

**Korrelationseffekte angeregter Ladungsträger
in Halbleiter-Nanostrukturen am Beispiel von
InGaAs-Quantenpunkten und
atomaren MoS₂-Monolagen**

Alexander Steinhoff

Universität Bremen

Korrelationseffekte angeregter Ladungsträger in Halbleiter-Nanostrukturen am Beispiel von InGaAs-Quantenpunkten und atomaren MoS₂-Monolagen

Kumulative Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

am Fachbereich Physik/Elektrotechnik
der Universität Bremen

vorgelegt von

M.Sc. Alexander Steinhoff

Bremen, 11. September 2014

Erster Gutachter: Prof. Dr. Frank Jahnke, Institut für Theoretische Physik, Universität Bremen
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Tim Wehling, Institut für Theoretische Physik, Universität Bremen

Eingereicht am: 11. September 2014
Tag des Kolloquiums: 10. November 2014

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Vielteilchentheorie für Halbleiter-Nanostrukturen	5
2.1	Green'sche Funktionen auf der Keldysh-Kontur	5
2.1.1	Kadanoff-Baym-Gleichungen	6
2.1.2	Näherungen der Kadanoff-Baym-Gleichungen	8
2.2	Coulomb-Wechselwirkung	10
2.2.1	Hartree-Fock-Selbstenergie	10
2.2.2	SBA-Selbstenergie	11
2.2.3	Screened-Exchange-Coulomb-Hole-Selbstenergie	12
2.3	Elektron-Phonon-Wechselwirkung	12
2.3.1	Phonon-Hartree-Selbstenergie	13
2.3.2	Phonon-RPA-Selbstenergie	13
2.4	Plasmaabschirmung	14
3	Konfigurationsbeschreibung der Ladungsträgerdynamik in Halbleiter-Quantenpunkten	15
3.1	Halbleiter-Quantenpunkte	15
3.1.1	Einteilchenzustände	16
3.1.2	Coulomb-Matrixelemente	18
3.1.3	Elektron-LO-Phonon-Matrixelemente	19
3.2	Quasiteilchen-Renormierungen	20
3.3	Boltzmann-Gleichung	24
3.4	Offene Quantensysteme	24
3.4.1	Von-Neumann-Lindblad-Gleichung	25
3.5	Kombination von Konfigurationsbild und Quasiteilchen-Renormierungen	27
3.6	Publikation I: "Treatment of carrier scattering in quantum dots beyond the Boltzmann equation"	30
3.7	Publikation II: "Combined influence of Coulomb interaction and polarons on the carrier dynamics in InGaAs quantum dots"	46
4	Optische und elektronische Eigenschaften von Monolagen-Molybdändisulfid	61
4.1	Ab-initio-Methoden	62
4.1.1	Dichtefunktionaltheorie	62
4.1.2	GW-Näherung	64
4.1.3	Wannier-Konstruktion	66
4.2	Tight-Binding-Modell	67
4.2.1	Grundprinzip	67
4.2.2	Spin-Orbit-Wechselwirkung	68
4.2.3	Dipol-Matrixelemente	70
4.2.4	Coulomb-Matrixelemente	70
4.3	Materialsystem	71
4.3.1	Symmetrieüberlegungen	71
4.3.2	Ergebnisse der Tight-Binding-Rechnung	75
4.4	Lineare Absorptionsspektren	76

4.5	Publikation III: “Influence of Excited Carriers on the Optical and Electronic Properties of MoS ₂ ”	78
4.6	“Supporting Information” zu Publikation III	85
5	Zusammenfassung und Ausblick	93
	Anhang	97
A	Ergänzendes Material	99
A.1	Stromoperator in Tight-Binding-Darstellung	99
A.2	Hartree-Renormierungen in Monolagen-MoS ₂	100
A.3	Absorption einer dünnen Schicht	101
A.4	Plasmaabschirmung in der Bloch-Basis	101
A.5	Integration auf der reduzierten Brillouin-Zone von Monolagen-MoS ₂	102
B	Publikationsliste	105
C	Darstellung des Eigenanteils an den Publikationen	107
	Literaturverzeichnis	108

Kapitel 1

Einleitung

Halbleiter-Nanostrukturen finden Anwendung in vielen Bereichen des alltäglichen Lebens, sei es als aktives Material in optoelektronischen Bauelementen für die Lichterzeugung, Photovoltaik, optische Datenspeicherung und Informationsübertragung per Glasfaser oder als zentraler Bestandteil von Transistoren in integrierten Schaltkreisen. Die technologische Entwicklung erfordert zunächst ein Verständnis der grundlegenden Physik, die die Funktionsweise der jeweiligen Bauteile bestimmt, um die technischen Möglichkeiten und Grenzen verschiedener Materialien und der Manipulation ihrer elektronischen Eigenschaften durch geschickte räumliche Strukturierung auszuloten. Je weiter in diesem Zuge die Miniaturisierung der Bauelemente voranschreitet, desto mehr gewinnt die mikroskopische Beschreibung von Korrelationen zwischen den Ladungsträgern, also Elektronen und Löchern, an Bedeutung, um qualitative und quantitative Vorhersagen treffen zu können. In dieser Arbeit werden zwei verschiedene Typen von Halbleiter-Nanostrukturen untersucht, die jeweils in den letzten Jahren Gegenstand zunehmender Forschungsaktivität waren, zum einen selbstorganisiert gewachsene InGaAs-Quantenpunkte und zum anderen atomare Monolagen von Übergangsmetalldichalkogeniden am Beispiel von MoS₂. Bei der Arbeit handelt es sich um eine kumulative Dissertation, die auf den Publikationen I bis III in der anhängenden Publikationsliste basiert, die durch zusätzliche Ausführungen zu den theoretischen Grundlagen der Publikationen ergänzt werden. Eine Darstellung des Eigenanteils des Autors an den Publikationen findet sich ebenfalls im Anhang der Arbeit.

Das Interesse an Halbleiter-Quantenpunkten entstand im Zuge der jahrzehntelangen Entwicklung von Halbleiterlasern ¹, in der eine stetige Steigerung der Leistungsfähigkeit durch verbesserte aktive Materialien und optische Resonatoren erreicht wurde. Die Funktionsweise von Halbleiterlasern basiert darauf, dass durch das Einbringen von Elektronen und Löchern in das aktive Material eine Besetzungsinversion erzeugt wird, sodass zunächst spontan emittierte Photonen, die aufgrund eines optischen Resonators das aktive Material wiederholt durchlaufen, mittels stimulierter Emission ein starkes kohärentes Lichtfeld erzeugen, welches aus dem Resonator ausgekoppelt werden kann. Für den Laserbetrieb ist also ein bestimmter Schwellenstrom von Ladungsträgern notwendig, der zu hinreichendem optischen Gewinn im aktiven Material führt. Durch Einführung von Heterostrukturen in den 60er Jahren [1] und deren Weiterentwicklung als Doppelheterostrukturen konnte ein besserer Einschluss der Ladungsträger beziehungsweise des optischen Feldes im aktiven Material erzielt werden. Geht man noch einen Schritt weiter und verwendet Doppelheterostrukturen, deren Dicke in Wachstumsrichtung im Bereich der De Broglie-Wellenlänge der Ladungsträger liegt, sogenannte Quantenfilme [2], so erzeugt man einen so starken quantenmechanischen Einschluss, dass die Ladungsträger sich wie ein zweidimensionales Plasma verhalten. Die entsprechende Modifikation der Zustandsdichte hat eine derart effektive Nutzung der eingebrachten Ladungsträger zur Folge, dass heutzutage Quantenfilme das vorherrschende aktive Material in Halbleiterlasern darstellen [3]. Konsequenterweise wurde seit den 80er Jahren eine weitere Modifikation der Zustandsdichte durch Erweiterung des quantenmechanischen Einschlusses von einer auf drei Dimensionen in Form von Quantenpunkten verfolgt [4, 5] und in den 90er Jahren wurde bereits die Verwendung von selbstorganisiert gewachsenen Quantenpunkten als aktives Lasermaterial vermeldet [6]. Hierbei stellt (In)GaAs mit seiner direkten Bandlücke ein weit verbreitetes Materialsystem für Anwendungen im roten und nahen infraroten Spektralbereich dar. Es wurde vorhergesagt, dass Quantenpunkte aufgrund ihres diskreten Energiespektrums

¹engl. Abkürzung für *light amplification by stimulated emission of radiation*

nicht nur eine geringere Schwellenstromdichte ermöglichen können als Quantenfilme [7], sondern auch eine geringere Temperaturempfindlichkeit [8], verminderte Linewidth-Enhancement-Faktoren [9] und eine vergrößerte Modulationsbandbreite [10]. Es zeigt sich, dass eine detaillierte Analyse des optischen Gewinnes in Quantenpunkten und damit von deren Effizienz als aktives Material eine mikroskopische Behandlung von Ladungsträgerkorrelationen erfordert, um anregungsabhängig den Einfluss von Dephasierung, Pauli-Blocking und Renormierungen zu beschreiben [11]. Hierdurch wurde festgestellt, dass trotz der intrinsischen Überlegenheit von Quantenpunkten gegenüber Quantenfilmen Limitierungen der Effizienz durch herstellungsbedingte Inhomogenitäten der Quantenpunkt-Ensembles bestehen. Weiterhin wurde ausführlich der Einfluss mikroskopischer Streuprozesse von Ladungsträgern durch Coulomb-Wechselwirkung auf die Einschaltdynamik von Quantenpunkt-Lasern [12, 13] und auf das Antwortverhalten optischer Verstärker basierend auf Quantenpunkten [14, 15] diskutiert. Die genannten Arbeiten beschränken sich jedoch auf eine Beschreibung der Ladungsträgerstreuung in Molekularfeldnäherung, in der die Streuraten unter Rückgriff ausschließlich auf Einteilchenerwartungswerte berechnet werden, was auf Boltzmann-artige kinetische Gleichungen führt. In [16] wurde hingegen auf die Bedeutung von Multiexzitonzuständen, also Vielteilchenkonfigurationen, von Quantenpunkten für die Dynamik optischer Verstärker hingewiesen. Das Konfigurationsbild ermöglicht die Berücksichtigung von Korrelationen zwischen den Quantenpunkt-Ladungsträgern, die über die Molekularfeldnäherung hinausgehen, während Korrelationen der Quantenpunkt-Ladungsträger mit Ladungsträgern der Umgebung des Quantenpunktes weiterhin näherungsweise behandelt werden. Dies wirft die interessante Frage auf, zu welchem Grad angesichts der naturgemäß geringen Anzahl von Ladungsträgern in InGaAs-Quantenpunkt-Systemen eine Beschreibung der Ladungsträgerdynamik in Molekularfeldnäherung gerechtfertigt ist. In Publikation I wird der Einfluss von Korrelationen zwischen Quantenpunkt-Ladungsträgern auf deren Coulomb-Streuprozesse untersucht, welche durch den Kontakt mit der quasikontinuierlichen Zustandsdichte der Umgebung des Quantenpunktes ermöglicht werden. Hierzu werden numerische Ergebnisse der Lösung einer Boltzmann-Gleichung mit der bezüglich der Quantenpunkt-Freiheitsgrade voll korrelierten Ladungsträgerdynamik verglichen, die durch eine Von-Neumann-Lindblad-Gleichung bestimmt wird.

Das Konfigurationsbild gewinnt noch mehr an Bedeutung im Hinblick auf die zweite wichtige Entwicklung, die seit einigen Jahren im Bereich der Quantenpunkt-Emitter stattfindet. Diese betrifft die Untersuchung von Effekten der Kavitätsquantenelektrodynamik in Halbleitern [17–19], welche realisiert wird, indem zusätzlich zu den Ladungsträgern auch das optische Feld mittels mikroskopischer Kavitäten hoher spektraler Güte dreidimensional eingeschlossen wird. So ist die ultimative Miniaturisierung des Halbleiteremitters mit wenigen oder sogar einem einzelnen Quantenpunkt als aktivem Material in einer Mikrokavität möglich. In diesem Zusammenhang wurde die Realisierung und Anwendung eines schwellenlosen Einzel-Quantenpunkt-Lasers diskutiert [20–23], ebenso wie das Regime starker Licht-Materie-Wechselwirkung [24]. Einzel-Quantenpunkt-Emitter sollen außerdem als deterministische Quellen einzelner und verschränkter Photonen verwendet werden [25–31], was für die Realisierung von Quantencomputern und zur abhörsicheren Quantenschlüsselübertragung von Nutzen ist. Für diese Anwendungen ist die quantenmechanische Natur des Lichts und dessen Korrelation mit den elektronischen Freiheitsgraden des Systems von besonderer Bedeutung, sodass eine theoretische Beschreibung des Emitters in einer Vielteilchen-(Konfigurations-)Basis essentiell wird. Da außerdem Streuprozesse von Ladungsträgern und die damit verbundene Dephasierung das Verhalten des Einzel-Quantenpunkt-Emitters in Abhängigkeit von den Umgebungsparametern signifikant beeinflussen, ist eine Betrachtung der Ladungsträgerdynamik im Konfigurationsbild erforderlich.

Zusätzlich zu der bisher angesprochenen Ladungsträgerstreuung durch Coulomb-Wechselwirkung der Ladungsträger untereinander muss zudem in selbstorganisierten Quantenpunkten die Wechselwirkung mit longitudinal-optischen (LO-)Phononen berücksichtigt werden. Wegen der diskreten Zustandsdichte der Quantenpunkte und der praktisch konstanten LO-Phonon-Dispersion erfordert dies die nichtstörungstheoretische Beschreibung der Ladungsträger in Wechselwirkung mit den Phononen als Polaronen [32–34]. Es ist außerdem zu beachten, dass sich Quasiteilchen-Renormierungen selbstkonsistent durch das Zusammenwirken von Elektron-Phonon- und Coulomb-Wechselwirkung der Ladungsträger ergeben, sodass die entsprechenden Ladungsträgerstreuraten nichtlinear zusammenwirken [35]. Die Auswirkungen von Quasiteilchen-Renormierungen auf die kinetischen Eigenschaften der Ladungsträger werden üblicherweise mithilfe von Green'schen Funktionen im Nichtgleichgewicht untersucht [36], welche wiederum auf eine Darstellung des Systems im Einteilchenbild zurückgreifen. Wie oben dargelegt, kann es allerdings für eine realistische Beschreibung von Quantenpunkt-Emittlern erforderlich

sein, neben selbstkonsistenten Quasiteilchen-Renormierungen auch Korrelationen jenseits einer Einteilchendarstellung zu berücksichtigen. Der nächste Schritt in der Theorieentwicklung besteht also in der Kombination des Konfigurationsbildes von Quantenpunkten mit der Methode Green'scher Funktionen im Nichtgleichgewicht. Dies erfolgt in Publikation II, wo zudem in Zusammenarbeit mit der AG Bayer an der TU Dortmund und der AG Wieck an der Ruhr-Universität Bochum experimentelle Ergebnisse zur Ladungsträgerdynamik in InGaAs-Quantenpunkten in Abhängigkeit von Temperatur und angeregter Ladungsträgerdichte mit theoretischen Ergebnissen unter Berücksichtigung von Elektron-Phonon- und Coulomb-Wechselwirkung im Einteilchen- und Konfigurationsbild verglichen werden.

Bei den zweidimensionalen Übergangsmetalldichalkogeniden (TMDCs)² handelt es sich um ein etwas jüngeres Forschungsgebiet, obwohl die Eigenschaften von TMDCs in unterschiedlicher Form seit mehreren Jahrzehnten untersucht werden [37–39]. MoS₂ wurde hierbei aufgrund seiner hohen natürlichen Verfügbarkeit in Form von Molybdänit besondere Aufmerksamkeit zuteil, wobei sich die Forschungsaktivitäten auf verschiedene Anwendungsgebiete wie Trockenschmierung [40–42], Katalyse [43–45] und Batterien [46, 47] erstrecken. Ein starkes Interesse an zweidimensionalen Materialien im Allgemeinen und an zweidimensionalen TMDCs im Speziellen entstand in den letzten Jahren im Zuge der massiven Forschung an Graphen, der zweidimensionalen Form von Graphit, das zeitweise als Nachfolger von Silizium in der Elektronik gehandelt wurde [48]. Es besitzt bemerkenswerte elektronische Eigenschaften, wie eine lineare Bandstruktur an den Symmetriepunkten K und K', durch die sich niederenergetische Elektronen in Graphen als masselose Dirac-Fermionen beschreiben lassen [49, 50], und eine extrem hohe Ladungsträgermobilität sowohl bei tiefen Temperaturen [51] als auch bei Raumtemperatur unter Einschluss des Materials in Schichten aus Bornitrid (BN) [52]. Da reines Graphen jedoch keine Bandlücke besitzt, ist es beispielsweise zur Konstruktion von Feldeffekttransistoren nicht gut geeignet, so dass hierzu unter Erhöhung der Komplexität des Systems künstlich eine Bandlücke erzeugt werden muss [53–55]. Für verschiedene reine zweidimensionale TMDCs wurden hingegen schon früh Bandlücken im eV-Bereich vorhergesagt [37, 38] und später experimentell bestätigt [56], was eine Perspektive auf entsprechende Anwendungen im Bereich der Optoelektronik eröffnete. Tatsächlich wurde in 2011 von Transistoren basierend auf zweidimensionalem MoS₂ mit hervorragenden Eigenschaften berichtet, die auch auf die Bandlücke zurückzuführen sind [57]. Die gestiegene Anzahl vielversprechender Experimente an zweidimensionalen TMDCs kann durchaus als Folge der Verbesserung der experimentellen Techniken aufgrund der Erfahrungen mit Graphen betrachtet werden. Auch in zweidimensionaler Form ist MoS₂ das am meisten untersuchte Material, obwohl WS₂, WSe₂ und MoSe₂ ähnliche Eigenschaften aufweisen. Eine interessante Eigenschaft einiger TMDCs ist der Übergang von einer indirekten zu einer direkten Bandlücke bei Reduktion der Anzahl der atomaren Monolagen, die mit einer deutlichen Zunahme der Photolumineszenz einhergeht [56].

Die meisten TMDCs gehören zudem zur Klasse der Van-der-Waals-Kristalle. Während starke kovalente Bindungen eine hohe Stabilität innerhalb atomarer Kristallschichten erzeugen, werden benachbarte Schichten nur durch schwache Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten. Dies ermöglicht die relativ einfache Herstellung zweidimensionaler TMDCs durch mikromechanische Abspaltung von den jeweiligen Volumenkristallen per Klebeband [56–59]. Die Methode liefert jedoch keine systematische Kontrolle über die Größe der Proben. Die Abspaltung durch Interkalation von Ionen [60–62] und das Wachstum durch chemische Gasphasenabscheidung [63–65] bieten kontrollierbarere Alternativen. Dennoch steht die für Anwendungen erforderliche Herstellung hochqualitativer Kristalle in Wafergröße bisher noch aus [66]. Neben der Realisierung reiner zweidimensionaler TMDC-Kristalle gibt es eine starke Aktivität bei der Erforschung von Heterostrukturen aus Van-der-Waals-Materialien, zu welchen auch Graphen und hexagonales Bornitrid (hBN) als prominente Vertreter gehören [67]. Durch die Möglichkeit der Kombination mit anderen Van-der-Waals-Materialien ergeben sich viele Anwendungsbereiche für Monolagen-MoS₂. Abgesehen von den bereits erwähnten MoS₂-Feldeffekttransistoren wurden bereits neuartige Transistorarchitekturen basierend auf Heterostrukturen aus Graphen und MoS₂ oder hBN realisiert [68] und wegen der hohen mechanischen Belastbarkeit von MoS₂ [69] sind Anwendungen im Bereich der flexiblen Elektronik denkbar [70, 71]. Auch flexible optoelektronische Bauteile für neuartige Photovoltaikanlagen [72–74] und Photodetektoren [75] werden diskutiert und Monolagen-MoS₂ ist aufgrund seiner direkten Bandlücke ein idealer Kandidat als aktives Material für die Lichtemission. Allerdings liegt der Quantenertrag bisheriger Photolumineszenzexperimente nur in der Größenordnung von 10⁻³ [56], während in anderen Halbleitersystemen, wie etwa Nanokristalliten aus II-VI-

²von engl. *transition metal dichalcogenides*

Halbleiterverbindungen, Erträge von 50% und mehr möglich sind [76–78]. Es sind also ausführliche theoretische Studien erforderlich, um das Emissionsverhalten von Monolagen-MoS₂ zu verstehen und mögliche Limitierungen zu identifizieren. Wie bisherige Studien zeigen, weist Monolagen-MoS₂ eine relativ zur Bandlücke große Exziton-Bindungsenergie in der Größenordnung von 1 eV auf [79–82], die auf die schwache Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkung in der zweidimensionalen Schicht zurückzuführen ist [83–85]. Dies lässt darauf schließen, dass Korrelationen zwischen Ladungsträgern, die durch Coulomb-Wechselwirkung erzeugt werden, eine wichtige Rolle in diesem Material spielen. Generell steht die theoretische Untersuchung von Vielteilcheneffekten in Monolagen-MoS₂ erst am Anfang, da bisher lediglich die elektronischen und optischen Eigenschaften im Grundzustand untersucht wurden [80–82]. Ein wichtiger Schritt besteht darin, diese Untersuchungen auf angeregte Zustände auszuweiten und den Einfluss von Korrelationen durch angeregte Ladungsträger auf die elektronischen und optischen Eigenschaften zu analysieren. Dies ist auch im Hinblick auf Anwendungen von Bedeutung, für die in der Regel angeregte Ladungsträger eine zentrale Rolle spielen, und wurde in Publikation III demonstriert. Hierzu wurden für verschiedene angeregte Ladungsträgerdichten in Monolagen-MoS₂ die Halbleiter-Bloch-Gleichungen unter Rückgriff auf ab-initio berechnete Bandstrukturen und Coulomb-Matrixelemente gelöst, welche von der AG Wehling an der Universität Bremen bereitgestellt wurden.

