coherent-Potential Model of Substitutional Disordered Alloys. In: *Physical Review* 156 (1967), April, Nr. 3, 809. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.156.809>. – DOI 10.1103/PhysRev.156.809
- [SPA⁺03] SIMON, J. ; PELEKANOS, N. T. ; ADELMANN, C. ; MARTINEZ-GUERRERO, E. ; ANDRÉ, R. ; DAUDIN, B. ; DANG, Le S. ; MARIETTE, H.: Direct comparison of recombination dynamics in cubic and hexagonal GaN/AlN quantum dots. In: *Physical Review B* 68 (2003), Juli, Nr. 3, 035312. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.68.035312>. – DOI 10.1103/PhysRevB.68.035312
- [SS72] SCHWARTZ, L. ; SIGGIA, E.: Pair Effects in Substitutional Alloys. I. Systematic Analysis of the Coherent-Potential Approximation. In: *Physical Review B* 5 (1972), Januar, Nr. 2, 383. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.5.383>. – DOI 10.1103/PhysRevB.5.383
- [SSC06] SCHULZ, S. ; SCHUMACHER, S. ; CZYCHOLL, G.: Tight-binding model for semiconductor quantum dots with a wurtzite crystal structure: From one-particle properties to Coulomb correlations and optical spectra. In: *Physical Review B* 73 (2006), Juni, Nr. 24, 245327–15. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.73.245327>. – DOI 10.1103/PhysRevB.73.245327
- [SSC07] SCHULZ, S. ; SCHUMACHER, S. ; CZYCHOLL, G.: Semiconductor nanocrystals and embedded quantum dots: Electronic and optical properties. In: *physica status solidi (b)* 244 (2007), Nr. 7, 2399–2406. <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.200674608>. – DOI 10.1002/pssb.200674608
- [SSC08] SCHULZ, S. ; SCHUMACHER, S. ; CZYCHOLL, G.: Spin-orbit coupling and crystal-field splitting in the electronic and optical properties of nitride quantum dots with a wurtzite crystal structure. In: *The European Physical Journal B* 64 (2008), Nr. 1, S. 51. <http://dx.doi.org/10.1140/epjb/e2008-00269-7>. – DOI 10.1140/epjb/e2008-00269-7
- [Sti01] STIER, Oliver: *Electronic and Optical Properties of Quantum Dots and Wires*, Wissenschaft & Technik, Diss., 2001. http://opus.kobv.de/tuberlin/volltexte/2005/1008/pdf/stier_oliver.pdf
- [SX08] SHENG, Weidong ; XU, S. J.: Optical characterization of structure for semiconductor quantum dots. In: *Physical Review B* 77 (2008), März, Nr. 11, 113305–4. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.77.113305>. – DOI 10.1103/PhysRevB.77.113305