Gliederung der Arbeit

Nach dieser Einleitung werden in Kapitel 2 Methoden zur Beschreibung von Vielteilchenwechselwirkungen in Halbleiter-Nanostrukturen auf der Grundlage von Schwinger-Keldysh-Green'schen Funktionen eingeführt, mithilfe derer viele der in den Publikationen präsentierten Ergebnisse erhalten wurden, während die folgenden Kapitel den Ergebnissen in den beiden oben beschriebenen Arbeitsgebieten gewidmet sind. In Kapitel 3 werden zunächst die Einteilcheneigenschaften der betrachteten InGaAs-Quantenpunkte und ihrer Umgebung und darauf basierend die relevanten Vielteilchenwechselwirkungen erläutert. Zudem wird die Beschreibung der Ladungsträgerdynamik in Quantenpunkten im Konfigurationsbild sowie dessen Kombination mit Quasiteilchen-Renormierungen im Formalismus Green'scher Funktionen ausführlich dargestellt. Das Kapitel schließt mit den Publikationen I und II. In Kapitel 4 werden die zur Berechnung der elektronischen Grundzustandseigenschaften von Monolagen-MoS₂ verwendeten Ab-initio-Methoden sowie deren Verknüpfung mit den Halbleiter-Bloch-Gleichungen mittels eines Tight-Binding-Hamiltonoperators erläutert. Publikation III und das dazugehörige ergänzende Material befinden sich am Ende des Kapitels. In Kapitel 5 werden die Ergebnisse aus den Publikationen noch einmal zusammengefasst und ein Ausblick auf weitere daran anknüpfende Arbeiten gegeben. Der Anhang enthält schließlich Herleitungen und Informationen zu verwendeten numerischen Methoden, die zu umfassend für die einleitenden Kapitel sind.

Kapitel 2

Vielteilchentheorie für Halbleiter-Nanostrukturen

In diesem Kapitel werden Methoden zur Beschreibung von Vielteilchenwechselwirkungen eingeführt, welche vielen der in der vorliegenden Arbeit präsentierten Ergebnissen zugrunde liegen. Es sollen hier die wesentlichen Größen definiert sowie die fundamentalen Gleichungen angegeben werden, welche in späteren Kapiteln in der jeweils benötigten Form zur Anwendung kommen. Weiterhin werden die für diese Arbeit relevanten Wechselwirkungsmechanismen in Halbleiter-Nanostrukturen dargestellt. Für eine ausführliche Herleitung und Begründung des Formalismus' muss auf die umfangreiche Literatur verwiesen werden [36, 86–93].

2.1 Green'sche Funktionen auf der Keldysh-Kontur

Zur Beschreibung von wechselwirkenden Vielteilchensystemen im Nichtgleichgewicht wird die Schwinger-Keldysh-Green'sche Funktion (im Folgenden nur als Green'sche Funktion bezeichnet) eingeführt als

$$G(\underline{1}, \underline{1}') = -\frac{i}{\hbar} \langle \psi(\underline{1}) \psi^\dagger(\underline{1}') \rangle_{\mathcal{C}}, \quad (2.1)$$

wobei $\langle \cdot \rangle_{\mathcal{C}}$ den zeitgeordneten Erwartungswert auf der Keldysh-Kontur bezeichnet und der Index $\underline{1}$ den Ort \mathbf{r}_1 , die reelle Zeit t_1 , den Zweig auf der Keldysh-Kontur (\pm) sowie den Spin s_1 zusammenfasst, die das entsprechende Teilchen definieren. Ziel ist die Berechnung der Zeitentwicklung der Green'schen Funktion aus einem bekannten Anfangszustand des betrachteten Systems zur Zeit t_0 , um daraus Zugriff auf die Einteilchendichtematrix im Nichtgleichgewicht zu erhalten. Hierzu kann mittels Funktionalableitungstechnik oder diagrammatischer Methoden die Dyson-Gleichung als Bewegungsgleichung der Green'schen Funktion hergeleitet werden. Die Funktionalableitungstechnik erfordert dabei die Einführung einer äußeren Störung, welche das System aus dem Gleichgewicht bringt. Die Dyson-Gleichung lautet in integraler Form

$$G(\underline{1}, \underline{2}) = G_0(\underline{1}, \underline{2}) + \int d\underline{3} \int d\underline{4} G_0(\underline{1}, \underline{3}) \Sigma(\underline{3}, \underline{4}) G(\underline{4}, \underline{2}), \quad (2.2)$$

wobei $G_0(\underline{1}, \underline{2})$ die Green'sche Funktion eines freien Teilchens bezeichnet und die Integration alle im kombinierten Index enthaltenen Variablen umfasst. Prinzipiell sind sämtliche Wechselwirkungen in der Selbstenergie $\Sigma(\underline{1}, \underline{2})$ enthalten, die praktische Anwendung der Dyson-Gleichung erfordert es jedoch in der Regel, eine geeignete Näherung für die Selbstenergie zu verwenden. Aufgrund der selbstkonsistenten Struktur der Dyson-Gleichung werden dann alle in der Selbstenergie enthaltenen fundamentalen Wechselwirkungsprozesse in beliebiger Ordnung berücksichtigt. Im Allgemeinen lässt sich die Selbstenergie ausdrücken als

$$\Sigma(\underline{1}, \underline{2}) = \int d\underline{3} \int d\underline{4} G(\underline{1}, \underline{3}) W(\underline{4}, \underline{1}) \Gamma(\underline{3}, \underline{2}, \underline{4}). \quad (2.3)$$

Für die hier eingeführte abgeschirmte Wechselwirkung $W(\underline{1}, \underline{2})$ lässt sich ebenfalls eine Dyson-Gleichung aufstellen,

$$W(\underline{1}, \underline{2}) = V(\underline{1}, \underline{2}) + \int d\underline{3} \int d\underline{4} V(\underline{1}, \underline{3}) P(\underline{3}, \underline{4}) W(\underline{4}, \underline{2}). \quad (2.4)$$

$V(\underline{1}, \underline{2})$ ist die freie Wechselwirkung und die Polarisationsfunktion $P(\underline{1}, \underline{2})$ übernimmt die Rolle der Selbstenergie für die Wechselwirkung bzw. das Plasmon mit der entsprechenden Gleichung

$$P(\underline{1}, \underline{2}) = - \int d\underline{3} \int d\underline{4} G(\underline{1}, \underline{3}) G(\underline{4}, \underline{1}) \Gamma(\underline{3}, \underline{4}, \underline{2}). \quad (2.5)$$

Sowohl die Selbstenergie als auch die Polarisationsfunktion werden durch die sogenannte Vertexfunktion bestimmt, die definiert ist als

$$\Gamma(\underline{1}, \underline{2}, \underline{3}) = -i\hbar e \frac{\delta G^{-1}(\underline{1}, \underline{2})}{\delta \langle \Phi(\underline{3}) \rangle_{\mathcal{C}}}. \quad (2.6)$$

Hierbei ist e die Elementarladung und $\Phi(\underline{3})$ das Gesamtpotential, das sich aus dem äußeren Störpotential und dem dadurch induzierten Potential im System zusammensetzt. Die Gleichungen (2.2)-(2.6) bilden das fundamentale Gleichungssystem zur Beschreibung des wechselwirkenden Vielteilchensystems. Im Grenzfall von Systemen im Grundzustand, also im Gleichgewicht bei Temperatur $T = 0$, kann das Theorem von Gell-Mann und Low benutzt werden, um die Keldysh-Kontur auf die reelle Zeitachse zu reduzieren. Es ergibt sich dann ein analoges Gleichungssystem für zeitgeordnete Green'sche Funktionen, die nur für reelle Zeiten definiert sind.

2.1.1 Kadanoff-Baym-Gleichungen

Zur Anwendung des fundamentalen Gleichungssystems auf konkrete physikalische Probleme muss zunächst der Übergang von Green'schen Funktionen auf der Keldysh-Kontur zu reellzeitigen Green'schen Funktionen vollzogen werden. Hierzu wird die inverse freie Green'sche Funktion $G_0^{-1}(\underline{1}, \underline{2})$ eingeführt, für die gilt

$$\int d\underline{3} G_0^{-1}(\underline{1}, \underline{3}) G_0(\underline{3}, \underline{2}) = \delta(\underline{1}, \underline{2}) \quad (2.7)$$

und die dem Differentialoperator des wechselwirkungsfreien Systems entspricht. Mit ihrer Hilfe kann die Dyson-Gleichung (2.2) in eine Integro-Differentialgleichung umgeformt und dann für alle Kombinationen von Konturzweigidizes in $G(\underline{1}, \underline{2})$ ausgewertet werden, sodass vier Gleichungen für vier reellzeitige Green'sche Funktionen entstehen. Dies sind die zeitgeordnete und antizweitgeordnete Green'sche Funktion

$$G(1, 2) = G(1_+, 2_+) \quad \text{bzw.} \quad \tilde{G}(1, 2) = G(1_-, 2_-) \quad (2.8)$$

sowie die Propagatoren

$$G^<(1, 2) = G(1_+, 2_-) \quad \text{und} \quad G^>(1, 2) = G(1_-, 2_+). \quad (2.9)$$

Da nur jeweils zwei dieser Funktionen unabhängig voneinander sind, genügt es, Differentialgleichungen für zwei verschiedene Green'sche Funktionen zu formulieren. Wir entscheiden uns für $G^<(1, 2)$, welches

direkt mit der Einteilchendichtematrix zusammenhängt und kinetische Eigenschaften des Systems beschreibt, und die retardierte Funktion

$$G^r(1, 2) = \theta(t_1 - t_2) [G^>(1, 2) - G^<(1, 2)], \quad (2.10)$$

welche Informationen über spektrale Eigenschaften des Systems liefert. Aus der Dyson-Gleichung erhält man, wie oben beschrieben, die Gleichungen

$$\begin{aligned} \int d3 [G_0^{-1}(1, 3) - \Sigma^r(1, 3)] G^r(3, 2) &= \delta(1, 2), \\ \int d3 \{ [G_0^{-1}(1, 3) - \Sigma^r(1, 3)] G^<(3, 2) - \Sigma^<(1, 3) G^a(3, 2) \} &= 0, \end{aligned} \quad (2.11)$$

sowie zwei analoge Gleichungen, die Ableitungen nach der zweiten Zeitvariable enthalten. Zusammen werden sie als *Kadanoff-Baym-Gleichungen* bezeichnet. Die Gleichungen sollen jedoch nicht in Ortsdarstellung gelöst werden, sondern in der Eigenbasis des jeweils betrachteten Systems ohne Wechselwirkung, dessen Eigenenergien und -zustände als bekannt vorausgesetzt und in späteren Kapiteln spezifiziert werden. Da die Gleichungen für beliebige Nanostrukturen anwendbar sein sollen, können wir keine Translationsinvarianz voraussetzen. Unter Verwendung der Entwicklung

$$G(1, 2) = \sum_{\nu_1 \nu_2} \Phi_{\nu_1}(\mathbf{r}_1) G_{\nu_1 \nu_2}(t_1, t_2) \Phi_{\nu_2}^*(\mathbf{r}_2) \quad (2.12)$$

und durch geeignete Linearkombination der Kadanoff-Baym-Gleichungen ergeben sich die folgenden Gleichungen:

$$\begin{aligned} i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial t_1} + \frac{\partial}{\partial t_2} \right) - (\varepsilon_{\nu_1} - \varepsilon_{\nu_2}) \Big] G_{\nu_1 \nu_2}^<(t_1, t_2) \\ = \int_{t_0}^{\infty} dt_3 \sum_{\nu_3} \left\{ \Sigma_{\nu_1 \nu_3}^r(t_1, t_3) G_{\nu_3 \nu_2}^<(t_3, t_2) + \Sigma_{\nu_1 \nu_3}^<(t_1, t_3) G_{\nu_3 \nu_2}^a(t_3, t_2) \right. \\ \left. - G_{\nu_1 \nu_3}^<(t_1, t_3) \Sigma_{\nu_3 \nu_2}^a(t_3, t_2) - G_{\nu_1 \nu_3}^r(t_1, t_3) \Sigma_{\nu_3 \nu_2}^<(t_3, t_2) \right\}, \quad (2.13) \\ i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial t_1} - \frac{\partial}{\partial t_2} \right) - 2\varepsilon_{\nu_1} \Big] G_{\nu_1 \nu_2}^r(t_1, t_2) \\ = 2\delta(t_1 - t_2) + \int_{t_0}^{\infty} dt_3 \sum_{\nu_3} \left\{ \Sigma_{\nu_1 \nu_3}^r(t_1, t_3) G_{\nu_3 \nu_2}^r(t_3, t_2) + G_{\nu_1 \nu_3}^r(t_1, t_3) \Sigma_{\nu_3 \nu_2}^r(t_3, t_2) \right\}, \end{aligned}$$

wobei der Zustandsindex ν nun auch den Spin enthält. Diese Gleichungen beschreiben die gekoppelten kinetischen und spektralen Eigenschaften des betrachteten Systems mittels zweizeitiger Green'scher Funktionen. Sie enthalten insbesondere Gedächtniseffekte sowie Informationen über den Aufbau von Vielteilchenrenormierungen und Abschirmung [94]. Die Lösung des vollständigen zweizeitigen Problems ist prinzipiell auch dann notwendig, wenn man nur an der Einteilchendichtematrix interessiert ist, welche durch die Propagatoren auf der Zeitdiagonalen gegeben ist, da diese an zeitlich nichtdiagonale Propagatoren koppeln. Dies stellt eine numerisch extrem anspruchsvolle Aufgabe dar und ist nur auf kurzen Zeitskalen durchführbar, weshalb an dieser Stelle auf Näherungen zurückgegriffen wird, die im nächsten Abschnitt erläutert werden. Berechnungen zweizeitiger Kinetik wurden beispielsweise in [95] und [96] durchgeführt. Es sei noch erwähnt, dass die hier dargestellte Methode zur Berechnung Green'scher Funktionen voraussetzt, dass der Anfangszustand des Systems unkorreliert ist, also einer Wick-Zerlegung genügt. Ist dies nicht der Fall, weil die Entwicklung des Systems bei endlichen Zeiten t_0 beginnt, so kann ein korrelierter Anfangszustand etwa durch eine imaginäre Zeitentwicklung aus einem unkorrelierten Zustand präpariert werden. Da wir in dieser Arbeit ausschließlich Halbleitersysteme betrachten, ist jedoch die Annahme gerechtfertigt, dass bei nicht zu hohen Temperaturen und im Elektron-Loch-Bild als Anfangszustand ein vollkommen leeres, also unkorreliertes System vorliegt.

2.1.2 Näherungen der Kadanoff-Baym-Gleichungen

Um die Lösung der Kadanoff-Baym-Gleichungen auf ein einzeitiges Problem zu reduzieren, werden zunächst die zeitlich nichtdiagonalen Propagatoren näherungsweise durch zeitlich diagonale Propagatoren ausgedrückt. Dieser sogenannte *verallgemeinerte Kadanoff-Baym-Ansatz* (GKBA)¹ ist exakt im Grenzfall verschwindender Wechselwirkung und daher für nicht zu starke Wechselwirkung zu rechtfertigen [97–101]. Der GKBA ist nicht eindeutig, sondern kann Gedächtniseffekte zu unterschiedlichem Grad enthalten [36]. Da wir im Weiteren auf die Berücksichtigung von Gedächtniseffekten verzichten werden, wählen wir den minimal retardierten GKBA

$$G^{\lessgtr}(t_1, t_2) = -i\hbar \left[G^a(t_1, t_2)G^{\lessgtr}(t_2, t_2) - G^{\lessgtr}(t_1, t_1)G^r(t_1, t_2) \right]. \quad (2.14)$$

Dieser entspricht einer Markov-Näherung, bei der unter der Annahme nicht zu schnell veränderlicher Erwartungswerte Propagatoren zu früheren Zeiten durch solche zu aktuellen Zeiten ersetzt werden. Für die retardierten Green'schen Funktionen $G^r(t_1, t_2)$ gibt es kein Analogon zum GKBA, sodass hier zunächst weiterhin zweizeitige Größen zu berechnen sind. Wir machen jedoch die Annahme, dass die spektralen Eigenschaften des Systems hinreichend gut durch Spektralfunktionen wiedergegeben werden, die durch Vielteilchenwechselwirkungen im Gleichgewicht gegeben sind. Es werden somit lediglich einzeitige retardierte Green'sche Funktionen benötigt, die von der Relativzeit $\tau = t_1 - t_2$ abhängen und aus denen Spektralfunktionen gewonnen werden können gemäß

$$\hat{G}_\nu(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \{G_\nu^r(\omega)\}. \quad (2.15)$$

Diese beschreiben das System im Quasiteilchen-Bild, in dem Zuständen keine scharfe Energie, sondern mehr oder weniger breite und strukturierte Energieverteilungen zugeordnet werden, welche durch die selbstkonsistent berücksichtigte Vielteilchenwechselwirkung der Elektronen untereinander und mit Gitterschwingungen erzeugt werden. Wie sich in Gleichung (2.14) andeutet, wird im Rahmen des GKBA den (im Allgemeinen zeitabhängigen) Quasiteilchen jeweils eine einzelne Besetzungsfunktion zugeordnet. Dies kann anschaulich bei zu starker Wechselwirkung und dementsprechend zu großer spektraler Breite des Zustandes zu unphysikalischen Ergebnissen führen. Der kinetische und der spektrale Teil des Problems sind mit dem obigen Ansatz insoweit entkoppelt, dass zu einer gegebenen Selbstenergie zuerst die spektralen Eigenschaften des Systems im Gleichgewicht berechnet, und diese zur Lösung des kinetischen Problems weiterverwendet werden können. Wir teilen den Index ν in einen Bandindex λ und einen Zustandsindex α (inklusive Spin) auf, sodass zwischen Inter- und Intra-bandübergängen unterschieden werden kann, und ersetzen die Propagatoren gemäß ihrer Definition durch Besetzungsfunktionen und Polarisationen,

$$\begin{aligned} i\hbar G_\alpha^{<,\lambda\lambda}(t, t) &= -f_\alpha^\lambda(t), \\ i\hbar G_\alpha^{>,\lambda\lambda}(t, t) &= 1 - f_\alpha^\lambda(t), \\ i\hbar G_\alpha^{\gtrless,\lambda_1\lambda_2}(t, t) &= -\psi_\alpha^{\lambda_2\lambda_1}(t) \quad \text{mit } \lambda_1 \neq \lambda_2. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Wir führen hier außerdem eine Licht-Materie-Wechselwirkung in Form eines semiklassischen Dipol-Hamiltonoperators ein, der einer klassischen Behandlung des Lichtfeldes entspricht,

$$H_\alpha^{\text{dip},\lambda_1\lambda_2}(t) = [\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}(t)]_\alpha^{\lambda_1\lambda_2}. \quad (2.17)$$

Mit diesem Operator können optische Anregungen des Halbleitersystems beschrieben werden, indem er an dessen mikroskopischen Polarisationen koppelt. Da es sich hierbei um einen Einteilchenhamiltonoperator handelt, kann er in die freie inverse Green'sche Funktion miteinbezogen werden. Weiterhin kann die retardierte Selbstenergie in einen singulären und einen Streubeitrag zerlegt werden gemäß

$$\Sigma^r(1, 2) = \Sigma^\delta(1, 1)\delta(t_1 - t_2) + \theta(t_1 - t_2) [\Sigma^>(1, 2) - \Sigma^<(1, 2)]. \quad (2.18)$$

¹engl. Abkürzung für *generalized Kadanoff-Baym ansatz*

Zuletzt nehmen wir an, dass der Einfluss im Zustand nichtdiagonaler Propagatoren sowie in Band oder Zustand nichtdiagonaler retardierter Green'scher Funktionen vernachlässigt werden kann. Dann lauten die Bewegungsgleichungen für die Einteilchendichtematrix und die retardierten Green'schen Funktionen

$$\begin{aligned}
& i\hbar \frac{\partial}{\partial t} f_{\alpha}^{\lambda_1}(t) + \sum_{\lambda_2 \neq \lambda_1} \left[\left[[\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}(t)]_{\alpha}^{\lambda_1 \lambda_2} - \Sigma_{\alpha}^{\delta, \lambda_1 \lambda_2}(t) \right] \psi_{\alpha}^{\lambda_1 \lambda_2}(t) \right. \\
& \quad \left. - \psi_{\alpha}^{\lambda_2 \lambda_1}(t) \left[[\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}(t)]_{\alpha}^{\lambda_2 \lambda_1} - \Sigma_{\alpha}^{\delta, \lambda_2 \lambda_1}(t) \right] \right] = -i\hbar S_{\alpha}^{\lambda_1 \lambda_1}(t), \\
& \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - (\varepsilon_{\alpha}^{\lambda_2} + \Sigma_{\alpha}^{\delta, \lambda_2}(t) - \varepsilon_{\alpha}^{\lambda_1} - \Sigma_{\alpha}^{\delta, \lambda_1}(t)) \right] \psi_{\alpha}^{\lambda_1 \lambda_2}(t) \\
& \quad + \left[[\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}(t)]_{\alpha}^{\lambda_2 \lambda_1} - \Sigma_{\alpha}^{\delta, \lambda_2 \lambda_1}(t) \right] (f_{\alpha}^{\lambda_1}(t) - f_{\alpha}^{\lambda_2}(t)) \\
& + \sum_{\lambda_3 \neq \lambda_1, \lambda_2} \left[\left[[\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}(t)]_{\alpha}^{\lambda_2 \lambda_3} - \Sigma_{\alpha}^{\delta, \lambda_2 \lambda_3}(t) \right] \psi_{\alpha}^{\lambda_1 \lambda_3}(t) \right. \\
& \quad \left. - \psi_{\alpha}^{\lambda_3 \lambda_2}(t) \left[[\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}(t)]_{\alpha}^{\lambda_3 \lambda_1} - \Sigma_{\alpha}^{\delta, \lambda_3 \lambda_1}(t) \right] \right] = -i\hbar S_{\alpha}^{\lambda_1 \lambda_2}(t), \\
& \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \varepsilon_{\alpha}^{\lambda} - \Sigma_{\alpha}^{\delta, \lambda}(t) \right] G_{\alpha}^{r, \lambda}(t) = \delta(t) + \int_0^t dt' \left[\Sigma_{\alpha}^{>, \lambda}(t-t') - \Sigma_{\alpha}^{<, \lambda}(t-t') \right] G_{\alpha}^{r, \lambda}(t').
\end{aligned} \tag{2.19}$$