- [Tak96] TAKAGAHARA, T.: Electron-phonon interactions in semiconductor nanocrystals. In: *Journal of Luminescence* 70 (1996), Oktober, Nr. 1-6, 129–143. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-2313\(96\)00050-6](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2313(96)00050-6). – DOI 10.1016/0022-2313(96)00050-6. – ISSN 0022-2313
- [Tay67] TAYLOR, D. W.: Vibrational Properties of Imperfect Crystals with Large Defect Concentrations. In: *Physical Review* 156 (1967), April, Nr. 3, 1017. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.156.1017>. – DOI 10.1103/PhysRev.156.1017
- [TCZ⁺96] TAMARGO, Maria C. ; CAVUS, Abdullah ; ZENG, Linfei ; DAI, Ning ; BAMBHA, Neil ; GRAY, A. ; SEMENDY, Fred ; KRYSSTEK, Wocjciech ; POLLARK, Fred H.: MBE Growth of lattice-matched ZnCdMgSe quaternaries and ZnCdMgSe/ZnCdSe quantum wells on InP substrates. In: *Journal of Electronic Materials* 25 (1996), Nr. 2, 259–262. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02666254>. – DOI 10.1007/BF02666254. – ISSN 0361-5235
- [TE05] TREFETHEN, Lloyd N. ; EMBREE, Mark: *Spectra and Pseudospectra: The Behavior of Nonnormal Matrices and Operators*. illustrated edition. Princeton Univ Pr, 2005. – ISBN 0691119465
- [TLG⁺00] TAMARGO, M. C. ; LIN, W. ; GUO, S. P. ; GUO, Y. ; LUO, Y. ; CHEN, Y. C.: Full-color light-emitting diodes from ZnCdMgSe/ZnCdSe quantum well structures grown on InP substrates. In: *Journal of Crystal Growth* 214-215 (2000), Juni, 1058–1063. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00274-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00274-8). – DOI 10.1016/S0022-0248(00)00274-8. – ISSN 0022-0248
- [TLJ94] TALWAR, D. N. ; LOEHR, John P. ; JOGAI, B.: Comparative study of band-structure calculations for type-II InAs/In_xGa_{1-x}Sb strained-layer superlattices. In: *Physical Review B* 49 (1994), April, Nr. 15, 10345. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.49.10345>. – DOI 10.1103/PhysRevB.49.10345
- [TMK⁺02] TESSLER, Nir ; MEDVEDEV, Vlad ; KAZES, Miri ; KAN, ShiHai ; BANIN, Uri: Efficient Near-Infrared Polymer Nanocrystal Light-Emitting Diodes. In: *Science* 295 (2002), Februar, Nr. 5559, 1506–1508. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1068153>. – DOI 10.1126/science.1068153
- [TOA09a] TIT, Nacir ; OBAIDAT, Ihab M. ; ALAWADHI, Hussain: Absence of the bowing character in the common-anion II-VI ternary alloys. In: *Journal of Alloys and Compounds* 481 (2009), Juli, Nr. 1-2, 340–344. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.02.150>. – DOI 10.1016/j.jallcom.2009.02.150. – ISSN 0925-8388
- [TOA09b] TIT, Nacir ; OBAIDAT, Ihab M. ; ALAWADHI, Hussain: Origins of bandgap bowing in compound-semiconductor common-cation ternary alloys. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 21 (2009), Nr. 7, 075802. <http://www.iop.org/EJ/abstract/0953-8984/21/7/075802>. – ISSN 0953-8984

- [TRK⁺01] TALAPIN, Dmitri V. ; ROGACH, Andrey L. ; KORNOWSKI, Andreas ; HAASE, Markus ; WELLER, Horst: Highly Luminescent Monodisperse CdSe and Cd-Se/ZnS Nanocrystals Synthesized in a Hexadecylamine-Trioctylphosphine Oxide-Trioctylphosphine Mixture. In: *Nano Letters* 1 (2001), April, Nr. 4, 207–211. <http://dx.doi.org/10.1021/nl0155126>. – DOI 10.1021/nl0155126
- [Tur96] TURTON, Richard: *The Quantum Dot: A Journey Into the Future of Microelectronics*. Oxford Univ Pr, 1996. – ISBN 0195109597
- [Var67] VARSHNI, Y. P.: Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. In: *Physica* 34 (1967), Nr. 1, 149–154. [http://dx.doi.org/10.1016/0031-8914\(67\)90062-6](http://dx.doi.org/10.1016/0031-8914(67)90062-6). – DOI 10.1016/0031-8914(67)90062-6. – ISSN 0031-8914
- [VB70] VECHTEN, J. A. V. ; BERGSTRESSER, T. K.: Electronic Structures of Semiconductor Alloys. In: *Physical Review B* 1 (1970), April, Nr. 8, 3351. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.1.3351>. – DOI 10.1103/PhysRevB.1.3351
- [Veg21] VEGARD, L.: Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. In: *Zeitschrift für Physik* 5 (1921), Nr. 1, 17–26. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01349680>. – DOI 10.1007/BF01349680. – ISSN 1434-6001
- [VLC06] VENUGOPAL, Rayapati ; LIN, Ping-I ; CHEN, Yit-Tsong: Photoluminescence and Raman Scattering from Catalytically Grown ZnxCd1-xSe Alloy Nanowires. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006), Juni, Nr. 24, 11691–11696. <http://dx.doi.org/10.1021/jp056892c>. – DOI 10.1021/jp056892c
- [VM03] VURGAFTMAN, I. ; MEYER, J. R.: Band parameters for nitrogen-containing semiconductors. In: *Journal of Applied Physics* 94 (2003), Nr. 6, 3675–3696. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1600519>. – DOI 10.1063/1.1600519
- [VMR01] VURGAFTMAN, I. ; MEYER, J. R. ; RAM-MOHAN, L. R.: Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys. In: *Journal of Applied Physics* 89 (2001), Juni, Nr. 11, 5815–5875. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1368156>. – DOI 10.1063/1.1368156
- [VVRR94] VIJAYALAKSHMI, R. P. ; VENUGOPAL, R. ; REDDY, D. R. ; REDDY, B.K.: Structural and bandgap studies of ZnS_xCdSe_{1-x} thin films. In: *Semiconductor Science and Technology* 9 (1994), Mai, Nr. 5, 1062. <http://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/9/5/010>. – DOI 10.1088/0268-1242/9/5/010
- [Wan07] WANG, Zhiming M.: *Self-Assembled Quantum Dots*. 1. Springer-Verlag Gmbh, 2007. – ISBN 0387741909
- [WDF⁺98] WIDMANN, F. ; DAUDIN, B. ; FEUILLET, G. ; SAMSON, Y. ; ROUVIERE, J. L. ; PELEKANOS, N.: Growth kinetics and optical properties of self-organized GaN quantum dots. In: *Journal of Applied Physics* 83 (1998), Juni, Nr. 12, 7618–7624. <http://dx.doi.org/10.1063/1.367878>. – DOI 10.1063/1.367878