Für die Streubeiträge in den kinetischen Gleichungen gilt

$$\begin{aligned}
S_{\alpha}^{\lambda_1 \lambda_2}(t) = & -i\hbar \int_{t_0}^t dt' \sum_{\lambda_3} \left(\Sigma_{\alpha}^{>, \lambda_2 \lambda_3}(t, t') G_{\alpha}^{<, \lambda_3 \lambda_1}(t, t') G_{\alpha}^{a, \lambda_1}(t' - t) \right. \\
& - \Sigma_{\alpha}^{<, \lambda_2 \lambda_3}(t, t') G_{\alpha}^{>, \lambda_3 \lambda_1}(t, t') G_{\alpha}^{a, \lambda_1}(t' - t) \\
& - G_{\alpha}^{r, \lambda_2}(t - t') G_{\alpha}^{<, \lambda_2 \lambda_3}(t, t') \Sigma_{\alpha}^{>, \lambda_3 \lambda_1}(t', t) \\
& \left. + G_{\alpha}^{r, \lambda_2}(t - t') G_{\alpha}^{>, \lambda_2 \lambda_3}(t, t') \Sigma_{\alpha}^{<, \lambda_3 \lambda_1}(t', t) \right).
\end{aligned} \tag{2.20}$$

Zur Erhaltung einer kompakteren Schreibweise wurden hier die Propagatoren nicht durch die jeweiligen Einträge der Einteilchendichtematrix ersetzt. Wie man in den Gleichungen (2.19) sieht, können die freien Einteilchenenergien des Systems mit den singulären Beiträgen der retardierten Selbstenergie zu renormierten Einteilchenenergien zusammengefasst werden,

$$\tilde{\varepsilon}_{\alpha}^{\lambda}(t) = \varepsilon_{\alpha}^{\lambda} + \Sigma_{\alpha}^{\delta, \lambda}(t). \tag{2.21}$$

Analog lässt sich eine verallgemeinerte Rabi-Frequenz definieren als

$$\Omega_{\alpha}^{\lambda_1 \lambda_2}(t) = \frac{1}{\hbar} \left[[\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}(t)]_{\alpha}^{\lambda_2 \lambda_1} - \Sigma_{\alpha}^{\delta, \lambda_2 \lambda_1}(t) \right]. \tag{2.22}$$

Die oben hergeleiteten Bewegungsgleichungen können zur Beschreibung aller im weiteren Verlauf der Arbeit diskutierten Halbleiter-Nanostrukturen angewendet werden. Dazu werden die jeweils betrachteten Wechselwirkungsmechanismen durch Einführung geeigneter Selbstenergien berücksichtigt, welche in den folgenden Abschnitten zusammengestellt sind. Weiterhin ist die Lösung der Polarisationsgleichung (2.5) erforderlich, um mittels Gleichung (2.4) einen Ausdruck für die durch das Elektron-Loch-Plasma abgeschirmte Wechselwirkung zu erhalten. Dieser Punkt wird in Abschnitt 2.4 diskutiert. An dieser Stelle soll kurz das Elektron-Loch-Bild definiert werden, in dem wir die Bewegungsgleichungen letztlich formulieren wollen. Es ermöglicht die Beschreibung des unangeregten Halbleiters als leeres System, in dem sämtliche Einflüsse der vollen Valenzbänder bereits in den Einteilcheneigenschaften

enthalten sind, und das beispielsweise durch optische Anregungen mit Elektronen und Löchern besetzt werden kann. Hierzu werden die Einteilchenenergien der Valenzelektronen (Bandindex v) im Vorzeichen umgekehrt, um Lochenergien zu erhalten, und Besetzungen durch Valenzelektronen werden als Nicht-Besetzungen durch Löcher beschrieben, während die Leitungselektronen (c) unbeeinflusst bleiben,

$$\begin{aligned}\varepsilon_\alpha^v &= -\varepsilon_\alpha^h, \\ \varepsilon_\alpha^c &= \varepsilon_\alpha^e, \\ f_\alpha^v &= 1 - f_\alpha^h, \\ f_\alpha^c &= f_\alpha^e.\end{aligned}\tag{2.23}$$

2.2 Coulomb-Wechselwirkung

Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Ladungsträgern wird durch den Hamiltonoperator

$$H^{\text{Coul}} = \frac{1}{2} \sum_{\nu_1 \nu_2 \nu_3 \nu_4} V_{\nu_1 \nu_2 \nu_3 \nu_4} a_{\nu_1}^\dagger a_{\nu_2}^\dagger a_{\nu_3} a_{\nu_4}\tag{2.24}$$

mit den Coulomb-Matrixelementen

$$V_{\nu_1 \nu_2 \nu_3 \nu_4} = \int d^3 \mathbf{r} \int d^3 \mathbf{r}' \Phi_{\nu_1}^*(\mathbf{r}) \Phi_{\nu_2}^*(\mathbf{r}') V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \Phi_{\nu_3}(\mathbf{r}') \Phi_{\nu_4}(\mathbf{r})\tag{2.25}$$

und

$$V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}\tag{2.26}$$

beschrieben. Die unabgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung ist instantan und enthält entsprechend im Wechselwirkungsbild implizit ein Dirac-Delta $\delta(t - t')$. Da außerdem kein Umklappen von Ladungsträgerspins durch Coulomb-Wechselwirkung möglich ist, besitzen jeweils die Zustände ν_1 und ν_4 sowie ν_2 und ν_3 in Gleichung (2.25) gleiche Spins, was wir im Folgenden nicht explizit anschreiben. Je nachdem, welche Annahmen bei der Modellierung der Einteilcheneigenschaften der jeweiligen Halbleiter-Nanostrukturen gemacht werden, werden nur bestimmte Typen von Matrixelementen berücksichtigt, etwa bezüglich der auftretenden Kombinationen von Bandindizes. Zudem kann die Auswertung der Coulomb-Matrixelemente zum Teil analytisch erfolgen. Ein weiterer Aspekt, der je nach betrachtetem System spezifiziert werden muss, ist die Hintergrundabschirmung der Coulomb-Wechselwirkung durch im unangeregten Zustand gefüllte Valenz- und leere Leitungsbänder des Halbleiters. Die entsprechenden Beiträge zur Abschirmung werden analog zur Einteilchenbandstruktur als gegeben betrachtet und sollen nicht Teil der Dynamik sein, die durch Lösung der Kadanoff-Baym-Gleichungen berechnet wird. Somit muss die Hintergrundabschirmung mithilfe eines geeigneten Modells über eine dielektrische Funktion in die "unabgeschirmten", also nicht durch Elektron-Loch-Plasma abgeschirmten, Coulomb-Matrixelemente $V_{\nu_1 \nu_2 \nu_3 \nu_4}$, einbezogen werden. Solange es sich hierbei um eine instantane dielektrische Funktion handelt, kann die durch den Ladungshintergrund abgeschirmte Wechselwirkung formal analog zur komplett unabgeschirmten Wechselwirkung (2.26) behandelt werden, sodass alle bisherigen Überlegungen ihre Gültigkeit behalten. Die weiterführenden Überlegungen zu Coulomb-Matrixelementen werden in den jeweiligen Kapiteln über die spezifischen Halbleiter-Nanostrukturen dargestellt, während wir hier die Selbstenergien in möglichst allgemeiner Form angeben.

2.2.1 Hartree-Fock-Selbstenergie

Der singuläre Anteil der Coulomb-Selbstenergie im Sinne von Gleichung (2.18), der dementsprechend nicht zur Ladungsträgerstreuung beiträgt, sondern nur die Einteilcheneigenschaften des Systems renormiert, ist gegeben durch die Hartree-Fock-Selbstenergie. Sie lautet auf der Keldysh-Kontur

$$\begin{aligned}
\Sigma^{\text{HF}}(\underline{1}, \underline{2}) &= \Sigma^{\text{F}}(\underline{1}, \underline{2}) + \Sigma^{\text{H}}(\underline{1}, \underline{2}) \\
&= i\hbar G(\underline{1}, \underline{2})V(\underline{2}, \underline{1}) \\
&\quad - i\hbar \int d\mathfrak{z} \delta(\underline{1}, \underline{2})G(\mathfrak{z}, \mathfrak{z}^+)V(\underline{1}, \mathfrak{z}),
\end{aligned} \tag{2.27}$$

woraus für die retardierte Selbstenergie in der Einteilchenbasis folgt:

$$\begin{aligned}
\Sigma_{\nu_1\nu_2}^{\text{HF}}(t_1, t_2) &= i\hbar\delta(t_1 - t_2) \sum_{\nu_3\nu_4} G_{\nu_3\nu_4}^<(t_1, t_1)V_{\nu_1\nu_4\nu_2\nu_3} \\
&\quad - i\hbar\delta(t_1 - t_2) \sum_{\nu_3\nu_4} G_{\nu_3\nu_4}^<(t_1, t_1)V_{\nu_1\nu_4\nu_3\nu_2}.
\end{aligned} \tag{2.28}$$

Lässt man nur Green'sche Funktionen diagonal im Zustand zu und setzt die Einteilchendichtematrix ein, so lassen sich Renormierungen durch Valenz- und durch Leitungsband-Elektronen sowie durch Polarisierungen unterscheiden. Wir berücksichtigen zudem, dass, wie oben beschrieben, alle Renormierungen durch voll besetzte Valenzbänder im unangeregten Zustand bereits in der Bandstruktur enthalten sind und vermeiden eine Doppelzählung dieser Beiträge, indem wir die Ersetzung $f^v \rightarrow f^v - 1$ vornehmen,

$$\begin{aligned}
\Sigma_{\alpha_1}^{\text{HF}, \lambda_1\lambda_2}(t_1, t_2) &= \delta(t_1 - t_2) \sum_c \sum_{\alpha_2} f_{\alpha_2}^c(t_1) [V_{\alpha_1\alpha_2\alpha_2\alpha_1}^{\lambda_1 c c \lambda_2} - V_{\alpha_1\alpha_2\alpha_1\alpha_2}^{\lambda_1 c \lambda_2 c}] \\
&\quad + \delta(t_1 - t_2) \sum_v \sum_{\alpha_2} (f_{\alpha_2}^v(t_1) - 1) [V_{\alpha_1\alpha_2\alpha_2\alpha_1}^{\lambda_1 v v \lambda_2} - V_{\alpha_1\alpha_2\alpha_1\alpha_2}^{\lambda_1 v \lambda_2 v}] \\
&\quad + \delta(t_1 - t_2) \sum_{\substack{\lambda_3\lambda_4, \\ \lambda_3 \neq \lambda_4}} \sum_{\alpha_2} \psi_{\alpha_2}^{\lambda_4\lambda_3}(t_1) [V_{\alpha_1\alpha_2\alpha_2\alpha_1}^{\lambda_1\lambda_4\lambda_3\lambda_2} - V_{\alpha_1\alpha_2\alpha_1\alpha_2}^{\lambda_1\lambda_4\lambda_2\lambda_3}].
\end{aligned} \tag{2.29}$$

2.2.2 SBA-Selbstenergie

Um Ladungsträgerstreuung durch Coulomb-Wechselwirkung zu beschreiben, wird die Selbstenergie in zweiter Born'scher Näherung (SBA) verwendet,

$$\Sigma^{\text{SBA}}(\underline{1}, \underline{2}) = i\hbar G(\underline{1}, \underline{2})W(\underline{2}, \underline{1}) + (i\hbar)^2 \int d\mathfrak{z} \int d\mathfrak{z}' G(\underline{1}, \mathfrak{z})G(\mathfrak{z}, \mathfrak{z}')G(\mathfrak{z}', \underline{2})W(\underline{2}, \mathfrak{z})W(\mathfrak{z}', \underline{1}). \tag{2.30}$$

Der erste Term stellt die Random-Phase-Approximation (RPA) der Selbstenergie dar, die der Wahl einer Dirac-Delta-förmigen Vertexfunktion in Gleichung (2.3) entspricht, während der zweite Term die niedrigste selbstkonsistente Vertex-Korrektur darstellt, welche Beiträge in derselben Ordnung von W^r enthält wie der RPA-Term. Wir werden im Folgenden die Zweizeitigkeit der abgeschirmten Wechselwirkung vernachlässigen und zudem eine statische, also nicht frequenzabhängige Abschirmung verwenden. Zur Auswertung der Streubeiträge in den Kadanoff-Baym-Gleichungen (2.20) werden die Komponenten $\Sigma^>$ und $\Sigma^<$ der Keldysh-Matrix benötigt. Unter Verwendung des optischen Theorems [36], welches die Propagatoren und die retardierten Komponenten der Wechselwirkung W verknüpft, und der Polarisationsfunktion in RPA, welche in Abschnitt 2.4 eingeführt wird, sowie Vernachlässigung aller Beiträge von höherer als quadratischer Ordnung in W^r erhält man die Selbstenergie in der Einteilchenbasis,

$$\begin{aligned}
\Sigma_{\alpha_1}^{\text{SBA}, \leq, \lambda_1\lambda_2}(t_1, t_2) &= \hbar^2 \sum_{\lambda_3 \dots \lambda_8} \sum_{\alpha_2\alpha_3\alpha_4} \times \\
&\left(G_{\alpha_2}^{\leq, \lambda_3\lambda_4}(t_1, t_2) G_{\alpha_3}^{\geq, \lambda_5\lambda_6}(t_2, t_1) G_{\alpha_4}^{\leq, \lambda_7\lambda_8}(t_1, t_2) (W_{\alpha_1\alpha_3\alpha_4\alpha_2}^{\lambda_2\lambda_5\lambda_8\lambda_4}(t_2))^* W_{\alpha_1\alpha_3\alpha_4\alpha_2}^{\lambda_1\lambda_6\lambda_7\lambda_3}(t_1) \right. \\
&\quad \left. - G_{\alpha_2}^{\leq, \lambda_3\lambda_4}(t_1, t_2) G_{\alpha_3}^{\geq, \lambda_5\lambda_6}(t_2, t_1) G_{\alpha_4}^{\leq, \lambda_7\lambda_8}(t_1, t_2) (W_{\alpha_1\alpha_3\alpha_2\alpha_4}^{\lambda_2\lambda_5\lambda_4\lambda_8}(t_2))^* W_{\alpha_1\alpha_3\alpha_4\alpha_2}^{\lambda_1\lambda_6\lambda_7\lambda_3}(t_1) \right).
\end{aligned} \tag{2.31}$$

Diese Selbstenergie kann unter Verwendung des GKBA weiter ausgewertet werden, was wir jedoch auf Kapitel 3 verschieben, in dem sie für ein konkretes System angewendet wird.

2.2.3 Screened-Exchange-Coulomb-Hole-Selbstenergie

Wie sich herausstellt, enthält die RPA-Selbstenergie unter der Annahme statischer Abschirmung instantane Renormierungen der Einteilcheneigenschaften, welche Korrekturen der oben eingeführten Hartree-Fock-Selbstenergie darstellen [102]. Man erhält eine entsprechende Selbstenergie vom Typ Σ^δ , indem man aus der RPA-Selbstenergie Beiträge in linearer Ordnung in W^r extrahiert, wobei darauf zu achten ist, dass im Grenzfall des unangeregten Systems die Renormierungen verschwinden müssen. Hierbei tritt neben der Screened-Exchange-Selbstenergie (SX), die direkt die Fock-Selbstenergie ersetzt, die sogenannte Coulomb-Hole-Selbstenergie (CH) auf, sodass sich insgesamt

$$\Sigma_{\nu_1\nu_2}^\delta(t_1, t_1)\delta(t_1 - t_2) = \Sigma_{\nu_1\nu_2}^H(t_1, t_2) + \Sigma_{\nu_1\nu_2}^{\text{SX}}(t_1, t_2) + \Sigma_{\nu_1\nu_2}^{\text{CH}}(t_1, t_2) \quad (2.32)$$

ergibt mit

$$\begin{aligned} \Sigma_{\alpha_1}^{\text{SX}, \lambda_1 \lambda_2}(t_1, t_2) &= -\delta(t_1 - t_2) \sum_{\alpha_2} \left[\sum_c f_{\alpha_2}^c(t_1) W_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_1 \alpha_2}^{r, \lambda_1 c \lambda_2 c}(t_1) \right. \\ &\quad + \sum_v (f_{\alpha_2}^v(t_1) - 1) W_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_1 \alpha_2}^{r, \lambda_1 v \lambda_2 v}(t_1) \\ &\quad \left. + \sum_{\substack{\lambda_3 \lambda_4, \\ \lambda_3 \neq \lambda_4}} \psi_{\alpha_2}^{\lambda_4 \lambda_3}(t_1) W_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_1 \alpha_2}^{r, \lambda_1 \lambda_4 \lambda_2 \lambda_3}(t_1) \right], \quad (2.33) \\ \Sigma_{\alpha_1}^{\text{CH}, \lambda_1 \lambda_2}(t_1, t_2) &= \delta(t_1 - t_2) \frac{1}{2} \sum_{\alpha_2} \left[\sum_c (W_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_1 \alpha_2}^{r, \lambda_1 c \lambda_2 c}(t_1) - V_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_1 \alpha_2}^{\lambda_1 c \lambda_2 c}) \right. \\ &\quad \left. - \sum_v (W_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_1 \alpha_2}^{r, \lambda_1 v \lambda_2 v}(t_1) - V_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_1 \alpha_2}^{\lambda_1 v \lambda_2 v}) \right]. \end{aligned}$$

Die Screened-Exchange-Coulomb-Hole-Selbstenergie (SXCH) stellt eine Möglichkeit dar, Einteilchenrenormierungen jenseits der Hartree-Fock-Näherung zu berücksichtigen, ohne die volle RPA-Selbstenergie auswerten zu müssen. Man beachte, dass die Hartree-Selbstenergie weiterhin unabgeschirmt bleibt, da ansonsten eine Doppelzählung bestimmter Diagramme erfolgen würde.

2.3 Elektron-Phonon-Wechselwirkung

Der zweite wichtige Wechselwirkungsmechanismus in Halbleiter-Nanostrukturen neben der direkten Coulomb-Wechselwirkung von Ladungsträgern ist die Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Sie wird in harmonischer Näherung durch den folgenden Hamiltonoperator beschrieben [103]:

$$H^{\text{El-Ph}} = \sum_{\nu_1 \nu_2 \mathbf{q}} g_{\nu_1 \nu_2}(\mathbf{q}) a_{\nu_1}^\dagger a_{\nu_2} (b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^\dagger). \quad (2.34)$$

Der Index \mathbf{q} bezeichnet zunächst beliebige Phononmoden. Die genaue Form der Matrixelemente $g_{\nu_1 \nu_2}(\mathbf{q})$ hängt vom jeweils betrachteten Zweig der Phonon-Dispersion sowie dem Kopplungsmechanismus zwischen Elektronen und Phononen ab und wird für Halbleiter-Quantenpunkte in Kapitel 3 diskutiert. Die Phononen besitzen eine eigene Dynamik und lassen sich durch Green'sche Funktionen beschreiben, die wiederum eine Dyson-Gleichung erfüllen [36]. Wir machen hier jedoch die Annahme, dass die Elektron-Phonon-Wechselwirkung keinen Einfluss auf die Phononen hat, sondern dass sich die Phononen stets in einem thermischen Gleichgewicht befinden, die genaue Begründung erfolgt ebenfalls in Kapitel 3. Dann werden sie durch freie Propagatoren $d_{\mathbf{q}}^{\lessgtr}$ beschrieben,

$$i\hbar d_{\mathbf{q}}^{\lessgtr}(t_1, t_2) = (1 + N_{\mathbf{q}}) e^{\mp i\omega_{\mathbf{q}}(t_1 - t_2)} + N_{\mathbf{q}} e^{\pm i\omega_{\mathbf{q}}(t_1 - t_2)}, \quad (2.35)$$

wobei die phononische Besetzungsfunktion $N_{\mathbf{q}}$ durch eine Bose-Verteilung gegeben ist. Der erste Summand beschreibt die stimulierte und spontane Emission, der zweite die Absorption von Phononen.

Man kann im Rahmen des Keldysh-Formalismus eine durch Phononen vermittelte effektive Wechselwirkung zwischen Ladungsträgern einführen, die formal analog zur durch das Elektron-Loch-Plasma abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung ist und dementsprechend genauso in die Dyson-Gleichung der Elektronen miteinbezogen werden kann. Die Wechselwirkung setzt sich zusammen aus dem freien Phonon-Propagator (2.35) und den zwei Matrixelementen, die die Elektron-Phonon-Kopplung vermitteln,

$$D_{\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4}^{\geq}(t_1, t_2) = \sum_{\mathbf{q}} g_{\nu_1\nu_4}(\mathbf{q})g_{\nu_2\nu_3}(-\mathbf{q})d_{\mathbf{q}}^{\geq}(t_1, t_2). \quad (2.36)$$

Man beachte, dass diese effektive Wechselwirkung zwischen Elektronen, wie die durch das Plasma abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung, nicht instantan ist. Wegen der vergleichsweise geringen Energien, die durch Phononen übertragen werden, können Interbandübergänge durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung vernachlässigt werden, sodass die Matrixelemente $g_{\nu_1\nu_2}$ diagonal im Bandindex sind. Zudem sind keine Spin-Umklapp-Prozesse möglich. Wir führen im Folgenden die beiden in dieser Arbeit verwendeten Elektron-Phonon-Selbstenergien ein.