- [WGJ⁺09] WIERSIG, J. ; GIES, C. ; JAHNKE, F. ; ASZMANN, M. ; BERSTERMANN, T. ; BAYER, M. ; KISTNER, C. ; REITZENSTEIN, S. ; SCHNEIDER, C. ; HOFLING, S. ; FORCHEL, A. ; KRUSE, C. ; KALDEN, J. ; HOMMEL, D.: Direct observation of correlations between individual photon emission events of a microcavity laser. In: *Nature* 460 (2009), Juli, Nr. 7252, 245–249. <http://dx.doi.org/10.1038/nature08126>. – DOI 10.1038/nature08126. – ISSN 0028–0836
- [WH06] WOLF, Hans C. ; HAKEN, Hermann: *Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. 5. Auflage. Springer, Berlin, 2006. – ISBN 3540303146
- [WHFJ96] WOJS, Arkadiusz ; HAWRYLAK, Pawel ; FAFARD, Simon ; JACAK, Lucjan: Electronic structure and magneto-optics of self-assembled quantum dots. In: *Physical Review B* 54 (1996), Nr. 8, 5604. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.54.5604>. – DOI 10.1103/PhysRevB.54.5604
- [WKZ99] WANG, Lin-Wang ; KIM, Jeongnim ; ZUNGER, Alex: Electronic structures of [110]-faceted self-assembled pyramidal InAs/GaAs quantum dots. In: *Physical Review B* 59 (1999), Februar, Nr. 8, 5678. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.5678>. – DOI 10.1103/PhysRevB.59.5678
- [WRK⁺09] WANG, Xiaoyong ; REN, Xiaofan ; KAHEN, Keith ; HAHN, Megan A. ; RAJESWARAN, Manju ; MACCAGNANO-ZACHER, Sara ; SILCOX, John ; CRAGG, George E. ; EFROS, Alexander L. ; KRAUSS, Todd D.: Non-blinking semiconductor nanocrystals. In: *Nature* 459 (2009), Juni, Nr. 7247, 686–689. <http://dx.doi.org/10.1038/nature08072>. – DOI 10.1038/nature08072. – ISSN 0028–0836
- [WSB06] WINKELNKEMPER, Momme ; SCHLIWA, Andrei ; BIMBERG, Dieter: Interrelation of structural and electronic properties in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ quantum dots using an eight-band kp model. In: *Physical Review B* 74 (2006), Oktober, Nr. 15, 155322–12. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.74.155322>. – DOI 10.1103/PhysRevB.74.155322
- [WSD⁺98] WIDMANN, F. ; SIMON, J. ; DAUDIN, B. ; FEUILLET, G. ; ROUVIÈRE, J. L. ; PELEKANOS, N. T. ; FISHMAN, G.: Blue-light emission from GaN self-assembled quantum dots due to giant piezoelectric effect. In: *Physical Review B* 58 (1998), Dezember, Nr. 24, R15989. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.58.R15989>. – DOI 10.1103/PhysRevB.58.R15989
- [WSR⁺07] WINKELNKEMPER, M. ; SEGUIN, R. ; RODT, S. ; SCHLIWA, A. ; REISSMANN, L. ; STRITTMATTER, A. ; HOFFMANN, A. ; BIMBERG, D.: Polarized emission lines from A- and B-type excitonic complexes in single InGa_N/GaN quantum dots. In: *Journal of Applied Physics* 101 (2007), Juni, Nr. 11, 113708–4. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2743893>. – DOI 10.1063/1.2743893