2.3.1 Phonon-Hartree-Selbstenergie

Die Elektron-Phonon-Wechselwirkung enthält einen instantanen Beitrag, der analog zur Coulomb-Hartree-Wechselwirkung zu Renormierungen der Einteilcheneigenschaften führt und daher als Phonon-Hartree-Beitrag (PH) bezeichnet wird. Die entsprechende Selbstenergie lautet auf der Keldysh-Kontur

$$\Sigma^{\text{PH}}(\underline{1}, \underline{2}) = -i\hbar \int d\underline{3}\delta(\underline{1}, \underline{2})G(\underline{3}, \underline{3}^+)D(\underline{1}, \underline{3}) \quad (2.37)$$

und für die retardierte Komponente in der Einteilchenbasis folgt für Phononen im Gleichgewicht

$$\begin{aligned} \Sigma_{\alpha_1}^{\text{PH}, \lambda_1}(t_1, t_2) &= \frac{1}{i\hbar} \delta(t_1 - t_2) \times \\ &\int_{t_0}^{t_1} dt_3 \sum_{\lambda_2 \alpha_2} f_{\alpha_2}^{\lambda_2}(t_3) \sum_{\mathbf{q}} g_{\alpha_1 \alpha_1}^{\lambda_1 \lambda_1}(\mathbf{q}) g_{\alpha_2 \alpha_2}^{\lambda_2 \lambda_2}(-\mathbf{q}) \left(e^{-i\omega_{\mathbf{q}}(t_1 - t_3)} - e^{i\omega_{\mathbf{q}}(t_1 - t_3)} \right). \end{aligned} \quad (2.38)$$

2.3.2 Phonon-RPA-Selbstenergie

Die niedrigste Selbstenergie, die Ladungsträgerstreuung durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung beschreibt, ist die Phonon-RPA-Selbstenergie

$$\Sigma^{\text{P-RPA}}(\underline{1}, \underline{2}) = i\hbar G(\underline{1}, \underline{2})D(\underline{2}, \underline{1}), \quad (2.39)$$

deren Propagatoren in der Einteilchenbasis lauten

$$\Sigma_{\alpha_1}^{\text{P-RPA}, \leq, \lambda_1 \lambda_2}(t_1, t_2) = i\hbar \sum_{\alpha_2} G_{\alpha_2}^{\geq, \lambda_1 \lambda_2}(t_1, t_2) D_{\alpha_2 \alpha_1 \alpha_2 \alpha_1}^{\leq, \lambda_2 \lambda_1 \lambda_1 \lambda_2}(t_2 - t_1). \quad (2.40)$$

Prinzipiell wird die Elektron-Phonon-Wechselwirkung wie die direkte Coulomb-Wechselwirkung durch das angeregte Elektron-Loch-Plasma abgeschirmt, was mittels derselben Polarisationsfunktion berücksichtigt werden kann [36]. Da jedoch bereits die unabgeschirmte RPA-Selbstenergie, im Gegensatz zur Coulomb-Fock-Selbstenergie, zur Ladungsträgerstreuung und entsprechenden Quasiteilchen-Renormierungen beiträgt, vernachlässigen wir in dieser Arbeit Korrekturen durch Plasmaabschirmung in der Elektron-Phonon-Selbstenergie. Die Korrekturen sollten zudem für die im nächsten Kapitel betrachteten Systeme klein ausfallen, siehe die Diskussion zu Elektron-Phonon-Matrixelementen dort.

2.4 Plasmaabschirmung

Zum Ende dieses Kapitels soll noch kurz die verwendete Näherung für die Polarisationsfunktion (2.5) erläutert werden, die bereits in Abschnitt 2.2.2 vorausgesetzt wurde. Sie besteht in der Verwendung einer Delta-förmigen Vertex-Funktion, was die Polarisationsfunktion in RPA liefert,

$$P(\underline{1}, \underline{2}) = i\hbar G(\underline{1}, \underline{2})G(\underline{2}, \underline{1}). \quad (2.41)$$

Diese Gleichung veranschaulicht, dass die Koeffizienten der Polarisationsfunktion in der Einteilchenbasis im Allgemeinen vier Indizes tragen müssen. Wir verwenden hier allerdings wiederum die Näherung diagonalen Green'scher Funktionen und vernachlässigen Interbandbeiträge zur Plasmaabschirmung. Dann lautet die retardierte Komponente der Polarisationsfunktion

$$\begin{aligned} P_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4}^{r,\lambda\lambda\lambda\lambda}(t_1, t_2) &= -i\hbar\theta(t_1 - t_2) \left[G_{\alpha_1}^{>,\lambda}(t_1, t_2)G_{\alpha_2}^{<,\lambda}(t_2, t_1) - G_{\alpha_1}^{<,\lambda}(t_1, t_2)G_{\alpha_2}^{>,\lambda}(t_2, t_1) \right] \\ &= P_{\alpha_1\alpha_2}^{r,\lambda}(t_1, t_2). \end{aligned} \quad (2.42)$$

Unter Verwendung des GKBA (2.14) und freier retardierter Green'scher Funktionen sowie Fouriertransformation bezüglich der Relativzeit $t_1 - t_2$ erhält man die Polarisationsfunktion

$$P_{\alpha_1\alpha_2}^{r,\lambda}(\omega, t_1) = \frac{f_{\alpha_2}^\lambda(t_1) - f_{\alpha_1}^\lambda(t_1)}{\hbar\omega + \varepsilon_{\alpha_2}^\lambda - \varepsilon_{\alpha_1}^\lambda + i\eta}, \quad (2.43)$$

die einer dynamischen Lindhard-Formel entspricht, sofern über die Einteilchenzustände ν_1, ν_2 summiert wird. Sie hängt aufgrund der im GKBA enthaltenen Markov-Näherung zudem noch von der makroskopischen Zeit t_1 ab. Gemäß der Dyson-Gleichung (2.4) führt die Polarisationsfunktion zur Plasmaabschirmung der Coulomb-Wechselwirkung. Da die in dieser Arbeit verwendeten Selbstenergien nur die retardierte Komponente der durch das Elektron-Loch-Plasma abgeschirmten Wechselwirkung W^r enthalten, beschränken wir uns hier auf die entsprechende Bestimmungsgleichung. Sie folgt als spektrale Kadanoff-Baym-Gleichung der Green'schen Funktion $W(\underline{1}, \underline{2})$ in integraler Form,

$$W^r(1, 2) = V(1, 2) + \int d3 \int d4 V(1, 3)P^r(3, 4)W^r(4, 2). \quad (2.44)$$

Führt man Matrixelemente der durch das Plasma abgeschirmten Wechselwirkung analog zu denen der freien Wechselwirkung (2.25) ein, so lässt sich die vorige Gleichung in eine Einteilchendarstellung bringen. Wir setzen hier außerdem die abgeschirmte Wechselwirkung direkt als statisch und instantan an ($W^r(t_1, t_2) = W^r(t_1)\delta(t_1 - t_2)$), vernachlässigen also sowohl den Aufbau der Abschirmung als auch kollektive Schwingungsmoden des Plasmas:

$$W_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4}^{r,\lambda_1\lambda_2\lambda_3\lambda_4}(t) = V_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4}^{\lambda_1\lambda_2\lambda_3\lambda_4} + \sum_{\lambda_5 \dots \lambda_8} \sum_{\alpha_5 \dots \alpha_8} V_{\alpha_1\alpha_5\alpha_8\alpha_4}^{\lambda_1\lambda_5\lambda_8\lambda_4} P_{\alpha_5\alpha_7\alpha_6\alpha_8}^{r,\lambda_5\lambda_7\lambda_6\lambda_8}(t) W_{\alpha_6\alpha_2\alpha_3\alpha_7}^{r,\lambda_6\lambda_2\lambda_3\lambda_7}(t). \quad (2.45)$$

In diese Gleichung kann die Polarisationsfunktion (2.43) in statischer Näherung, also ohne Frequenzabhängigkeit, eingesetzt werden. Das weitere Vorgehen bei der analytischen Berechnung der abgeschirmten Coulomb-Matrixelemente mittels der Gleichungen (2.44) bzw. (2.45) hängt von der spezifischen Form des betrachteten Systems und seiner Einteilchenzustände ab und wird daher in den jeweiligen späteren Kapiteln ausgeführt. Die entsprechend gewonnenen Matrixelemente gehen dann über die verschiedenen oben eingeführten Coulomb-Selbstenergien in die Kadanoff-Baym-Gleichungen ein.

Kapitel 3

Konfigurationsbeschreibung der Ladungsträgerdynamik in Halbleiter-Quantenpunkten

In diesem Kapitel werden Arbeiten und Ergebnisse zur Beschreibung von Ladungsträgerdynamik in Halbleiter-Quantenpunkten dargestellt. Auf diesem Arbeitsgebiet existieren zwei Publikationen des Autors (I und II), welche als Abschnitte 3.6 und 3.7 in der vorliegenden Dissertation enthalten sind. Während die Ergebnisse umfassend in den jeweiligen Publikationen dargestellt werden, sind zum Verständnis der theoretischen Grundlagen weitere Ausführungen erforderlich. Zum einen wird hierzu auf das vorangegangene Kapitel zur Vielteilchentheorie in Halbleiter-Nanostrukturen zurückgegriffen, in welchem das Vielteilchenproblem in einer Einteilchendarstellung formuliert wurde, zum anderen werden in diesem Kapitel zusätzliche Grundlagen eingeführt. Diese betreffen die konkrete Modellierung der entsprechenden Nanostrukturen mittels geeigneter Einteilchenenergien und -wellenfunktionen sowie die Konzepte der offenen Quantensysteme und der Vielteilchenkonfigurationen, auf deren Grundlage eine zunächst komplementäre Formulierung des Vielteilchenproblems entsteht. Zudem wird detailliert auf die in Publikation II eingeführte Verbindung dieser beide Konzepte, des Konfigurationsbildes und der Darstellung von Quasiteilchen-Renormierungen im Einteilchenbild durch Green'sche Funktionen, eingegangen. Publikation II entstand in Zusammenarbeit mit den experimentellen Arbeitsgruppen von Prof. Manfred Bayer an der TU Dortmund und von Prof. Andreas Wieck an der Ruhr-Universität Bochum. Dies ermöglichte den Vergleich theoretisch berechneter Ladungsträgerdynamik in InGaAs-Quantenpunkten mit zeitaufgelösten Messungen der Differentiellen Transmission entsprechender Proben nach ultraschneller optischer Anregung des Barrierenmaterials. Auf die experimentellen Methoden wird detailliert in der Publikation eingegangen.

3.1 Halbleiter-Quantenpunkte

Wie in allen Typen von Halbleiter-Nanostrukturen wird in Halbleiter-Quantenpunkten eine Reduzierung der Dimensionalität des Systems dadurch erzeugt, dass Halbleitermaterial mit geringer Bandlücke in Halbleitermaterial mit größerer Bandlücke eingebettet wird, was zu signifikanten Modifikationen der Zustandsdichte des Systems und dementsprechend auch seiner optischen Eigenschaften führt. Im Falle von Quantenpunkten erfolgt der Einschluss in allen drei Raumrichtungen, sodass eine Delta-förmige Zustandsdichte erzeugt wird. Ein Vorteil von Quantenpunkten besteht darin, dass ihre elektronischen und optischen Eigenschaften stark von ihrer Geometrie und Größe sowie ihrer materiellen Zusammensetzung abhängig sind, sodass prinzipiell eine starke Durchstimbarkeit etwa der optischen Übergangsenergien besteht. Eine ausführliche Darstellung von Anwendungen von Halbleiter-Quantenpunkten, etwa als aktives Material in lichtemittierenden Dioden oder Lasern, erfolgt neben den in der Einleitung in Kapitel 1 angegebenen Quellen beispielsweise in [104, 105].

Durch die Einbettung der Quantenpunkte in einen Festkörper werden die Quantenpunkt-Ladungsträger Teil eines wechselwirkenden Vielteilchensystems, selbst wenn, wie es oft der Fall ist, nur wenige Ladungsträger eingeschlossen werden. Sie stehen sowohl in Wechselwirkung mit anderen Ladungsträ-

gern als auch mit den Gitterschwingungen (Phononen) des umgebenden Festkörpers. Wir beschränken uns in dieser Arbeit auf selbstorganisiert gewachsene Quantenpunkte aus InGaAs, welche in eine GaAs-Matrix eingebettet sind, wobei es sich um ein relativ gut zugängliches und verstandenes Materialsystem handelt. Das Wachstum erfolgt meist im Stranski-Krastanov-Modus [106]. Hierbei wird das Material mit geringer Bandlücke mittels Molekularstrahl-Epitaxie auf ein Substrat des Materials mit größerer Bandlücke aufgetragen. Durch die geringe Gitterfehlanpassung entstehen Verspannungen im aufgetragenen Material, die nach dem Wachstum einiger gleichmäßiger Lagen, der Benetzungsschicht, zur Bildung von homogen verteilten InGaAs-Inseln führen. Es entstehen näherungsweise linsenförmige Quantenpunkte verschiedener Größe. Diese werden wiederum mit dem Substrat-Material überwachsen, sodass sie komplett eingeschlossen sind. Diese Konfiguration ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt. Anschaulich führt die geringere Bandlücke des Materials der Benetzungsschicht und des Quantenpunktes darauf zunächst zu einem Einschluss der Ladungsträger in Wachstumsrichtung, analog zum einfachen Problem des quantenmechanischen Potentialtopfes. Weiterhin ist die Ausdehnung des Quantenpunktes in Wachstumsrichtung bei gleicher Höhe der Potentialbarriere größer als die der Benetzungsschicht, sodass ein zusätzliches Einschlusspotential in lateraler Richtung entsteht. Die genaue Form des Energiespektrums und der Wellenfunktionen wird im nächsten Abschnitt diskutiert. Wir nehmen hierbei an, dass zur Beschreibung der Ladungsträgerdynamik in den selbstorganisiert gewachsenen Quantenpunkten die Berücksichtigung des Kontinuums der Benetzungsschicht-Zustände ausreicht und die Zustände des Volumenmaterials außer Acht gelassen werden können. Auf Grundlage der Einteilchenwellenfunktionen werden dann die zur Beschreibung von Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-Wechselwirkung benötigten Matrixelemente berechnet.

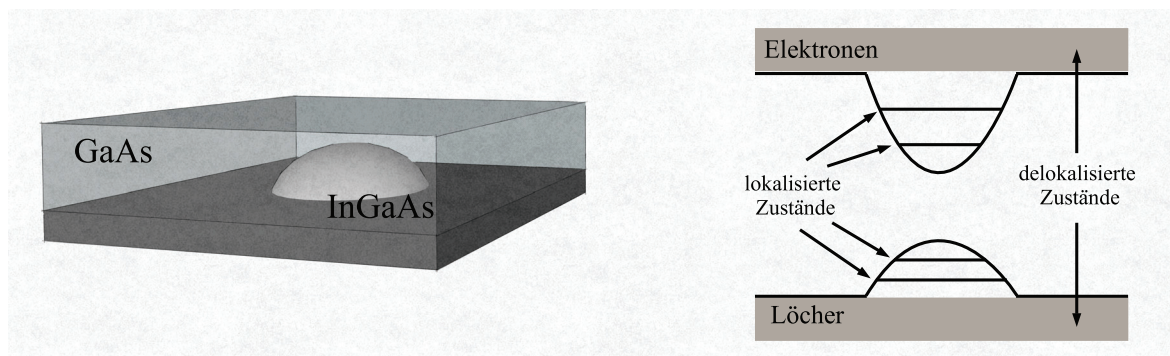


Abbildung 3.1: **Links:** Schematische Darstellung eines selbstorganisiert gewachsenen InGaAs-Quantenpunktes auf einer entsprechenden Benetzungsschicht, eingebettet in Volumenmaterial aus GaAs. **Rechts:** Energiespektrum des Quantenpunkt-Benetzungsschicht-Systems, siehe Erläuterungen in Abschnitt 3.1.1.

3.1.1 Einteilchenzustände

Ausgangspunkt der folgenden Überlegungen ist das Bloch-Theorem [102], gemäß dessen sich die Wellenfunktion eines Teilchens in einem gitterperiodischen Potential, etwa ein (quasi-)freies Elektron in einem idealen Festkörper, als Produkt einer ebenen Welle und einer gitterperiodischen Funktion, des Bloch-Faktors $u_{\mathbf{k}}^{\lambda}(\mathbf{r})$, schreiben lässt,

$$\Phi_{\mathbf{k}}^{\lambda}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}^{\lambda}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (3.1)$$

Die Zustände sind durch einen Bandindex λ und eine Wellenzahl \mathbf{k} bestimmt, der Spin wird hier nicht explizit mit angeschrieben. Da in (In)GaAs die optischen Eigenschaften im Wesentlichen durch die Bandstruktur in der Umgebung des Γ -Punktes bestimmt werden, können wir auch die Untersuchung der Ladungsträgerdynamik auf diesen Bereich beschränken. Dies erlaubt es uns, die Dispersion des Volumenmaterials in Effektivmassennäherung zu behandeln, die Elektronen also als quasi-freie Teilchen mit renormierter Masse zu betrachten. Eine weitere Näherung, die mit der Effektivmassennäherung

konsistent und insbesondere für die Beschreibung von Halbleiter-Nanostrukturen sehr nützlich ist, ist die sogenannte Einhüllenden-Näherung [107]. Deren wesentliche Annahme ist, dass in einer Nanostruktur die Wellenfunktion $\Phi(\mathbf{r})$ nach den Bloch-Faktoren an den Kanten von endlich vielen Bändern des jeweiligen Materials entwickelt werden kann,

$$\Phi(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda} f^{\lambda}(\mathbf{r}) u_{\mathbf{0}}^{\lambda}(\mathbf{r}). \quad (3.2)$$

Die Beschränkung auf endlich viele Bänder sowie die Verwendung der Bloch-Faktoren bei $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ ist gerechtfertigt, wenn hinreichend kleine \mathbf{k} betrachtet werden. Somit werden räumliche Variationen der Wellenfunktionen auf den Längenskalen der Nanostruktur und der Einheitszelle des Kristalls unterschieden. Es kann im Falle der Benetzungsschicht gefolgert werden [107], dass die Einhüllenden $f(\mathbf{r})$, die durch das Einschlusspotential der Nanostruktur bestimmt sind, in einen lateralen Anteil, beschrieben durch die zweidimensionale Koordinate $\boldsymbol{\rho}$, und einen Anteil in Wachstums-(z-)Richtung faktorisieren,

$$f(\boldsymbol{\rho}, z) = \varphi(\boldsymbol{\rho})\chi(z). \quad (3.3)$$

Die Wellenfunktionen in Wachstumsrichtung $\chi(z)$ werden als Eigenzustände des endlich tiefen Potentialtopfes mit der passenden Breite angesetzt. Um nun die Wellenfunktionen und das Spektrum des Quantenpunktes in den oben genannten Näherungen zu berechnen, nehmen wir an, dass das sogenannte Schwerlochband des GaAs-Volumenmaterials durch die vorliegende starke Verspannung energetisch hinreichend weit von den weiteren Lochbändern separiert ist [108]. Dann kann gemäß Wojs et.al. [109] für Elektronen und Löcher separat eine kontinuierliche Schrödingergleichung des Systems aufgestellt und gelöst werden, wobei man sich aufgrund des starken Einschlusses in Wachstumsrichtung in Gleichung (3.2) auf das niedrigste Subband der Benetzungsschicht beschränkt. Es folgt, dass auch die Wellenfunktionen des Quantenpunktes gemäß Gleichung (3.3) faktorisieren, wobei die Wellenfunktionen in Wachstumsrichtung näherungsweise ebenfalls als Lösungen eines Potentialtopfes angesetzt werden können. Weiterhin findet man, dass für einen flachen, zylindersymmetrischen Quantenpunkt das laterale Einschlusspotential in guter Näherung quadratisch ist, sodass die lateralen Eigenzustände und -energien denen eines zweidimensionalen harmonischen Oszillators entsprechen. Sie lassen sich dementsprechend nach Drehimpuls-Quantenzahlen m klassifizieren. Die niedrigsten Eigenzustände für einen Quantenpunkt am Ort \mathbf{R} lauten in Polarkoordinaten

$$\begin{aligned} \varphi_{m=0, \mathbf{R}}(\boldsymbol{\rho}) &= \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta^2 |\boldsymbol{\rho} - \mathbf{R}_{\parallel}|^2 / 2}, \\ \varphi_{m=\pm 1, \mathbf{R}}(\boldsymbol{\rho}) &= \varphi_{m=0, \mathbf{R}}(\boldsymbol{\rho}) \beta |\boldsymbol{\rho} - \mathbf{R}_{\parallel}| e^{\pm i\Phi}, \end{aligned} \quad (3.4)$$

wobei Φ der Winkel von $\boldsymbol{\rho} - \mathbf{R}_{\parallel}$ in der Benetzungsschicht ist. Die Eigenenergien sind gegeben durch

$$E_m = (|m| + 1) \frac{\hbar^2 \beta^2}{\mu} \quad (3.5)$$

mit der effektiven Masse μ und der inversen Oszillatorlänge β . In Analogie zur Atomphysik werden der Zustand mit $m = 0$ als s -Zustand und die Zustände mit $m = \pm 1$ als p -Zustände bezeichnet.

Wegen der Translationssymmetrie der Benetzungsschicht in lateraler Richtung sind die entsprechenden Eigenzustände durch ebene Wellen gegeben,

$$\varphi_{\mathbf{k}}^0(\boldsymbol{\rho}) = \frac{1}{\sqrt{A}} e^{i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\rho}}, \quad (3.6)$$

wobei \mathbf{k} von nun an zweidimensionale Wellenvektoren bezeichnet und A die Fläche der Benetzungsschicht darstellt. Die Dispersion des niedrigsten Subbandes der Schicht wird in Effektivmassennäherung behandelt. Es handelt sich bei den ebenen Wellen jedoch nicht um Basiszustände des Gesamtsystems aus Benetzungsschicht und Quantenpunkten, sodass sie mit einem OPW-(Orthogonalized Plane

Waves)-Verfahren auf die Quantenpunkt-Zustände (3.4) orthogonalisiert werden [110]. Es geht hierbei noch die Annahme ein, dass es sich bei dem betrachteten System um ein Ensemble aus identischen Quantenpunkten handelt, die im Mittel homogen auf der Benetzungsschicht verteilt sind, und dass die Quantenpunkte hinreichend weit voneinander entfernt sind, sodass kein Überlapp ihrer Wellenfunktionen existiert. Um den numerischen Aufwand zu reduzieren, werden wir in allen weiteren Rechnungen von identischen Einhüllenden für Elektronen und Löcher ausgehen. Außerdem werden wir annehmen, dass die Dispersion der Elektronen und Löcher der Benetzungsschicht in der Nähe des Γ -Punktes näherungsweise isotrop sind, dass es sich also bei ihren effektiven Massen um Skalare handelt. Die für numerische Rechnungen verwendeten Parameter sind in den jeweiligen Publikationen angegeben.

3.1.2 Coulomb-Matrixelemente

Unter Verwendung der Wellenfunktionen für Quantenpunkt und Benetzungsschicht in Einhüllenden-Näherung,

$$\Phi_{l,\sigma}^\lambda(\mathbf{r}) = \varphi_l^\lambda(\boldsymbol{\rho}) \chi_\sigma^\lambda(z) u^\lambda(\mathbf{r}), \quad (3.7)$$

können nun die Coulomb-Matrixelemente gemäß der Gleichungen (2.25) und (2.26) berechnet werden. In Gleichung (3.7) haben wir die Wellenfunktion entsprechend der Ausführungen in Kapitel 2 mit Band- und Zustandsindex versehen, wobei wir den Zustandsindex auf die Faktoren in lateraler (l) und Wachstumsrichtung (σ) aufteilen. Wir entwickeln zunächst die Coulomb-Wechselwirkung in eine Fourier-Reihe,

$$V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \sum_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} v_{\mathbf{q}} \quad \text{mit} \quad v_{\mathbf{q}} = \frac{e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty q^2 V}. \quad (3.8)$$

Die Hintergrundabschirmung berücksichtigen wir durch die Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstante ε_∞ , V ist das Volumen des gesamten Festkörpers. Zerlegt man die Wellenzahlen \mathbf{q} in einen lateralen Anteil \mathbf{q}_\parallel und einen Anteil in Wachstumsrichtung q_z , so lässt sich die q_z -Summation ausführen. Weiterhin kann man annehmen, dass die Einhüllenden der Wellenfunktionen auf einer Kristall-Einheitszelle nahezu konstant sind, sodass die Orthonormalität der Bloch-Faktoren ausgenutzt werden kann, was zu Auswahlregeln der Bandindizes führt. Die Matrixelemente lauten dann

$$V_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4}^{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4} = \frac{1}{A} \sum_{\mathbf{q}_\parallel} V_{\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \sigma_4}^{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4}(\mathbf{q}_\parallel) \langle \varphi_{l_1}^{\lambda_1} | e^{-i\mathbf{q}_\parallel \cdot \boldsymbol{\rho}} | \varphi_{l_4}^{\lambda_1} \rangle \langle \varphi_{l_2}^{\lambda_2} | e^{i\mathbf{q}_\parallel \cdot \boldsymbol{\rho}} | \varphi_{l_3}^{\lambda_2} \rangle \delta_{\lambda_1, \lambda_4} \delta_{\lambda_2, \lambda_3}, \quad (3.9)$$

wobei wir laterale Matrixelemente definiert haben als

$$V_{\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \sigma_4}^{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4}(\mathbf{q}_\parallel) = \frac{e^2}{2\varepsilon_0 \varepsilon_\infty q_\parallel} F_{\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \sigma_4}^{\lambda_1 \lambda_2}(\mathbf{q}_\parallel). \quad (3.10)$$

Diese enthalten Informationen über die Ausdehnung des Systems in Wachstumsrichtung durch die Formfaktoren

$$F_{\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \sigma_4}^{\lambda_1 \lambda_2}(\mathbf{q}_\parallel) = \int dz \int dz' (\chi_{\sigma_1}^{\lambda_1}(z))^* (\chi_{\sigma_2}^{\lambda_2}(z'))^* e^{-|\mathbf{q}_\parallel| |z-z'|} \chi_{\sigma_3}^{\lambda_2}(z') \chi_{\sigma_4}^{\lambda_1}(z). \quad (3.11)$$

Um die Wirkung der Plasmaabschirmung auf die Matrixelemente (3.9) zu beschreiben, nutzen wir aus, dass sich die abgeschirmten Matrixelemente näherungsweise auf dieselbe Form bringen lassen. Dies ist gerechtfertigt, sofern nur die Ladungsträger der Benetzungsschicht zur Plasmaabschirmung beitragen, während der Beitrag der Quantenpunkt-Ladungsträger vernachlässigt werden kann, also insbesondere im Grenzfall hoher Ladungsträgerdichte in der Benetzungsschicht und/oder geringer Quantenpunktdichte. Da die orthogonalisierten ebenen Wellen der Benetzungsschicht räumlich homogen sind, folgt

für die Polarisationsfunktion (2.41) eine laterale Translationsinvarianz, die sich auf die abgeschirmte Wechselwirkung überträgt, $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = W(\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}', z, z')$. Ausgehend von der Kadanoff-Baym-Gleichung des Plasmons (2.44) kann dann, wie in [110] im Detail erläutert, die Plasmaabschirmung der lateralen Coulomb-Matrixelemente in RPA-Näherung näherungsweise durch eine quasi-zweidimensionale longitudinale dielektrische Funktion beschrieben werden,

$$W_{\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \sigma_4}^{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_2 \lambda_1}(\mathbf{q}_{\parallel}) = \frac{V_{\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \sigma_4}^{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_2 \lambda_1}(\mathbf{q}_{\parallel})}{\varepsilon^{\lambda_1 \lambda_2}(\mathbf{q}_{\parallel}, \omega, t)}, \quad (3.12)$$

$$\varepsilon^{\lambda_1 \lambda_2}(\mathbf{q}_{\parallel}, \omega, t) = 1 - V_{WWW}^{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_2 \lambda_1}(\mathbf{q}_{\parallel}) \frac{1}{A} \sum_{\lambda' \mathbf{k}'} \frac{f_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\lambda'}(t) - f_{\mathbf{k}}^{\lambda'}(t)}{\hbar\omega + \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\lambda'} - \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\lambda'} + i\eta} |\langle \varphi_{\mathbf{k}} | e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \boldsymbol{\rho}} | \varphi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \rangle|^2,$$

vergleiche auch Gleichung (2.43). $\sigma = W$ bezeichnet hierbei Benetzungsschicht-Zustände. Alle für die Berechnung der Matrixelemente benötigten Überlapps von Quantenpunkt- und Benetzungsschicht-Zuständen mit ebenen Wellen $\langle \varphi_{i_1}^{\lambda_1} | e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \boldsymbol{\rho}} | \varphi_{i_2}^{\lambda_2} \rangle$ unter Verwendung der oben eingeführten Modellzustände sind in [111] angegeben.

3.1.3 Elektron-LO-Phonon-Matrixelemente

Ähnlich den Coulomb-Matrixelementen können aus den Einteilchenwellenfunktionen des Quantenpunkt-Benetzungsschicht-Modells Matrixelemente der Elektron-Phonon-Wechselwirkung berechnet werden, die in allgemeiner Form im Hamiltonoperator (2.34) eingeführt wurden. Hierzu sind jedoch weitere Modellannahmen notwendig. So betrachten wir in dieser Arbeit ausschließlich die Wechselwirkung der Ladungsträger mit optischen Phononen, welche den gegenphasigen Schwingungsmoden der unterschiedlichen Atome der Kristall-Basis entsprechen, da diese Moden in selbstorganisiert gewachsenen Halbleiter-Quantenpunkt-Systemen mit ihren energetisch relativ weit auseinander liegenden Schalen eine wesentlich effizientere Ladungsträgerstreuung ermöglichen als akustische Phononen. Zudem zeigt sich bei der Herleitung des Hamiltonoperators in harmonischer Näherung, dass die Ladungsträger nur an longitudinale Phononmoden koppeln, während die Kopplung an transversale Moden Prozesse höherer Ordnung erfordert und demnach vernachlässigt werden kann [103]. Wir beschränken uns also auf die Wechselwirkung mit longitudinal-optischen (LO-)Phononen. Wegen der vergleichsweise geringen Ausdehnung der Benetzungsschicht und der Quantenpunkte nehmen wir an, dass im Wesentlichen die Phononmoden des Volumenkristalls zur Wechselwirkung beitragen. Ihre thermische Besetzung ist dann durch die Temperatur des Volumenkristalls gegeben und wird durch die Nanostruktur praktisch nicht beeinflusst. Ebenso wenig findet eine nennenswerte Abschirmung der Matrixelemente durch angeregte Ladungsträger in der Nanostruktur statt. In Konsistenz mit den bereits diskutierten Effektive-Masse- und Einhüllenden-Näherungen kann darüber hinaus die Näherung großer Phonon-Wellenlängen gemacht werden, sodass die Phonon-Dispersion konstant ist, $\omega_{\mathbf{q}} = \omega_{LO}$. Die langwelligen Phononen des Volumenkristalls lösen die Nanostruktur nicht auf, sodass die Form der Phononmoden nicht modifiziert wird und sich die Phononen als dreidimensionale ebene Wellen im Kristall ausbreiten. Man erhält dann die Matrixelemente der Fröhlich-Kopplung [112]

$$g_{\nu_1 \nu_2}(\mathbf{q}) = \frac{M_{LO}}{|\mathbf{q}|} \langle \nu_1 | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | \nu_2 \rangle, \quad (3.13)$$

$$|M_{LO}|^2 = \frac{\hbar\omega_{LO}}{2V} \frac{e^2}{\varepsilon_0} \left(\frac{1}{\varepsilon_{\infty}} - \frac{1}{\varepsilon} \right),$$

wobei ε die statische Dielektrizitätskonstante bezeichnet. Bei der späteren Auswertung der effektiven Ladungsträgerwechselwirkung durch Phononen (2.36) unter der Annahme konstanter Phonon-Dispersion werden Summen über die Matrixelemente (3.13) in quadratischer Ordnung auftreten, die sich mit dem oben diskutierten Ansatz für die Einteilchenwellenfunktionen auf eine Form analog der Coulomb-Matrixelemente (3.9) bringen lassen,

$$\begin{aligned}
& D_{\alpha_1\alpha_2\alpha_1\alpha_2}^{\lambda\lambda\lambda,\gtrless}(t-t') \\
& = d^{\gtrless}(t-t') \sum_{\mathbf{q}} |g_{\alpha_1\alpha_2}^{\lambda\lambda}(\mathbf{q})|^2 \\
& = d^{\gtrless}(t-t') \frac{V}{A} \sum_{\mathbf{q}_{\parallel}} \frac{|M_{LO}|^2}{2q} F_{\sigma_1\sigma_2\sigma_1\sigma_2}^{\lambda\lambda}(\mathbf{q}_{\parallel}) \langle \varphi_{l_1}^{\lambda} | e^{-i\mathbf{q}_{\parallel}\cdot\rho} | \varphi_{l_2}^{\lambda} \rangle \langle \varphi_{l_2}^{\lambda} | e^{i\mathbf{q}_{\parallel}\cdot\rho} | \varphi_{l_1}^{\lambda} \rangle.
\end{aligned} \tag{3.14}$$

3.2 Quasiteilchen-Renormierungen

Ausgehend von den Kadanoff-Baym-Gleichungen (2.19), die zunächst in einer beliebigen Einteilchenbasis formuliert wurden, sollen an dieser Stelle die Bewegungsgleichungen des Quantenpunkt-Benetzungsschicht-Systems aufgestellt werden, welche in Publikation II bei der Berechnung der Ladungsträgerdynamik im Einteilchenbild Anwendung finden. Hierzu wird die Kopplung an ein externes elektrisches Feld und dementsprechend die Ausbildung von Interbandpolarisationen nicht berücksichtigt, da diese für die Untersuchungen in Publikation II nicht unmittelbar von Bedeutung sind. Wir erhalten also Bewegungsgleichungen für alle Einteilchenbesetzungsfunktionen f_{ν} , welche die Ladungsträgerdynamik beschreiben und in die neben den Besetzungsfunktionen selbst auch retardierte Green'sche Funktionen $G_{\nu}^r(\tau)$ im Gleichgewicht eingehen. Letztere beschreiben die spektralen Eigenschaften des Systems und sind durch eigene Bewegungsgleichungen gegeben. Diese finden später auch bei der Kombination des Konfigurationsbildes mit Quasiteilchen-Renormierungen Verwendung, siehe dazu Abschnitt 3.5 und Publikation II. Sowohl die spektralen als auch die kinetischen Eigenschaften des Systems hängen stark von der Wahl der Gesamt-Selbstenergie ab. Wir greifen hier auf sämtliche im vorigen Kapitel eingeführten Selbstenergien zurück. Das bedeutet, dass insbesondere Quasiteilchen-Eigenschaften der Quantenpunkt-Ladungsträger auftreten, welche durch die kombinierte Wirkung von Coulomb- und Elektron-Phonon-Wechselwirkung entstehen. Diese wurden ausführlich in [111] und [35] diskutiert und sind auch in Publikation II ein zentraler Punkt, weshalb wir uns hier auf die Formulierung der Gleichungen beschränken wollen. Die Besetzungsdynamik ist gegeben durch

$$\frac{\partial}{\partial t} f_{\nu}(t) = (1 - f_{\nu}(t)) S_{\nu}^{\text{in}}(t) - f_{\nu}(t) S_{\nu}^{\text{out}}(t) \tag{3.15}$$

mit den Ein- und Ausstreuraten

$$\begin{aligned}
S_{\nu}^{\text{in}}(t) &= \int_{t_0}^t dt' 2\text{Re} \left\{ G_{\nu}^r(t-t') \Sigma_{\nu}^<(t',t) \right\}, \\
S_{\nu}^{\text{out}}(t) &= \int_{t_0}^t dt' 2\text{Re} \left\{ \Sigma_{\nu}^>(t,t') G_{\nu}^a(t'-t) \right\},
\end{aligned} \tag{3.16}$$

die sich additiv aus Coulomb- und Elektron-LO-Phonon-Beiträgen zusammensetzen,

$$S_{\nu}^{\text{in/out}} = S_{\nu}^{\text{in/out}} \Big|_{\text{Coul}} + S_{\nu}^{\text{in/out}} \Big|_{\text{LO}}. \tag{3.17}$$

Die Abhängigkeit der Besetzungsfunktionen in Gleichung (3.15) von der aktuellen Zeit t reflektiert die Vernachlässigung von Gedächtniseffekten, die in Kapitel 2 aus der Verwendung des minimal retardierten GKBA folgte. Derselbe Ansatz wird auch in den Selbstenergien verwendet, sodass die Streuraten nur von Besetzungen zur aktuellen Zeit abhängen. Die Streuraten für Coulomb-Wechselwirkung $S_{\nu}^{\text{in/out}} \Big|_{\text{Coul}}$ und für Elektron-Phonon-Wechselwirkung $S_{\nu}^{\text{in/out}} \Big|_{\text{LO}}$ folgen dann jeweils aus der SBA-Selbstenergie (2.31) bzw. der Phonon-RPA-Selbstenergie (2.40),

$$\begin{aligned}
S_{\alpha_1, \lambda}^{\text{in}} \Big|_{\text{Coul}}(t) &= 2\hbar^2 \text{Re} \left\{ \sum_{\alpha_2 \alpha_3 \alpha_4} \sum_{\lambda'} \left(|W_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4}^{r, \lambda \lambda' \lambda' \lambda}(t)|^2 - \delta_{\lambda, \lambda'} W_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4}^{r, \lambda \lambda' \lambda' \lambda}(t) (W_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_4 \alpha_3}^{r, \lambda \lambda' \lambda' \lambda}(t))^* \right) \times \right. \\
&\quad \left. f_{\alpha_4}^\lambda(t) f_{\alpha_3}^{\lambda'}(t) (1 - f_{\alpha_2}^{\lambda'}(t)) \int_0^t dt' (G_{\alpha_4}^\lambda(t'))^* (G_{\alpha_3}^{\lambda'}(t'))^* G_{\alpha_2}^{\lambda'}(t') G_{\alpha_1}^\lambda(t') \right\}, \\
S_{\alpha_1, \lambda}^{\text{out}} \Big|_{\text{Coul}}(t) &= 2\hbar^2 \text{Re} \left\{ \sum_{\alpha_2 \alpha_3 \alpha_4} \sum_{\lambda'} \left(|W_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4}^{r, \lambda \lambda' \lambda' \lambda}(t)|^2 - \delta_{\lambda, \lambda'} W_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4}^{r, \lambda \lambda' \lambda' \lambda}(t) (W_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_4 \alpha_3}^{r, \lambda \lambda' \lambda' \lambda}(t))^* \right) \times \right. \\
&\quad \left. (1 - f_{\alpha_4}^\lambda(t)) (1 - f_{\alpha_3}^{\lambda'}(t)) f_{\alpha_2}^{\lambda'}(t) \int_0^t dt' G_{\alpha_4}^\lambda(t') G_{\alpha_3}^{\lambda'}(t') (G_{\alpha_2}^{\lambda'}(t'))^* (G_{\alpha_1}^\lambda(t'))^* \right\}, \\
S_{\alpha_1, \lambda}^{\text{in}} \Big|_{\text{LO}}(t) &= 2 \text{Re} \left\{ \sum_{\alpha_2} f_{\alpha_2}^\lambda(t) \int_0^t dt' D_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_1 \alpha_2}^{\lambda \lambda \lambda \lambda, <}(t - t') (G_{\alpha_2}^\lambda(t'))^* G_{\alpha_1}^\lambda(t') \right\}, \\
S_{\alpha_1, \lambda}^{\text{out}} \Big|_{\text{LO}}(t) &= 2 \text{Re} \left\{ \sum_{\alpha_2} (1 - f_{\alpha_2}^\lambda(t)) \int_0^t dt' D_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_1 \alpha_2}^{\lambda \lambda \lambda \lambda, >}(t - t') G_{\alpha_2}^\lambda(t') (G_{\alpha_1}^\lambda(t'))^* \right\},
\end{aligned} \tag{3.18}$$

wobei wir die Anfangszeit $t_0 = 0$ gesetzt haben. Es ist zu beachten, dass die Indizes α den Spin enthalten, sodass im Coulomb-RPA-Streuterm eine Summation über Zustände assistierender Ladungsträger beider Spinrichtungen erfolgt, während der Austausch- oder Vertex-Term sowohl spin- als auch band-diagonal ist. Die Bewegungsgleichung der retardierten Green'schen Funktionen lautet

$$\begin{aligned}
\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \tilde{\varepsilon}_\alpha^\lambda \right] G_\alpha^{r, \lambda}(t) &= \delta(t) + \int_0^t dt' \left[\Sigma_\alpha^{r, \text{SBA}, \lambda}(t - t') + \Sigma_\alpha^{r, \text{P-RPA}, \lambda}(t - t') \right] G_\alpha^{r, \lambda}(t'), \\
\tilde{\varepsilon}_\alpha^\lambda &= \varepsilon_\alpha^\lambda + \Sigma_\alpha^{\text{HF}, \lambda} + \Sigma_\alpha^{\text{PH}, \lambda}.
\end{aligned} \tag{3.19}$$

Sie wird für alle Quantenpunkt- und Benetzungsschicht-Zustände unter Vorgabe geeigneter Besetzungsfunktionen in den retardierten Selbstenergien in der Zeit integriert, so dass die resultierenden Green'schen Funktionen in die Streuraten (3.18) eingesetzt werden können. Mit diesen, im Allgemeinen zeitabhängigen, Streuraten ist dann die Ladungsträgerdynamik mittels Gleichung (3.15) zu berechnen. Zur Lösung der spektralen Bewegungsgleichungen sollen hier noch einige Anmerkungen gemacht werden, die die konkrete Auswertung der retardierten Selbstenergien betreffen. Die Hartree-Fock-Selbstenergie (2.29) lautet im Elektron-Loch-Bild und unter Vernachlässigung von Interbandpolarisationen

$$\Sigma_{\alpha_1}^{\text{HF}, \lambda} = \sum_{\alpha_2} \left[f_{\alpha_2}^\lambda V_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_2 \alpha_1}^{\lambda \lambda \lambda \lambda} - f_{\alpha_2}^{\lambda'} V_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_2 \alpha_1}^{\lambda \lambda' \lambda' \lambda} - f_{\alpha_2}^{\lambda'} V_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_1 \alpha_2}^{\lambda \lambda \lambda \lambda} \right], \quad \lambda \neq \lambda'. \tag{3.20}$$

Es muss nun zwischen Quantenpunkt- und Benetzungsschicht-Zuständen unterschieden werden. Aufgrund der homogenen Verteilung der Quantenpunkte auf der Benetzungsschicht sowie globaler Ladungsneutralität heben sich sämtliche Hartree-artige Renormierungen der Benetzungsschicht-Zustände gegenseitig auf, während Quantenpunkt-Zustände nur noch durch Ladungsträger im selben Quantenpunkt Hartree-Renormierungen erfahren [113]. Dennoch führen die lokalen Ladungsinhomogenitäten in den Quantenpunkten zur Umverteilung von Ladungsträgern in der Benetzungsschicht, deren Rückwirkung auf die Quantenpunkt-Ladungsträger sich als Abschirmung im Sinne von Gleichung (3.12) auffassen lässt. Dieser Effekt kann also direkt durch Verwendung abgeschirmter Hartree-artiger Matrixelemente berücksichtigt werden [113]. Analog dazu nehmen wir an, dass auch die Austausch-Wechselwirkung zwischen Quantenpunkt-Ladungsträgern im Sinne einer SX-Selbstenergie abgeschirmt werden muss. Damit ergibt sich jeweils für Quantenpunkt-(QD-) und Benetzungsschicht-Zustände

$$\begin{aligned}
\Sigma_{\mathbf{k}}^{\text{HF}, \lambda} &= - \sum_{\mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}'}^\lambda V_{\mathbf{k} \mathbf{k}' \mathbf{k} \mathbf{k}'}^{\lambda \lambda \lambda \lambda}, \\
\Sigma_{\alpha \in \text{QD}}^{\text{HF}, \lambda} &= \sum_{\beta \in \text{QD}} \left(f_\beta^\lambda W_{\alpha \beta \beta \alpha}^{\lambda \lambda \lambda \lambda} - f_\beta^{\lambda'} W_{\alpha \beta \beta \alpha}^{\lambda \lambda' \lambda' \lambda} - \delta_{\lambda, \lambda'} f_\beta^\lambda W_{\alpha \beta \alpha \beta}^{\lambda \lambda \lambda \lambda} \right) - \sum_{\mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}'}^\lambda V_{\alpha \mathbf{k}' \alpha \mathbf{k}'}^{\lambda \lambda \lambda \lambda}, \quad \lambda \neq \lambda'.
\end{aligned} \tag{3.21}$$

Die Quantenpunkt-Indizes enthalten nach wie vor einen Spinindex. Bei der Berechnung der Austausch-Wechselwirkung zwischen Benetzungsschicht-Zuständen ist zu beachten, dass aufgrund der Homogenität des Systems die Coulomb-Matrixelemente eine Singularität für $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$ aufweisen, die geeignet gehoben werden muss. Die hier verwendete Prozedur wird in [114] diskutiert. Aufgrund der isotropen Dispersion und Besetzungsverteilung der Benetzungsschicht sowie der Rotationssymmetrie der Quantenpunkt-Zustände lassen sich die Summen über Wellenvektoren \mathbf{k} optimal in Polarkoordinaten auswerten und die Benetzungsschicht-Zustände allein nach dem Betrag der Wellenvektoren klassifizieren, was die Anzahl der Einteilchenzustände drastisch reduziert.