- [WZ94a] WANG, Lin-Wang ; ZUNGER, Alex: Dielectric Constants of Silicon Quantum Dots. In: *Physical Review Letters* 73 (1994), Nr. 7, 1039. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.73.1039>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.73.1039
- [WZ94b] WANG, Lin-Wang ; ZUNGER, Alex: Solving Schrödinger's equation around a desired energy: Application to silicon quantum dots. In: *The Journal of Chemical Physics* 100 (1994), Februar, Nr. 3, 2394–2397. <http://dx.doi.org/10.1063/1.466486>. – DOI 10.1063/1.466486
- [WZ96] WANG, Lin-Wang ; ZUNGER, Alex: Pseudopotential calculations of nanoscale CdSe quantum dots. In: *Physical Review B* 53 (1996), April, Nr. 15, 9579. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.53.9579>. – DOI 10.1103/PhysRevB.53.9579
- [WZ98] WILLIAMSON, A. J. ; ZUNGER, Alex: Effect of interfacial states on the binding energies of electrons and holes in InAs/GaAs quantum dots. In: *Physical Review B* 58 (1998), Nr. 11, 6724. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.58.6724>. – DOI 10.1103/PhysRevB.58.6724
- [WZ99] WANG, Lin-Wang ; ZUNGER, Alex: Linear combination of bulk bands method for large-scale electronic structure calculations on strained nanostructures. In: *Physical Review B* 59 (1999), Juni, Nr. 24, 15806. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.15806>. – DOI 10.1103/PhysRevB.59.15806
- [XWJ⁺07] XU, Ronghui ; WANG, Yongxian ; JIA, Guangqiang ; XU, Wanbang ; LIANG, Sheng ; YIN, Duanzhi: Zinc blende and wurtzite cadmium sulfide nanocrystals with strong photoluminescence and ultrastability. In: *Journal of Crystal Growth* 299 (2007), Februar, Nr. 1, 28–33. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2006.11.252>. – DOI 10.1016/j.jcrysgr.2006.11.252. – ISSN 0022–0248
- [YC05] YU, Peter Y. ; CARDONA, Manuel: *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. Springer, 2005. – ISBN 3540254706
- [YCL98] YEO, Y. C. ; CHONG, T. C. ; LI, M. F.: Electronic band structures and effective-mass parameters of wurtzite GaN and InN. In: *Journal of Applied Physics* 83 (1998), Februar, Nr. 3, 1429–1436. <http://dx.doi.org/10.1063/1.366847>. – DOI 10.1063/1.366847
- [YRZE94] YOUNG, P. M. ; RUNGE, E. ; ZIEGLER, M. ; EHRENREICH, H.: Optical absorption and exciton linewidths of Zn_{1-x}Cd_xSe quantum wells. In: *Physical Review B* 49 (1994), März, Nr. 11, 7424. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.49.7424>. – DOI 10.1103/PhysRevB.49.7424
- [YZL⁺99] YANG, Hui ; ZHENG, L. X. ; LI, J. B. ; WANG, X. J. ; XU, D. P. ; WANG, Y. T. ; HU, X. W. ; HAN, P. D.: Cubic-phase GaN light-emitting diodes. In: *Applied Physics Letters* 74 (1999), Nr. 17, 2498. <http://dx.doi.org/10.1063/1.123019>. – DOI 10.1063/1.123019. – ISSN 00036951