Als zweiter instantaner Selbstenergie-Beitrag wird die Hartree-artige Elektron-Phonon-Wechselwirkung (2.38) betrachtet. Zunächst kann man sich analog der Coulomb-Hartree-Wechselwirkung davon überzeugen, dass sich, abgesehen von der Wechselwirkung zwischen Quantenpunkt-Zuständen, alle Terme gegenseitig aufheben. Unter der Annahme konstanter Besetzungsfunktionen sowie einer infinitesimalen Dämpfung des freien Phonon-Propagators kann das Zeitintegral in (2.38) ausgeführt werden. Geht man weiterhin von gleichen Einhüllenden-Funktionen für Elektronen und Löcher aus, so lautet die Selbstenergie

$$\Sigma_{\alpha \in \text{QD}}^{\text{PH},\lambda} = \frac{2}{\hbar\omega_{LO}} \sum_{\beta \in \text{QD}} \sum_{\mathbf{q}} g_{\alpha\beta}^{\lambda\lambda}(\mathbf{q}) (g_{\beta\beta}^{\lambda\lambda}(\mathbf{q}))^* (f_{\beta}^{\lambda} - f_{\beta}^{\lambda'}), \quad \lambda \neq \lambda'. \quad (3.22)$$

Die Elektron-Phonon-Matrixelemente lassen sich analog zu Gleichung (3.14) auswerten.

Die nicht-instantanen Beiträge zur retardierten Selbstenergie setzen sich aus den Propagatoren Σ^{\geq} zusammen und ähneln daher formal den jeweiligen Ein- und Ausstreuraten (3.18). Die SBA-Selbstenergie lautet für einen beliebigen Zustand

$$\begin{aligned} \Sigma_{\alpha_1}^{r,\text{SBA},\lambda}(t-t') &= \hbar^2 \sum_{\alpha_2\alpha_3\alpha_4} \sum_{\lambda'} \left(|W_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4}^{r,\lambda\lambda'\lambda} |^2 - \delta_{\lambda,\lambda'} W_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4}^{r,\lambda\lambda'\lambda} (W_{\alpha_1\alpha_2\alpha_4\alpha_3}^{r,\lambda\lambda'\lambda})^* \right) \times \\ &\quad \left[f_{\alpha_4}^{\lambda} f_{\alpha_3}^{\lambda'} (1 - f_{\alpha_2}^{\lambda'}) + (1 - f_{\alpha_4}^{\lambda}) (1 - f_{\alpha_3}^{\lambda'}) f_{\alpha_2}^{\lambda'} G_{\alpha_4}^{\lambda}(t-t') G_{\alpha_3}^{\lambda'}(t-t') (G_{\alpha_2}^{\lambda'}(t-t'))^* \right]. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Hierbei schließen wir Terme der Selbstenergie aus, die vier Quantenpunkt-Zustände miteinander verbinden, da diese auch in einem völlig isolierten Quantenpunkt dissipative Streuprozesse von Ladungsträgern ermöglichen würden und somit physikalisch fragwürdig sind. Wir berücksichtigen zudem im Folgenden keine Beiträge zur Renormierung der Benetzungsschicht-Zustände durch Ladungsträger in den Quantenpunkten, um eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit dem Konfigurationsbild zu erreichen, siehe auch die Diskussion in Kapitel 3.5. Die Renormierungen durch Coulomb-Wechselwirkung jenseits der Hartree-Fock-Beiträge innerhalb der Benetzungsschicht stellen wir zur numerischen Vereinfachung in einer Pol-Näherung dar. In dieser wird angenommen, dass sich das wechselwirkende System durch Quasiteilchen mit retardierten Green'schen Funktionen beschreiben lässt, die genau einen Pol in der komplexen Frequenzebene besitzen, der gegenüber der Energie freier Teilchen verschoben ist. Die Verschiebung auf der reellen Achse entspricht hierbei einer Verschiebung der Einteilchenenergie, die Verschiebung auf der imaginären Achse hingegen einer endlichen Lebensdauer des Quasiteilchens. Dieser Ansatz geht auf die Landau'sche Theorie der Fermi-Flüssigkeit [103] zurück und ist in der Regel für Systeme mit einer kontinuierlichen Zustandsdichte und Coulomb-artig wechselwirkenden Ladungsträgern gerechtfertigt. Die Spektralfunktionen der Quasiteilchen sind dann gemäß Gleichung (2.15) durch einen Lorentz-förmig verbreiterten und energetisch verschobenen Peak gegeben, wobei die Verbreiterung umgekehrt proportional zur Quasiteilchen-Lebensdauer ist,

$$\hat{G}_{\mathbf{k}}^{\lambda}(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{\mathbf{k}}^{\lambda}}{(\hbar\omega - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^{\lambda} - \Delta_{\mathbf{k}}^{\lambda})^2 + (\Gamma_{\mathbf{k}}^{\lambda})^2}. \quad (3.24)$$

Die Renormierungen in Hartree-Fock-Näherung sollen bereits in den Energien $\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^{\lambda}$ enthalten sein. Die Energieverschiebungen $\Delta_{\mathbf{k}}^{\lambda}$ und die Quasiteilchen-Verbreiterungen $\Gamma_{\mathbf{k}}^{\lambda}$ werden bestimmt, indem die spektralen Gleichungen der Benetzungsschicht-Zustände ohne Kopplung an die Quantenpunkte unter Verwendung der SBA-Selbstenergie gelöst und die resultierenden Spektralfunktionen für gegebene Temperaturen und Ladungsträgerdichten an die Form (3.24) angepasst werden. Die SBA-Selbstenergie

wird dann in den spektralen Gleichungen des Gesamtsystems durch einen phänomenologischen Term ersetzt,

$$\left. \frac{\partial}{\partial t} G_{\mathbf{k}}^{r,\lambda} \right|_{\text{SBA}} = -\frac{1}{\hbar} (\Gamma_{\mathbf{k}}^{\lambda} + i\Delta_{\mathbf{k}}^{\lambda}) G_{\mathbf{k}}^{r,\lambda}. \quad (3.25)$$

Somit ist für jede Temperatur und Ladungsträgerdichte das spektrale Problem der Benetzungsschicht nur einmal zu lösen, unabhängig von den Eigenschaften der Quantenpunkte, die an die Benetzungsschicht koppeln. In Abbildung 3.2 sind beispielhaft Energieverschiebungen und Verbreiterungen für ausgewählte Parameter dargestellt. Man erkennt die leichte Energieabsenkung durch Coulomb-

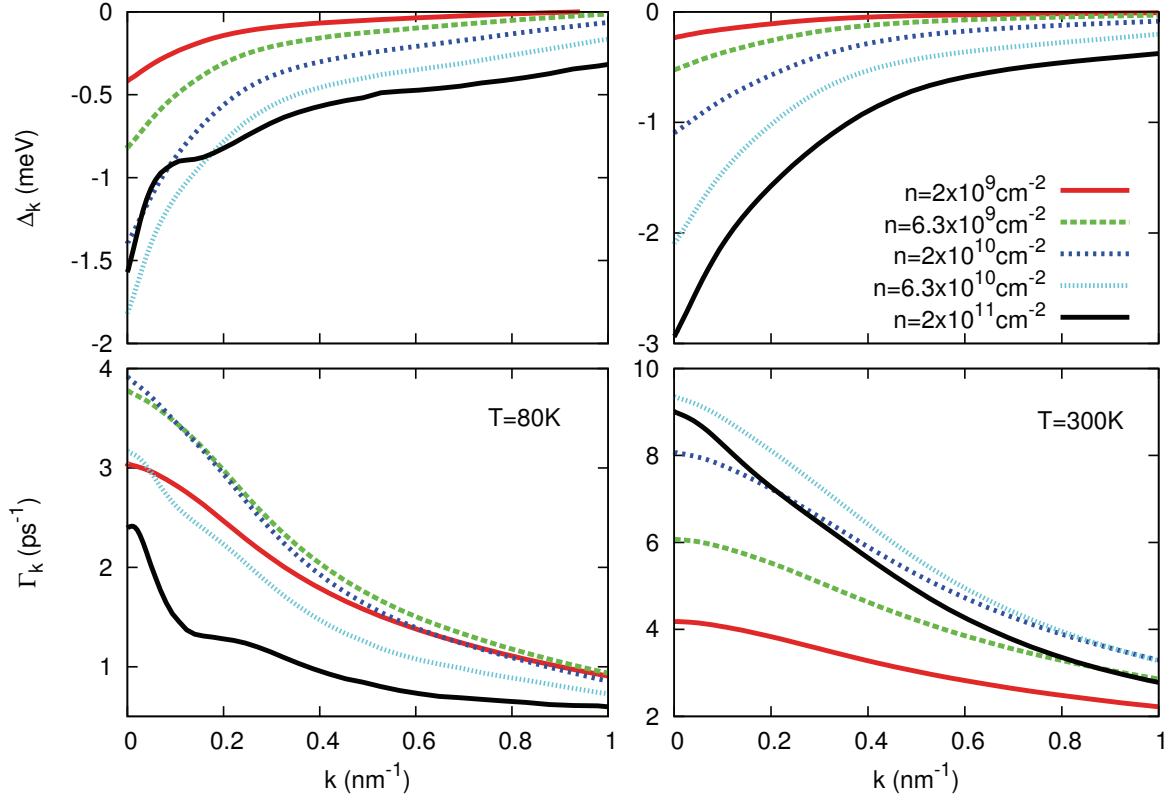


Abbildung 3.2: Quasiteilchen-Verbreiterungen Γ_k^λ und Energieverschiebungen Δ_k^λ im Leitungsband einer InGaAs-Benetzungsschicht im thermischen Gleichgewicht über dem Betrag k der Wellenzahl für verschiedene Temperaturen T und Ladungsträgerdichten n . Die verwendeten Materialparameter entsprechen jenen in Publikation II.

Korrelationen sowie die starke Abhängigkeit aller Renormierungen von der Wellenzahl. Mit steigender Temperatur nehmen die Quasiteilchen-Verbreiterungen zu, während das Verhalten in Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte nichtmonoton ist. Ab einer bestimmten Dichte nimmt, je nach Temperatur, die Verbreiterung wieder ab, da effiziente Plasmaabschirmung die Coulomb-Wechselwirkung in einem stärkeren Maße abschwächt als dass die Ladungsträgerbesetzungen, gegeben durch Fermi-Funktionen, zunehmen. Die Qualität der Pol-Näherung in einer InGaAs-Benetzungsschicht wird für $T = 300\text{ K}$ in [111] diskutiert. Dort wird ersichtlich, dass mit abnehmender Ladungsträgerdichte die Abweichung der retardierten Green'schen Funktionen von einem exponentiellen zeitlichen Verhalten wie in Gleichung (3.25) größer wird, sodass insbesondere die Ausläufer der Spektralfunktionen durch Lorentz-Funktionen überschätzt werden. Eine vergleichbare Tendenz finden wir auch für tiefere Temperaturen mit abnehmender Quasiteilchen-Verbreiterung. Dennoch ist die Pol-Näherung sehr gut dazu geeignet, das Verhalten von Quasiteilchen-Lebensdauern und Korrelationsverschiebungen in Abhängigkeit von Temperatur und Ladungsträgerdichte qualitativ wiederzugeben und somit deren Einfluss

auf die Ladungsträgerstreuraten zu modellieren.

Die LO-Phonon-RPA-Selbstenergie wird für alle Zustände voll ausgewertet, wobei auch hier der Einfluss der Quantenpunkt-Ladungsträger auf die Benetzungsschicht vernachlässigt wird,

$$\Sigma_{\alpha_1}^{r,\text{P-RPA},\lambda}(t-t') = \sum_{\alpha_2} \left(f_{\alpha_2}^\lambda D_{\alpha_1\alpha_2\alpha_1\alpha_2}^{\lambda\lambda\lambda\lambda,<}(t-t') + (1-f_{\alpha_2}^\lambda) D_{\alpha_1\alpha_2\alpha_1\alpha_2}^{\lambda\lambda\lambda\lambda,>}(t-t') \right) G_{\alpha_2}^\lambda(t-t'). \quad (3.26)$$

Wir berücksichtigen über die bisherige Darstellung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung hinaus die endliche Lebensdauer der LO-Phononen, die durch Streuprozesse der Phononen untereinander verursacht wird, durch einen phänomenologischen Dämpfungsterm im freien Phonon-Propagator,

$$i\hbar d^{\geq}(t-t') = \left[(1+N_{LO})e^{\mp i\omega_{LO}(t-t')} + N_{LO}e^{\pm i\omega_{LO}(t-t')} \right] e^{-\Gamma_{LO}(t-t')}. \quad (3.27)$$

Die entsprechenden Lebensdauern Γ_{LO}^{-1} der Phononen entnehmen wir temperaturabhängig den experimentellen Befunden in [115].

3.3 Boltzmann-Gleichung

In den Publikationen I und II wird jeweils auf die Beschreibung der Ladungsträgerdynamik durch eine Boltzmann-Gleichung zurückgegriffen, um den Einfluss von Korrelationen zu untersuchen, die in der Konfigurationsbeschreibung der Dynamik bzw. in den Quasiteilchen-Renormierungen enthalten sind. Die Boltzmann-Gleichung liefert eine störungstheoretische Behandlung der Dynamik und kann aus den Bewegungsgleichungen der Besetzungsfunktionen f_ν (3.15) mit den Streuraten (3.16) gefolgert werden, indem man retardierte Green'schen Funktionen G_ν^r freier Teilchen, also im Wesentlichen Exponentialfunktionen mit freien Energien, in die Streuraten einsetzt. Die Zeitintegrale, mit der unteren Grenze nach $t' = -\infty$ verschoben, lassen sich dann analytisch ausführen und ergeben Dirac-Delta-Funktionen, welche energieerhaltende Streuprozesse zwischen energetisch scharf definierten Einteilchenzuständen beschreiben. Für Ladungsträger-Coulomb-Wechselwirkung und Elektron-LO-Phonon-Wechselwirkung ergeben sich dann die folgenden Streuraten:

$$\begin{aligned} S_{\alpha_1,\lambda}^{\text{in}} \Big|_{\text{Coul}}(t) &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\alpha_2\alpha_3\alpha_4} \sum_{\lambda'} \left(|W_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4}^{r,\lambda\lambda'\lambda'\lambda}(t)|^2 - \delta_{\lambda,\lambda'} W_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4}^{r,\lambda\lambda'\lambda'\lambda}(t) (W_{\alpha_1\alpha_2\alpha_4\alpha_3}^{r,\lambda\lambda'\lambda'\lambda}(t))^* \right) \times \\ &\quad f_{\alpha_4}^\lambda(t) f_{\alpha_3}^{\lambda'}(t) (1-f_{\alpha_2}^{\lambda'}(t)) \delta(\varepsilon_{\alpha_1}^\lambda + \varepsilon_{\alpha_2}^{\lambda'} - \varepsilon_{\alpha_3}^{\lambda'} - \varepsilon_{\alpha_4}^\lambda), \\ S_{\alpha_1,\lambda}^{\text{out}} \Big|_{\text{Coul}}(t) &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\alpha_2\alpha_3\alpha_4} \sum_{\lambda'} \left(|W_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4}^{r,\lambda\lambda'\lambda'\lambda}(t)|^2 - \delta_{\lambda,\lambda'} W_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4}^{r,\lambda\lambda'\lambda'\lambda}(t) (W_{\alpha_1\alpha_2\alpha_4\alpha_3}^{r,\lambda\lambda'\lambda'\lambda}(t))^* \right) \times \\ &\quad (1-f_{\alpha_4}^\lambda(t)) (1-f_{\alpha_3}^{\lambda'}(t)) f_{\alpha_2}^{\lambda'}(t) \delta(\varepsilon_{\alpha_1}^\lambda + \varepsilon_{\alpha_2}^{\lambda'} - \varepsilon_{\alpha_3}^{\lambda'} - \varepsilon_{\alpha_4}^\lambda), \\ S_{\alpha_1,\lambda}^{\text{in}} \Big|_{\text{LO}}(t) &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\alpha_2,\mathbf{q}} |g_{\alpha_1\alpha_2}^{\lambda\lambda}(\mathbf{q})|^2 f_{\alpha_2}^\lambda(t) \left[(1+N_{LO}) \delta(\varepsilon_{\alpha_2}^\lambda - \varepsilon_{\alpha_1}^\lambda - \hbar\omega_{LO}) \right. \\ &\quad \left. + N_{LO} \delta(\varepsilon_{\alpha_2}^\lambda - \varepsilon_{\alpha_1}^\lambda + \hbar\omega_{LO}) \right], \\ S_{\alpha_1,\lambda}^{\text{out}} \Big|_{\text{LO}}(t) &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\alpha_2,\mathbf{q}} |g_{\alpha_1\alpha_2}^{\lambda\lambda}(\mathbf{q})|^2 (1-f_{\alpha_2}^\lambda(t)) \left[(1+N_{LO}) \delta(\varepsilon_{\alpha_2}^\lambda - \varepsilon_{\alpha_1}^\lambda + \hbar\omega_{LO}) \right. \\ &\quad \left. + N_{LO} \delta(\varepsilon_{\alpha_2}^\lambda - \varepsilon_{\alpha_1}^\lambda - \hbar\omega_{LO}) \right]. \end{aligned} \quad (3.28)$$

3.4 Offene Quantensysteme

An dieser Stelle soll eine Methode zur Beschreibung von Halbleiter-Nanostrukturen als wechselwirkende Vielteilchensysteme vorgestellt werden, die sich vom Ansatz her von der in Kapitel 2 eingeführten Formulierung mittels Green'scher Funktionen unterscheidet. Dennoch ergeben sich formal Parallelen,

die wir an späterer Stelle explizit ausnutzen werden, siehe Kapitel 3.5. Die Methode der Einteilchen-Green'schen Funktionen basiert darauf, bei der Berechnung von Einteilchenerwartungswerten alle überflüssigen Freiheitsgrade der Dichtematrix des Vielteilchensystems abzuspüren, so dass das System letztlich durch eine reduzierte Einteilchendichtematrix beschrieben werden kann. Die Vielteilchenwechselwirkung wird in diesem Bild durch die Einführung geeigneter zweizeitiger Erwartungswerte und Lösung derer Bewegungsgleichungen, nämlich der Kadanoff-Baym-Gleichungen, behandelbar. Allerdings sind auf diese Art im Allgemeinen keine Vielteilchenerwartungswerte wie etwa exzitonische Besetzungen zugänglich, und auch die Berechnung der Einteilchenbesetzungsdynamik erfolgt im Sinne einer Molekularfeldnäherung unter Rückgriff ausschließlich auf die Einteilchendichtematrix. Wie ausführlich in Publikation I diskutiert wird, ist dies eine angemessene Methode zur Beschreibung von Systemen mit vielen Freiheitsgraden, jedoch nicht unbedingt von Systemen, die wenige Ladungsträger enthalten, wie etwa Halbleiter-Quantenpunkte. Die grundlegende Idee der Theorie offener Quantensysteme ist es, das System von Interesse, in unserem Fall das Quantenpunkt-Ensemble, und seine Umgebung, hier das umgebende Halbleitermaterial, auf unterschiedlichem theoretischen Niveau zu beschreiben. Es wird also eine künstliche Trennung zwischen System und Umgebung vorgenommen. Dies wird erreicht, indem die Freiheitsgrade der Umgebung in der Dichtematrix abgespürt werden, so dass eine reduzierte Dichtematrix des Systems übrigbleibt, deren Dynamik über eine Von-Neumann-Gleichung beschrieben werden kann. Es handelt sich hierbei nicht um eine Einteilchen-, sondern um eine Vielteilchendichtematrix, die in einer Basis von Vielteilchenkonfigurationen (Slater-Determinanten) darstellbar ist und sämtliche Korrelationen zwischen den Ladungsträgern innerhalb des Systems enthält. Insbesondere gibt sie also Auskunft über die Besetzung beliebiger Multi-Exziton-Zustände, was etwa für die Beschreibung quantenoptischer Experimente an Quantenpunkten von großer Bedeutung ist. Die Umgebung wird in diesem Bild als Reservoir mit vielen Freiheitsgraden betrachtet, das Energie und Ladungsträger für dissipative Prozesse bereitstellt. Da in beiden Publikationen ausführlich auf dieses Thema eingegangen wird, beschränken wir uns in diesem Abschnitt darauf, die fundamentale Gleichung zur Beschreibung der Systemdynamik, die Von-Neumann-Lindblad-Gleichung, in Born-Markov-Näherung herzuleiten. Im folgenden Abschnitt werden wir dann einen Ansatz diskutieren, der die Kombination des Konzeptes offener Quantensysteme mit dem der Beschreibung von Quasiteilchen-Renormierungen mittels Green'scher Funktionen ermöglicht.