- [ZBS⁺02] ZRENNER, A. ; BEHAM, E. ; STUFLER, S. ; FINDEIS, F. ; BICHLER, M. ; ABSTREITER, G.: Coherent properties of a two-level system based on a quantum-dot photodiode. In: *Nature* 418 (2002), Nr. 6898, 612–614. <http://dx.doi.org/10.1038/nature00912>. – DOI 10.1038/nature00912. – ISSN 0028–0836
- [ZF08] ZHONG, Xinhua ; FENG, Yaoyu: New strategy for band-gap tuning in semiconductor nanocrystals. In: *Research on Chemical Intermediates* 34 (2008), Februar, Nr. 2, 287–298. <http://dx.doi.org/10.1163/156856708783623456>. – DOI 10.1163/156856708783623456
- [ZFKH03] ZHONG, Xinhua ; FENG, Yaoyu ; KNOLL, Wolfgang ; HAN, Mingyong: Alloyed $Zn_xCd_{1-x}S$ Nanocrystals with Highly Narrow Luminescence Spectral Width. In: *Journal of the American Chemical Society* 125 (2003), November, Nr. 44, 13559–13563. <http://dx.doi.org/10.1021/ja036683a>. – DOI 10.1021/ja036683a
- [ZfZ⁺07] ZHONG, Xinhua ; FENG, Yaoyu ; ZHANG, Yuliang ; GU, Zhenyu ; ZOU, Lei: A facile route to violet- to orange-emitting $Cd_xZn_{1-x}Se$ alloy nanocrystals via cation exchange reaction. In: *Nanotechnology* 18 (2007), Nr. 38, 385606. <http://www.iop.org/EJ/abstract/0957-4484/18/38/385606/>. – ISSN 0957–4484
- [ZKH10] ZIELIŃSKI, M. ; KORKUSIŃSKI, M. M. ; HAWRYLAK, P.: Atomistic tight-binding theory of multiexciton complexes in a self-assembled InAs quantum dot. In: *Physical Review B* 81 (2010), Februar, Nr. 8, 085301. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.81.085301>. – DOI 10.1103/PhysRevB.81.085301
- [ZXZ⁺05] ZHONG, Xinhua ; XIE, Renguo ; ZHANG, Ying ; BASCHE, Thomas ; KNOLL, Wolfgang: High-Quality Violet- to Red-Emitting $ZnSe/CdSe$ Core/Shell Nanocrystals. In: *Chemistry of Materials* 17 (2005), Nr. 16, 4038–4042. <http://dx.doi.org/10.1021/cm050948y>. – DOI 10.1021/cm050948y

Eigene Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht in:

- „Comparison of atomistic and continuum theoretical approaches to determine electronic properties of GaN/AlN quantum dots“,
O. Marquardt, D. Mourad, S. Schulz, T. Hickel, G. Czycholl und J. Neugebauer,
Physical Review B 78 (2008), S. 235302.
- „Multiband description of the optical properties of zincblende nitride quantum dots“,
S. Schulz, D. Mourad und G. Czycholl,
Physical Review B 80 (2009), S. 165405.
- „Electronic and optical Properties of group-III-nitride semiconductor quantum dots“,
S. Schulz, D. Mourad und G. Czycholl,
AIP Conference Proceedings 1199 (2010): 29th International Conference on the Physics of Semiconductors, Rio de Janeiro 2008, S. 285.
- „Multiband effective bond-orbital model for nitride semiconductors with wurtzite structure“,
D. Mourad, S. Barthel und G. Czycholl,
Physical Review B 81 (2010), S. 165316.
- „Band gap bowing of binary alloys: Experimental results compared to theoretical tight-binding supercell calculations for $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ “,
D. Mourad, C. Kruse, S. Klembt, R. Retzlaff, M. Gartner, M. Anastasescu,
D. Hommel und G. Czycholl,
Physical Review B 82 (2010), S. 165204.
- „Tight-binding model for the electronic and optical properties of nitride-based quantum dots“,
S. Schulz, D. Mourad, S. Schumacher und G. Czycholl,
eingereicht bei physica status solidi.

- „Multiband tight-binding theory of disordered $A_xB_{1-x}C$ semiconductor quantum dots: Application to the optical properties of alloyed $Cd_xZn_{1-x}Se$ nanocrystals“, D. Mourad und G. Czycholl, angenommen von The European Physical Journal B, Preprint unter <http://arxiv.org/abs/1010.1168>

Konferenzbeiträge

Poster und Vorträge, Vortragende sind hervorgehoben.