3.4.1 Von-Neumann-Lindblad-Gleichung

Wir halten uns im Wesentlichen an die Ausführungen von Carmichael [116]. Ausgangspunkt ist die Von-Neumann-Gleichung der Dichtematrix $\chi(t)$ des Gesamtsystems aus System S und Reservoir R ,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi(t) = [H, \chi(t)], \quad (3.29)$$

wobei sich der Hamiltonoperator H zerlegen lässt in Hamiltonoperatoren des Systems, des Reservoirs und der System-Reservoir-Wechselwirkung,

$$H = H_S + H_R + H_{SR}. \quad (3.30)$$

Wir setzen die System-Reservoir-Wechselwirkung in der Form

$$H_{SR} = \sum_i s_i \Gamma_i \quad (3.31)$$

mit Systemoperatoren s_i und Reservoiroperatoren Γ_i an, wobei über eine zunächst unbestimmte Menge von Indizes i summiert wird. Wie man sich leicht überzeugt, können alle relevanten Wechselwirkungen auf diese Form gebracht werden. Überführt man die Von-Neumann-Gleichung ins Wechselwirkungsbild bezüglich des Hamiltonoperators H_{SR} und integriert sie formal nach der Zeit, so erhält man

$$\tilde{\chi}(t) = \chi(0) + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t [\tilde{H}_{SR}(t'), \tilde{\chi}(t')] dt'. \quad (3.32)$$

Die Anfangsbedingung ergibt sich aus der Annahme, dass System und Reservoir zu Beginn der Zeitentwicklung unkorreliert sind, also die Gesamtdichtematrix χ in Systemanteil ρ und Reservoiranteil ρ_R faktorisiert,

$$\tilde{\chi}(0) = \chi(0) = \rho(0)\rho_R(0). \quad (3.33)$$

Wir setzen dies in Gleichung (3.29) ein und nehmen eine schwache System-Reservoir-Wechselwirkung an, sodass die Gesamtdichtematrix zu allen Zeiten in System- und Reservoirdichtematrix faktorisiert. Es werden dann alle Terme vernachlässigt, die von höherer als zweiter Ordnung in der Wechselwirkung sind, was einer Born-Näherung entspricht,

$$\frac{\partial}{\partial t}\tilde{\chi}(t) = \frac{1}{i\hbar} \left[\tilde{H}_{SR}(t), \rho(0)\rho_R(0) \right] - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t \left[\tilde{H}_{SR}(t), \left[\tilde{H}_{SR}(t'), \tilde{\rho}(t')\tilde{\rho}_R(t') \right] \right] dt'. \quad (3.34)$$

Durch Bilden der Spur über die Reservoirzustände erhält man hieraus eine Gleichung für die reduzierte Dichtematrix des Systems,

$$\frac{\partial}{\partial t}\tilde{\rho}(t) = \frac{1}{i\hbar} Tr_R \left\{ \left[\tilde{H}_{SR}(t), \rho(0)\rho_R(0) \right] \right\} - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t Tr_R \left\{ \left[\tilde{H}_{SR}(t), \left[\tilde{H}_{SR}(t'), \tilde{\rho}(t')\tilde{\rho}_R(t') \right] \right] \right\} dt'. \quad (3.35)$$

Man kann sich davon überzeugen, dass der lineare Term in Gleichung (3.35) im Falle eines bosonischen Reservoirs im thermischen Gleichgewicht verschwindet [116], während er für ein fermionisches Reservoir zu Hartree-Fock-Renormierungen der Systemenergien führt, die im Weiteren in den Hamiltonoperator des Systems einbezogen werden [117]. Bei der Auswertung des Doppelkommutators in Gleichung (3.35) treten sogenannte Reservoir-Korrelationsfunktionen auf:

$$\left\langle \tilde{\Gamma}_i(t)\tilde{\Gamma}_j(t') \right\rangle_R = Tr_R \left\{ \tilde{\rho}_R(t')\tilde{\Gamma}_i(t)\tilde{\Gamma}_j(t') \right\}. \quad (3.36)$$

Unter der Annahme, dass diese wegen der großen Anzahl an Reservoir-Freiheitsgraden relativ zur Systemdynamik zeitlich schnell abklingen, kann in einer Markov-Näherung die Systemdichtematrix unter dem Zeitintegral durch die aktuelle Dichtematrix ersetzt werden. Die Systemoperatoren s_i beschreiben Übergänge zwischen Eigenzuständen des System-Hamiltonoperators H_S mit Übergangsfrequenzen ω_i , besitzen also im Wechselwirkungsbild eine triviale Zeitentwicklung. Fasst man die Terme unter den vorher genannten Voraussetzungen geeignet zusammen, so lässt sich die Bewegungsgleichung der reduzierten Dichtematrix im Schrödinger-Bild auf eine einfache Form bringen, die als Von-Neumann-Lindblad-Gleichung bezeichnet wird:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho = -\frac{i}{\hbar} [H_S, \rho] + \sum_{i,j} \frac{\gamma_{ij}(t)}{2} [2s_i\rho s_j - s_j s_i \rho - \rho s_j s_i]. \quad (3.37)$$

Es lässt sich zeigen [118], dass, sofern die Koeffizienten γ_{ij} eine positiv definite Matrix bilden, dies die allgemeinste Form einer Bewegungsgleichung für die reduzierte Dichtematrix eines offenen Quantensystems mit Dissipation darstellt, die die positive Definitheit der Dichtematrix sowie deren Spur erhält. Während also die operatorielle Form der Gleichung bereits aus allgemeinen Überlegungen folgt, dient die oben skizzierte mikroskopische Herleitung der Gleichung in Born-Markov-Näherung vor allem dazu, einen spezifischen Ausdruck für die Koeffizienten γ_{ij} zu erhalten. Wie in den Publikationen erläutert, beschränken wir uns bei der System-Reservoir-Wechselwirkung auf "diagonale" Koeffizienten $\gamma_{ii} = \gamma_i$ mit

$$\gamma_i(t) = \frac{2}{\hbar^2} \text{Re} \left\{ \int_0^t dt' e^{-i\omega_i(t-t')} \left\langle \tilde{\Gamma}_i^\dagger(t)\tilde{\Gamma}_i(t') \right\rangle_R \right\}. \quad (3.38)$$

Diese stellen Raten dar, mit denen durch die dissipative System-Reservoir-Kopplung vermittelte Streuprozesse zwischen Eigenzuständen des Systems stattfinden, die dissipativen Terme werden Lindblad-Terme genannt. Im Gegensatz dazu beschreibt der Kommutatorterm in der Von-Neumann-Lindblad-Gleichung die kohärente Zeitentwicklung des Systems. Wir diskutieren die verschiedenen Streuprozesse, die sich aus der System-Reservoir-Kopplung mittels Elektron-Elektron und Elektron-Phonon-Wechselwirkung ergeben, ausführlich in den Publikationen und spezifizieren dort auch den Hamiltonoperator des Quantenpunkt-Systems. Auf beide Punkte werden wir jedoch auch im nächsten Abschnitt kurz eingehen, um unseren Ansatz zur Kombination des Konfigurationsbildes mit Quasiteilchen-Renormierungen zu rechtfertigen. Zusätzlich zu den Streuprozessen liefern die zu (3.38) analogen Imaginärteile Verschiebungen der Eigenenergien des Systems, was sich als Renormierung des System-Hamiltonoperators auffassen lässt und an der Struktur von Gleichung (3.37) nichts ändert. Für unsere Untersuchungen spielen diese sogenannten Lamb-Shifts jedoch keine Rolle.

3.5 Kombination von Konfigurationsbild und Quasiteilchen-Renormierungen

Ein ausführlicher Vergleich der Beschreibung der Ladungsträgerdynamik in Quantenpunkten im Einteilchenbild und im Konfigurationsbild erfolgt in den Publikationen. In Publikation I werden beide Ansätze störungstheoretisch behandelt, während in Publikation II auch Quasiteilchen-Renormierungen, beschrieben durch Green'sche Funktionen, berücksichtigt werden. Dort wird zu diesem Zweck ein Ansatz diskutiert, der die Kombination des Konfigurationsbildes mit Green'schen Funktionen erlaubt. Obgleich eine systematische Herleitung aus der Theorie offener Quantensysteme nicht erfolgen kann, soll der Ansatz in diesem Abschnitt ausführlicher motiviert und begründet werden, als es in Publikation II möglich war.

Die beiden zuvor eingeführten Ansätze sind zunächst komplementär in Bezug auf die Qualität, in der sie die Ladungsträgerdynamik in Halbleiter-Quantenpunkten beschreiben; Die Kadanoff-Baym-Gleichungen liefern die kinetischen Eigenschaften der Quantenpunkt-Ladungsträger in systematischer Verknüpfung mit ihren nichttrivialen spektralen Eigenschaften, sind dabei jedoch auf Einteilchenerwartungswerte beschränkt und vernachlässigen dadurch unter Umständen wesentliche Korrelationen innerhalb der Quantenpunkte. Die Theorie offener Quantensysteme macht hingegen beliebige Observablen innerhalb des Quantenpunkt-Systems zugänglich, ist aber wegen der verwendeten Born-Markov-Näherung störungstheoretischer Natur und kann daher in derartigen Systemen mit diskreter Zustandsdichte zu Anomalien führen. So ergeben sich, wie in Gleichung (3.39) dargestellt, Streuraten, die entsprechend Fermis Goldener Regel eine Dirac-Delta-Funktion enthalten und demnach die exakte Kompensation der Energiedifferenz von Anfangs- und Endzustand durch das Reservoir erfordern. Besitzt aber das Reservoir ein diskretes Spektrum, so wie im Falle der LO-Phononen des Volumenkristalls, dann kann die Delta-Funktion nicht ausgewertet werden und es findet in dieser Näherung keine durch LO-Phononen vermittelte Streuung zwischen Quantenpunkt-Zuständen statt. Dieser sogenannte "Phonon bottleneck" ist ein Artefakt der Born-Markov-Näherung, die wir zur Herleitung der Streuraten verwendet haben, und tritt entsprechend auch bei der Beschreibung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung in Quantenpunkten durch eine Boltzmann-Gleichung auf. Er wird im Einteilchenbild durch eine nicht-störungstheoretische Behandlung der Elektron-LO-Phonon-Wechselwirkung aufgehoben, die auf das Polaron als neues Quasiteilchen mit modifizierter Zustandsdichte führt, etwa mittels der Phonon-RPA-Selbstenergie (3.26) [34]. Beide oben genannten Theorien lassen sich prinzipiell systematisch erweitern, so dass die angesprochenen Unzulänglichkeiten beseitigt werden, etwa durch Einführung und Berechnung von Mehrteilchen-Green'schen Funktionen oder Entwicklung der System-Reservoir-Kopplung in beliebiger Ordnung. Praktisch führen beide Methoden aber bereits bei der Formulierung der notwendigen Gleichungen zu großen Problemen, so dass diese Wege nicht verfolgt werden können. Der hier verwendete Ansatz basiert auf der Beobachtung, dass zwischen den Streuraten der Kadanoff-Baym-Gleichungen (3.18) in den zuvor besprochenen Näherungen und den Koeffizienten der Von-Neumann-Lindblad-Gleichung in Born-Markov-Näherung (3.38) starke formale Ähnlichkeiten bestehen. Analysiert man die Koeffizienten genauer, wobei wir der Einfachheit halber von einem thermischen Reservoir und stationären Koeffizienten ohne Zeitabhängigkeit ausgehen, so findet man die allgemeine Form

$$\gamma_i = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\lambda} C_i(\lambda) \delta(E_{\lambda} - \hbar\omega_i). \quad (3.39)$$

Die Summe läuft über das Spektrum der vom Reservoir bereitgestellten Energien E_{λ} , wobei man sich davon überzeugen kann, dass die Gewichtungsfaktoren $C_i(\lambda)$ sich aus den bekannten Coulomb- und Elektron-Phonon-Matrixelementen zusammensetzen, sofern die entsprechenden Hamiltonoperatoren (2.24) und (2.34) verwendet werden.¹ Die Form der Koeffizienten entspricht also der der Ein- und Ausstreuraten der Boltzmann-Gleichung (3.28), mit dem Unterschied, dass die Koeffizienten γ_i die Streuung zwischen jeweils zwei Eigenzuständen des Systems, also zwei Vielteilchenkonfigurationen, mit Energieübertrag $\hbar\omega_i$ beschreiben. In Publikation I sind mehrere Beispiele für den Fall der Coulomb-Wechselwirkung zwischen System und Reservoir angegeben, Publikation II enthält zusätzlich ein Beispiel für den Fall der Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Stellt man sich nun den Übergang zwischen zwei Konfigurationen als Streuprozess eines einzelnen Ladungsträgers vor, so liegt es nahe, die Koeffizienten γ_i ebenso aufzuwerten, wie dies von der Boltzmann-Gleichung zu den Kadanoff-Baym-Gleichungen mit GKBA gelingt: Die Exponentialfunktionen unter dem Zeitintegral sind geeignet durch allgemeinere retardierte Green'sche Funktionen zu ersetzen. Im Folgenden diskutieren wir, wie eine systematische Ersetzung erfolgen kann.

Der Energieübertrag $\hbar\omega_i$ ist gegeben durch die Differenz der Energien der durch den betrachteten Übergang verbundenen Eigenzustände des Systems. Um ihn sinnvoll in Einteilchenenergien zerlegen zu können, sodass sich freie Einteilchen-Green'sche Funktionen unter dem Zeitintegral in γ_i ergeben, ist zunächst eine Näherung des Coulomb-Hamiltonoperators des Quantenpunkt-Systems notwendig. Wir berücksichtigen nur jene Beiträge des Operators, die Energieverschiebungen der Konfigurationen verursachen, während die Mischung von Konfigurationen vernachlässigt wird. Wie ausführlich in [119] diskutiert wird, ist dies für die hier betrachteten Quantenpunkte eine gute Näherung, da die relativ wenigen für die Mischung verantwortlichen Matrixelemente vernachlässigbar klein sind gegenüber den Energiedifferenzen der durch sie verbundenen Konfigurationen. Die Vielteilchenkonfigurationen, die wir im Folgenden mit großen Indizes I bzw. J bezeichnen, sind dann Eigenzustände des Systems. Es gilt somit

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_J - \hbar\omega_I = \sum_{\nu} \varepsilon_{\nu} (n_{\nu}^J - n_{\nu}^I) + \sum_{\nu\nu'} D_{\nu\nu'} (n_{\nu}^J n_{\nu'}^J - n_{\nu}^I n_{\nu'}^I), \quad (3.40)$$

wobei n_{ν}^I die Besetzung des Einteilchenzustandes $|\nu\rangle$ in der Konfiguration $|I\rangle$ bezeichnet und $D_{\nu\nu'}$ die Hartree- und Austausch-artigen Coulomb-Matrixelemente $W_{\nu\nu'\nu'\nu}$ bzw. $W_{\nu\nu'\nu\nu'}$ enthält². Wir betrachten beispielhaft die Relaxation eines Elektrons aus der p-Schale des Quantenpunktes in die s-Schale, assistiert durch beliebige Prozesse im Reservoir, wobei sich weitere, unbeteiligte Ladungsträger im Quantenpunkt befinden können. Die Konfigurationen lassen sich dann beide aus einer Referenzkonfiguration $|\Phi\rangle$, welche durch die unbeteiligten Ladungsträger definiert ist, durch Hinzufügen eines Ladungsträgers erzeugen,

$$|I\rangle = a_{e,p}^{\dagger} |\Phi\rangle, \quad |J\rangle = a_{e,s}^{\dagger} |\Phi\rangle. \quad (3.41)$$

In der Energiedifferenz (3.40) heben sich die freien Beiträge der zusätzlichen Ladungsträger sowie sämtliche Wechselwirkungsbeiträge zwischen ihnen weg. Es verbleiben die freien Energien der am Streuprozess beteiligten Zustände sowie deren Renormierungen durch Anwesenheit der unbeteiligten Ladungsträger,

¹Da die System-Reservoir-Wechselwirkung störungstheoretisch behandelt wird, enthalten die Koeffizienten (3.39) unabgeschirmte Coulomb-Matrixelemente V . Analog würde auch die Herleitung einer Boltzmann-Gleichung ohne Green'sche Funktionen auf Streuterme mit unabgeschirmten Matrixelementen führen. Wir wissen jedoch aus der Vielteilchentheorie, die wir in Kapitel 2 eingeführt haben, dass die Coulomb-Wechselwirkung durch das Elektron-Loch-Plasma abgeschirmt wird, was ein nicht-störungstheoretischer Effekt ist und sich in den Boltzmann-Streuraten in Gleichung (3.28) widerspiegelt. Entsprechend verwenden wir auch in der Konfigurationsbeschreibung der Streuprozesse abgeschirmte Coulomb-Matrixelemente W .

²Auch für die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Quantenpunkt-Ladungsträgern verwenden wir durch das Plasma abgeschirmte Matrixelemente, wobei wir uns an die Argumentation im Einteilchenbild halten, siehe Abschnitt 3.2.

$$\hbar\omega_i = \varepsilon_{e,s} + \sum_{\nu' \in |\Phi\rangle} D_{(e,s)\nu'} - (\varepsilon_{e,p} + \sum_{\nu' \in |\Phi\rangle} D_{(e,p)\nu'}). \quad (3.42)$$

Die Exponentialfunktion $e^{-i\omega_i(t-t')}$ in Gleichung (3.38) entspricht also, bis auf einen Faktor $-i/\hbar$ und eine Funktion $\theta(t-t')$, welche implizit in den Grenzen des Zeitintegrals enthalten ist, dem Produkt aus retardierten Green'schen Funktionen im Gleichgewicht, die sich unter Verwendung einer Hartree-Fock-Selbstenergie und der durch $|\Phi\rangle$ gegebenen Ladungsträgerbesetzungen ergeben. Hinzu kommen durch Auswertung der Reservoir-Korrelationsfunktionen (3.36) freie retardierte Green'sche Funktionen der Ladungsträger und/oder Phononen des Reservoirs, die bei dem Streuprozess assistieren. Unser Ansatz besteht darin, die Hartree-Fock-Green'schen Funktionen der Quantenpunkt-Ladungsträger sowie die freien Green'schen Funktionen der Benetzungsschicht durch allgemeine retardierte Green'sche Funktionen im Gleichgewicht zu ersetzen. Die freien Green'schen Funktionen der LO-Phononen ersetzen wir nicht, da sie, wie in Abschnitt 3.1.3 erläutert, eine gute Beschreibung der Phononen liefern. Die Green'schen Funktionen der Quantenpunkt- und Benetzungsschicht-Ladungsträger sind dann auf die gleiche Weise durch Lösung spektraler Kadanoff-Baym-Gleichungen zu erhalten wie in Abschnitt 3.2 für das Einteilchenbild dargestellt wurde, inklusive der dort verwendeten Selbstenergien. Der Unterschied besteht darin, dass die Green'schen Funktionen nicht unter Annahme einer thermischen Gleichgewichtssituation berechnet werden, sondern unter Verwendung der durch den Referenzzustand gegebenen Besetzungen der Quantenpunkt-Zustände,

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \tilde{\varepsilon}_\nu^I \right] G_\nu^{r,I}(t) = \delta(t) + \int_0^t dt' \Sigma_\nu^r(t-t'; n_{\nu' \in \text{QD}}^\Phi) G_\nu^{r,I}(t'). \quad (3.43)$$

Wir stellen den Übergang zwischen den Konfigurationen also als Relaxation eines Elektrons unter dem Einfluss nicht nur der instantanen Hartree-Fock-Renormierungen, sondern auch komplexerer Quasiteilchen-Renormierungen dar, die durch die während des Prozesses „starren“ zusätzlichen Ladungsträger im Quantenpunkt verursacht werden. Der Ansatz kann auf die meisten Streuprozesse analog angewendet werden, allerdings gibt es durch Coulomb-Wechselwirkung vermittelte Prozesse, an denen gleichzeitig zwei Quantenpunkt-Ladungsträger beteiligt sind, beispielweise die Relaxation eines Elektrons aus der p- in die s-Schale, assistiert durch die Ausstreuung eines Lochs aus der p-Schale in die Benetzungsschicht,

$$|I\rangle = a_{e,p}^\dagger a_{h,p}^\dagger |\Phi\rangle, \quad |J\rangle = a_{e,s}^\dagger |\Phi\rangle. \quad (3.44)$$

In diesem Fall bleibt in der Übergangsenergie $\hbar\omega_i$ die Wechselwirkungsenergie $D_{(e,p)(h,p)}$ der beiden beteiligten Ladungsträger in der Ausgangskonfiguration $|I\rangle$ stehen, die nicht als Renormierung im Sinne einer Einteilchen-Selbstenergie aufgefasst werden kann,

$$\hbar\omega_i = \varepsilon_{e,s} + \sum_{\nu' \in |\Phi\rangle} D_{(e,s)\nu'} - (\varepsilon_{e,p} + \sum_{\nu' \in |\Phi\rangle} D_{(e,p)\nu'}) - (\varepsilon_{h,p} + \sum_{\nu' \in |\Phi\rangle} D_{(h,p)\nu'}) - D_{(e,p)(h,p)}. \quad (3.45)$$

Während wir die Exponentialfunktionen, die aus den vorderen Termen resultieren, durch allgemeine retardierte Green'sche Funktionen der Zustände $|e,s\rangle$, $|e,p\rangle$ und $|h,p\rangle$ ersetzen, trägt der letzte Term als oszillierender Faktor $\exp[i/\hbar D_{(e,p)(h,p)}(t-t')]$ zum Zeitintegral in γ_i bei.

Es ist zu beachten, dass in dem oben erläuterten Schema keine Renormierungen der Benetzungsschicht durch Quantenpunkt-Ladungsträger zugelassen werden dürfen, da ansonsten die Eigenschaften der Benetzungsschicht abhängig von der jeweiligen Referenzkonfiguration wäre. Stattdessen müsste über die Quantenpunkt-Dichtematrix $\rho(t)$ gemittelt werden, um die Renormierungen durch das Quantenpunkt-Ensemble und entsprechend die Streuraten zeitabhängig zu berechnen, was den numerischen Aufwand stark erhöhen würde. Wir vernachlässigen daher den Einfluss der Quantenpunkt-Ladungsträger auf die Benetzungsschicht. Hierbei handelt es sich um eine gute Näherung, da zum einen die Ladungsträgerdichte in den Quantenpunkten typischerweise geringer ist als in der Benetzungsschicht und zum anderen die Coulomb-Matrixelemente zwischen Quantenpunkt- und Benetzungsschicht-Zuständen relativ klein sind. Die Renormierungen der Benetzungsschicht durch Quantenpunkt-Ladungsträger sind

deswegen vernachlässigbar gegen die Renormierungen durch Benetzungsschicht-Ladungsträger. Wie man an (3.43) erkennt, müssen für jede benötigte Referenzkonfiguration $|\Phi\rangle$ die gekoppelten spektralen Gleichungen für Quantenpunkt- und Benetzungsschicht-Zustände gelöst werden. Wegen der Unabhängigkeit der Benetzungsschicht vom Quantenpunkt-Ensemble müssen allerdings die spektralen Gleichungen der entsprechenden Zustände nur einmal gelöst werden und können dann für alle Konfigurationen $|I\rangle$ verwendet werden.