- DPG-Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik, Berlin (2008),
„Effective-Bond-Orbital-Modellierung von Halbleiter-Quantenpunkten“,
Daniel Mourad und Gerd Czycholl.
- 29th International Conference on the Physics of Semiconductors, Rio de Janeiro (2008),
„Electronic and optical Properties of group-III-nitride semiconductor quantum dots“,
Daniel Mourad, Stefan Schulz und Gerd Czycholl.
- Workshop der DFG-Forschergruppe „Physics of nitride-based nanostructured light-emitting devices“, Riezlern (2008),
„Calculation of electronic properties of semiconductor nanostructures: The effective bond-orbital model and further extensions“,
Daniel Mourad, Stefan Barthel und Gerd Czycholl.
- DPG-Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie, Dresden (2009),
„Tight-binding CPA theory of semiconductor alloys“,
Daniel Mourad und Gerd Czycholl.
- DPG-Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie, Dresden (2009),
„Simulation of wurtzite-type nanostructures with an effective bond-orbital model“,
Stefan Barthel, Daniel Mourad und Gerd Czycholl.
- Abschluss-Workshop der DFG-Forschergruppe „Physics of nitride-based nanostructured light-emitting devices“, Bremen (2009),
„Electronic and optical properties of nitride quantum dots with zinblend structure“,
Daniel Mourad, Stefan Schulz, Stefan Schumacher und Gerd Czycholl.
- Abschluss-Workshop der DFG-Forschergruppe „Physics of nitride-based nanostructured light-emitting devices“, Bremen (2009),
„Tight-binding models for nitride wurtzite semiconductors“,
Stefan Barthel, Daniel Mourad, Stefan Schulz, und Gerd Czycholl.

- DPG-Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie, Regensburg (2010), „Tight-binding theory of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ semiconductor alloy nanocrystals“, **Daniel Mourad** und Gerd Czycholl.
- DPG-Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie, Regensburg (2010), „Electronic and optical properties of nitride semiconductor quantum dots with wurtzite structure“, **Stefan Barthel**, Daniel Mourad und Gerd Czycholl.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich noch einigen Leuten meinen Dank aussprechen, die direkt oder indirekt zu dieser Arbeit beigetragen haben:

- Prof. Dr. Gerd Czycholl für die Betreuung meines Promotionsvorhabens.
- Prof. Dr. Frank Jahnke für die Bereitschaft, als zweiter Gutachter dieser Doktorarbeit zu fungieren.
- Prof. Dr. Jens Falta und Prof. Dr. Andreas Rosenauer dafür, dass sie sich als Prüfer für das Kolloquium zur Verfügung stellen.
- Dem Norddeutschen Verbund für Hoch- und Höchstleistungsrechnen (HLRN) für das zur Verfügung gestellte Rechenzeitkontingent auf dem HLRN-II-System, und insbesondere meinem Fachberater Torsten Coordes für die sehr unbürokratische Hilfe, falls die Rechenzeit mal nicht ausreichte.
- Der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Projekts „Physics of nitride-based, nanostructured, light-emitting devices, project Cz 31/14-3“.
- Stefan Schulz für die gute Zusammenarbeit, die Beantwortung vieler fachlicher Fragen und die ausführliche Hilfe bei der Berechnung der Coulomb-Matrixelemente.
- Carsten Kruse, Sebastian Klemmt, Mariuca Gartner und den weiteren Co-Autoren aus der AG Hommel für die gute Zusammenarbeit und die experimentellen Ergebnisse für das $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -Volumenmaterial, sowie für die Beantwortung vieler experimenteller Fragen.
- Meinem Cousin Maurice Mourad für die Idee, mal etwas für Nanokristalle zu rechnen.
- Andreas Beuthner und Klaus Bawe für den professionellen technischen Support und das eine oder andere Schwätzchen.
- Paul Gartner dafür, dass er einfach alles weiß, egal ob Physik oder nicht.
- Patrick Rinke für die teilweise unveröffentlichten G_0W_0 -Parameter für InN, GaN und AlN.

- Oliver Marquardt und den weiteren Co-Autoren aus der AG Neugebauer für die gute Zusammenarbeit.
- Stefan Barthel für die gute Zusammenarbeit bei der Entwicklung des EBOM für die Wurtzit-Struktur.
- Hanno Kröncke, Jan-Peter Richters, Joachim Kalden, Tobias Voß und Katrin Sebald für die Beantwortung weiterer experimenteller Fragen.
- Allen Personen, die Teile dieser Arbeit zur Korrektur gelesen haben: Sven Rothlübbers, Gerd Kunert, Stefan Barthel, Stefan Schulz, Elias Goldmann und Inga Heidmann.
- Da alle Leute immer ihren Eltern danken, tue ich das hier auch. Und rein kausal gesehen hätte ich ohne sie diese Arbeit auch nie verfassen können.
- Und natürlich meiner Freundin Inga für ihre fast unerschöpfliche Geduld.