Mit den in diesem Kapitel vorgestellten Methoden ist es möglich, die Ladungsträgerdynamik in einem Ensemble von InGaAs-Quantenpunkten aufgrund der Wechselwirkung mit angeregten Benetzungsschicht-Ladungsträgern und mit LO-Phononen des Volumenmaterials zu berechnen. Die Beschreibung der Quantenpunkte erfolgt entweder im Einteilchen- oder im Konfigurationsbild, wobei die Streuraten störungstheoretisch oder unter Berücksichtigung von Quasiteilchen-Renormierungen berechnet werden können.

3.6 Publikation I: “Treatment of carrier scattering in quantum dots beyond the Boltzmann equation”

Treatment of carrier scattering in quantum dots beyond the Boltzmann equationAlexander Steinhoff,¹ Paul Gartner,^{1,2} Matthias Florian,¹ and Frank Jahnke¹¹*Institute for Theoretical Physics, University of Bremen, 28334 Bremen, Germany**²*National Institute of Materials Physics, Bucharest-Magurele, Romania*

(Received 14 March 2012; published 29 May 2012)

As quantum dots (QD) can confine a small number of carriers in localized states with discrete energies, it is questionable to neglect correlations between the carriers when describing their dynamics. We analyze the influence of carrier correlations in a single QD on Coulomb scattering processes, which are due to the contact with a quasicontinuum of wetting-layer (WL) states. Results obtained from a Boltzmann equation are compared with the fully correlated dynamics governed by a von Neumann–Lindblad equation. In a first step, we take into account correlations generated by the exact treatment of Pauli blocking due to the contributing QD carrier configurations. Subsequently, we include correlations generated by energy renormalizations due to Coulomb interaction between the QD carriers. It is shown that at low WL carrier densities, neither Pauli correlations nor Coulomb correlations can be safely neglected, if the dynamics of single-particle states in the QD are to be predicted qualitatively and quantitatively. In the high-density regime, both types of correlations play a lesser role and thus a description of carrier dynamics by a Boltzmann equation becomes reliable. Furthermore, the efficiency of WL-assisted scattering processes as well as scattering-induced dephasing rates depending on the WL carrier density are discussed.

DOI: 10.1103/PhysRevB.85.205144

PACS number(s): 73.21.La, 78.67.Hc

I. INTRODUCTION

Self-assembled semiconductor quantum-dot (QD) structures¹ play an important role as active material in new light-emitting devices with improved emission properties.² In addition to their use in conventional laser diodes or microcavity lasers,^{3–6} single QDs have established their role as efficient nonclassical light sources^{7–10} with applications in quantum information. Common to QD devices is the excitation of electrons and holes into higher states, for self-assembled QD structures typically into delocalized states. Efficient light emission from the QD ground state requires fast carrier capture into the localized states and rapid carrier relaxation within the QD. The dephasing associated with the carrier scattering plays an important role in the homogeneous QD linewidth,² for the photon statistics of single-QD emitters,¹¹ and for the decoherence of quantum information stored in electronic QD excitations.

Due to their direct relevance for various QD applications, in the past two decades carrier scattering processes in QD systems have been studied intensively both in experiment^{12–19} and theory.^{20–28} Detailed information about the carrier dynamics is experimentally accessible, for instance, via two-color pump-probe spectroscopy, allowing for time-resolved differential transmission, in combination with time-integrated photoluminescence measurements.¹⁷ While differential transmission is sensitive to the population of a confined QD shell with holes, electrons, or both simultaneously, photoluminescence can only account for the latter case, as recombination of an electron-hole pair is required. Furthermore, the effect of Coulomb interaction in multiexciton complexes becomes visible by opening additional absorption and emission channels at renormalized energies, which are indicated by negative differential transmission signals and additional lines in the photoluminescence spectrum.¹⁸ Thus, from the experimental side, it is possible to identify contributions of different excited

QD configurations. This leads to the question as to what extent the QD carrier dynamics can be described in terms of one-particle occupation probabilities that are averaged over the QD ensemble and/or over repeated measurements, or whether the system needs to be described in terms of many-body configurations. Related to this is the importance of carrier correlations and their inclusion in the theoretical models.

The usual understanding is that as long as the relevant electronic states reside in a large Hilbert space, such as a quasicontinuum of states, approximate treatments of carrier correlations are possible. On the other hand, when only a small number of discrete electronic states contribute, the full configuration interaction becomes important. Self-organized QDs form a hybrid system since a finite and usually small number of localized electronic states with discrete energies is interacting with a quasicontinuum of delocalized electronic states. The latter is due to the energetically nearby (two-dimensional) wetting-layer (WL) and (three-dimensional) bulk barrier states.

For the characterization of the system, observables of central interest are single-particle expectation values, such as occupation probabilities of electrons and holes $f_{\alpha}^e = \langle e_{\alpha}^{\dagger} e_{\alpha} \rangle$ and $f_{\alpha}^h = \langle h_{\alpha}^{\dagger} h_{\alpha} \rangle$, respectively, or transition amplitudes between single-particle states $\Psi_{\alpha,\beta} = \langle e_{\alpha}^{\dagger} h_{\beta} \rangle$, which have been formulated with creation and annihilation operators in the electron-hole picture. In the interacting system, the dynamics of $f_{\alpha}^{e,h}$ and $\Psi_{\alpha,\beta}$ generally depends on correlations between the carriers, as can be seen from solving the corresponding Heisenberg equations of motion with the Coulomb Hamiltonian.²⁹ A whole class of approximations can be used to express the many-body interaction in terms of single-particle expectation values: Hartree-Fock (mean-field), screened Hartree-Fock, or second-order Born approximations. The latter leads to Boltzmann-type kinetic equations for the occupation dynamics if the quasiparticle and Markov approximation are applied.³⁰

Since the Boltzmann scattering integrals are frequently used to describe the carrier dynamics, it is important to note that some correlation effects are included already within this single-particle description. Neglecting all correlations corresponds to the Hartree-Fock level, on which carrier scattering is not included. An important correlation effect introduced by the configuration interaction is the energy renormalization of the states. This effect is absent when the Boltzmann scattering integrals are formulated in terms of free-carrier states, which is frequently the case. The nonequilibrium Green's functions (NGF) technique has been successfully used to augment the Boltzmann scattering integrals by including non-Markovian effects, as well as a self-consistent description of quasiparticle renormalizations and screening of the Coulomb matrix elements.^{28,31,32} Nonetheless, the above formulations rely on a closed description in terms of single-particle expectation values.

In various experimental situations, carrier correlations in semiconductors need to be addressed with a description beyond single-particle expectation values. In systems with a continuous density of states, such as quantum wells, correlation effects become important when pair-state excitonic and biexcitonic nonlinearities determine the system properties. With the dynamics-controlled truncation scheme,³³ their influence on coherent optical properties has been described in the absence of dephasing and carrier scattering. Furthermore, correlations between carriers and photons play an important role for quantum-optical effects in semiconductors. To formulate the interaction of carriers with the quantized light field, and to additionally include correlation effects due to carrier-carrier and carrier-phonon interactions, the cluster expansion technique^{29,34} has been successfully used. In the past, excitonic correlations influencing population dynamics and photoluminescence^{35–37} have been studied, and the influence of carrier-photon correlations on the photon statistics has been addressed.³⁸ These schemes explicitly evaluate higher-order expectation values, containing four and more carrier operators, or mixed carrier and photon operators. Nevertheless, an approximate truncation of the hierarchy of correlations is employed.

For QD systems, due to the finite state space of the electronic excitations, approximate treatments of carrier correlations have been questioned and the importance of a configuration picture has been pointed out.³⁹ Consequences for QD laser threshold current densities,⁴⁰ or QD gain recovery dynamics,¹⁹ have been discussed. Moreover, a carrier-capture model consisting of several capture configurations in the QD has been used to explain phonon bottleneck measurement signals.⁴¹

In the following, we consider the carrier dynamics in a QD under the influence of Coulomb scattering processes assisted by carriers in delocalized states. We explicitly address the influence of correlations between QD carriers on the carrier dynamics. To this end, we compare the treatment of the QD populations both in the single-particle description and in the many-particle or configuration picture with the aid of numerical results. We wish to emphasize that the QD carriers form the “system” of interest. Dissipation in this discrete system can only be facilitated through coupling to other carriers or phonons with a quasicontinuous density of

states. Due to the corresponding large number of degrees of freedom, they can be viewed as a “bath” for the QD system. Nevertheless, carriers in delocalized states or phonons can in principle follow their own dynamics, described by corresponding kinetic equations. For illustrative purposes, we focus in this paper on a quasicontinuum of WL carriers, which are assumed to be in thermal equilibrium. In this sense, the influence of the *additional* carriers in delocalized states is treated in the Born-Markov approximation. The properties of the bath enter in both pictures (single-particle and configuration descriptions of QD excitations) via microscopically calculated scattering rates. The rates of several important types of scattering processes will be discussed in detail. Moreover, the mathematical connection between the single-particle and the configuration pictures will be shown, and numerical results for the optical dephasing in the configuration picture will be presented.

It is known that, aside from the Coulomb scattering processes described in this paper, phonon-assisted ones are also influencing the carrier dynamics and decoherence of QD-WL systems, especially at low WL carrier densities and high temperatures.²⁸ In general, this would modify the rates of specific transitions, while the main results of the paper, regarding the importance of a correct treatment of correlations, do not depend on the particular reservoir one has in mind. Therefore, we will not consider here thermalization by phonons, which is a subject in its own right.

II. THEORY

A. Model system

We consider a QD-WL system in the limit of a small QD density with the QD containing a confined ground state and first excited state in each band. To simplify the theoretical description and the interpretation of various correlation effects, we assume that any excitation of carriers in the WL or the QD is spin polarized and that spin-flip processes can be neglected on the time scales discussed in this paper. Hence, only one spin subsystem will be considered. Moreover, we assume that further degeneracies of the excited state are sufficiently lifted, so that we end up with two confined states for holes ($|1\rangle$, $|2\rangle$) and electrons ($|3\rangle$, $|4\rangle$), as shown in Fig. 1.

B. Single-particle picture

On the level of a Boltzmann equation, dynamical changes of the single-particle population f_ν are described by

$$\left. \frac{\partial f_\nu}{\partial t} \right|_{\text{coll}} = (1 - f_\nu)S_\nu^{\text{in}} - f_\nu S_\nu^{\text{out}}. \quad (1)$$

The collision term accounts for in- and out-scattering contributions for each single-particle state $|\nu\rangle$, with corresponding rates S_ν^{in} and S_ν^{out} , respectively. For the carrier-carrier scattering due to Coulomb interaction, one obtains in the second-order Born and Markov approximation

$$\begin{aligned}
S_v^{\text{in}} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\nu_1, \nu_2, \nu_3} W_{\nu\nu_1\nu_2\nu_3} [W_{\nu\nu_1\nu_2\nu_3}^* - W_{\nu\nu_1\nu_3\nu_2}^*] f_{\nu_2} f_{\nu_3} (1 - f_{\nu_1}) \delta(\varepsilon_\nu + \varepsilon_{\nu_1} - \varepsilon_{\nu_2} - \varepsilon_{\nu_3}), \\
S_v^{\text{out}} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\nu_1, \nu_2, \nu_3} W_{\nu\nu_1\nu_2\nu_3} [W_{\nu\nu_1\nu_2\nu_3}^* - W_{\nu\nu_1\nu_3\nu_2}^*] (1 - f_{\nu_2})(1 - f_{\nu_3}) f_{\nu_1} \delta(\varepsilon_\nu + \varepsilon_{\nu_1} - \varepsilon_{\nu_2} - \varepsilon_{\nu_3}).
\end{aligned} \tag{2}$$

Two additional approximations in Eq. (2) need to be addressed. The delta functions describing energy conservation are formulated with free-carrier energies. In a derivation of Eq. (2) based on the NGF technique, this is the result of a quasiparticle approximation, which is introduced in the spirit of perturbation theory. In the cluster expansion technique, energy renormalizations are obtained when two-particle correlations are determined beyond the lowest (singlet) approximation.

Furthermore, the scattering rates contain statically screened Coulomb matrix elements, as defined in Ref. 27. The direct and exchange interaction contributions are represented by $|W_{\nu\nu_1\nu_2\nu_3}|^2$ and $W_{\nu\nu_1\nu_2\nu_3} W_{\nu\nu_1\nu_3\nu_2}^*$, respectively. The NGF technique naturally includes the screening of the interaction as part of the diagram summation leading to the second-order Born approximation. In the cluster expansion technique, which uses a different classification scheme for the interaction, the corresponding correlations are beyond the doublet level. Essentially, the form of Eq. (2) is obtained by including all terms of quadratic order in the screened Coulomb interaction.

The in-scattering term being proportional to the nonpopulation of the single-particle state $|\nu\rangle$ can be interpreted as taking into account the Pauli exclusion principle in the following approximate way: Considering an ensemble of N identical

QD, a population f_ν is equivalent to finding the state $|\nu\rangle$ occupied by a carrier in $N_\nu = f_\nu N$ of the dots, so that an in-scattering of a second carrier from the state $|\nu'\rangle$ into the state $|\nu\rangle$ is blocked. At the same time, in the remaining $(1 - f_\nu)N$ dots, an in-scattering into state $|\nu\rangle$ is possible. In the Boltzmann description of the ensemble, the in-scattering into state $|\nu\rangle$ is weakened by a factor $1 - f_\nu$, which describes the average availability of the final state $|\nu\rangle$. Similarly, the rate contains the mean occupancy $f_{\nu'}$ of the initial state as well as occupancies and nonoccupancies of the assisting initial and final states, respectively. This corresponds to each carrier reacting not to the actual state of the collision partners, but to an independently averaged “mean-field” distribution. The Boltzmann equation is not able to describe the true population of various ensemble members properly, or to distinguish between different configurations which manifest themselves in the same averaged population f_ν . Furthermore, it does not include the full effects of Coulomb interaction between QD carriers that can modify significantly the energies exchanged in the scattering process. Thus, the suitability of this approach to describe systems with a small number of single-particle state populations is questionable.

C. Configuration picture

The populations f_ν , as expectation values of the number operators, contain only partial information about the QD excitation. The full description is given by the density operator $\rho(t)$, defined in the many-particle Hilbert space, spanned by all configurations $|I\rangle = |n_1 n_2 n_3 n_4\rangle$, $n_i \in \{0, 1\}$. These are common eigenstates of the number operators \hat{n}_i , $i = 1, \dots, 4$, and therefore contain information about the simultaneous occupation and nonoccupation of each single-particle state of the system. In our case, there are 16 configurations for the QD system, including neutral and charged excitons as well as the s - p biexciton. When the QD carriers are involved in some interaction process, such as light-matter interaction or WL-assisted carrier scattering, and in the corresponding theoretical description the Coulomb interaction between the QD carriers is neglected, these carriers are still influencing each other through the Pauli exclusion principle, which limits the occupancy to $n_i = 1$. In this way, correlations are induced by what can be referred to as “Pauli interaction,” although it is not an interaction as such. A description of the QD excitation in the configuration picture facilitates an exact treatment of Pauli interaction and thus a full inclusion of “Pauli correlations” between the QD carriers even when the Coulomb interaction between them is neglected. To elaborate this point, subsequently we show results where correlations due to the Pauli interaction alone are compared to correlations when both Pauli and Coulomb interactions between the QD carriers are present. On the other hand, the Boltzmann equation contains a mean-field-like treatment of Pauli interaction.

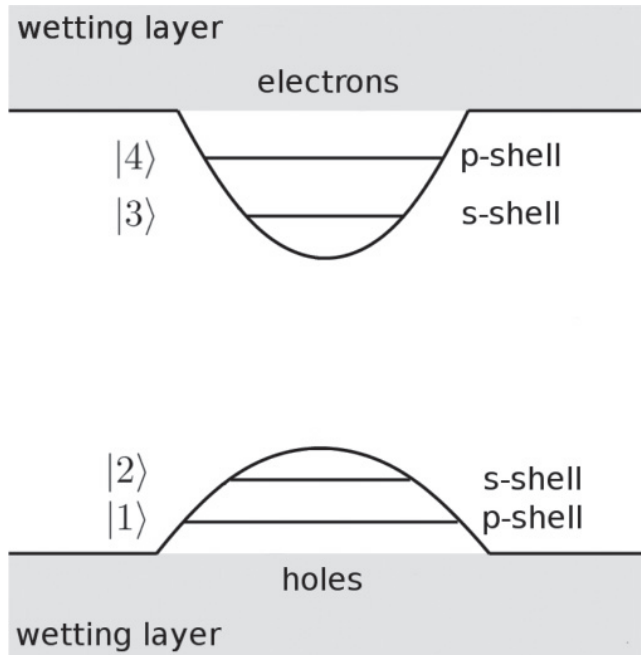


FIG. 1. Schematic drawing of confined energy levels in the quantum-dot (QD) on wetting-layer (WL) system. The quasicontinuum of WL states (gray area) has larger interband transition energies than the discrete QD states for holes ($|1\rangle$, $|2\rangle$) and electrons ($|3\rangle$, $|4\rangle$).

1. System dynamics

To obtain the carrier dynamics inside the QD, in principle, an exact diagonalization of the system Hamiltonian

$$H_S = H_0 + H_{\text{Coul}}^{\text{QD}}, \quad (3)$$

including the “free” -carrier (confinement) energies as well as the full Coulomb interaction between the QD carriers, is required. However, at a first level, QD Coulomb effects will be neglected by limiting the Hamiltonian to

$$H_S = H_0, \quad H_0|I\rangle = \sum_i n_i^\dagger \varepsilon_i |I\rangle, \quad (4)$$

where the summation runs over all single-particle states of the QD system. This requires that the Coulomb energies are small in comparison to the confinement energies, although in shallow self-organized QDs they might be similar. More importantly, in the regime of high WL carrier densities, strong screening effects reduce the QD Coulomb interaction. In this paper, we omit $H_{\text{Coul}}^{\text{QD}}$ in a first step to evaluate the effects of the fully considered Pauli interaction separately before including, in a second step, modifications of the WL-assisted Coulomb scattering processes due to

$$H_{\text{Coul}}^{\text{QD}} = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} V_{ijkl} a_i^\dagger a_j^\dagger a_k a_l. \quad (5)$$

The interaction matrix elements of the bare Coulomb potential $v(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$,

$$V_{ijkl} = \int d^3r d^3r' \Phi_i^*(\mathbf{r}) \Phi_j^*(\mathbf{r}') v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \Phi_k(\mathbf{r}') \Phi_l(\mathbf{r}), \quad (6)$$

contain the single-particle wave functions $\Phi_i(\mathbf{r})$ of electrons and holes in the QD system. We will comment on the wave functions used for the numerical results in Sec. III A.

Noticing that the most important contributions to $H_{\text{Coul}}^{\text{QD}}$ stem from the direct $D_{ij} = V_{ijji}$ and exchange $X_{ij} = V_{ijij}$, $i \neq j$ integrals,³⁷ we neglect the other terms and obtain an interaction Hamiltonian which is a linear combination of products of the form $a_i^\dagger a_j^\dagger a_j a_i$ and therefore can be expressed entirely in terms of number operators. As a consequence, the considered interaction is diagonal in the configuration basis

$$H_{\text{Coul}}^{\text{QD}} \approx H_{\text{Coul}}^{\text{diag}}, \quad (H_0 + H_{\text{Coul}}^{\text{diag}})|I\rangle = \varepsilon_I |I\rangle. \quad (7)$$

At this level, the Coulomb interaction gives rise to direct and exchange energy renormalizations, but not to configuration mixing. Given the large energy separation of the states connected by nondiagonal Coulomb elements and the small number and values of the latter, the amount of mixing is small.

Both the above-defined levels of correlations will be discussed in detail below. As configuration mixing is neglected, the QD Hamiltonian will not lead to any population dynamics between the configurations. However, a range of scattering channels will be provided by the Coulomb interaction between the QD and WL carriers. As outlined in the Introduction, the WL can be seen as a reservoir, which we assume to be in thermal equilibrium. In contradistinction to the more familiar bosonic reservoirs, this is a fermionic one and, moreover, can exchange with the system not only energy but particles as well. Hence, it is characterized not only by its temperature, but by its chemical potential too. Nevertheless, the derivation

of the system-reservoir interaction by way of the Born-Markov approximation follows closely that for a bosonic energy reservoir.⁴²

Finally, the assumption of Fermi functions for the population of the WL states is not imperative. The WL takes the role as a bath due to its quasicontinuous density of states, and the WL population dynamics can be described by separate kinetic equations.

2. System-reservoir interaction

The evolution of the reduced density matrix $\rho(t)$ of the QD (system) in contact with the WL (reservoir) is obtained by considering the evolution generated by the total Hamiltonian

$$H = H_S + H_R + H_{SR} \quad (8)$$

in the Born-Markov limit. H_S is the system Hamiltonian previously discussed and H_R is the Hamiltonian of the fermionic WL carriers with energies ε_k :

$$H_R = \sum_k \varepsilon_k a_k^\dagger a_k, \quad (9)$$

where k represents both momentum and the band index. The interaction can be written as

$$H_{SR} = \sum_i s_i \Gamma_i, \quad (10)$$

with system and reservoir operators s_i and Γ_i , respectively, and the summation running over some appropriate set of indices. The result is expressed by the von Neumann–Lindblad (vNL) equation

$$\dot{\rho} = -\frac{i}{\hbar} [H_S, \rho] + \sum_{i,j} \frac{\gamma_{ij}}{2} [2s_i \rho s_j - s_j s_i \rho - \rho s_j s_i]. \quad (11)$$

The Hamiltonian commutator part in the right-hand side represents the quantum mechanical evolution of the system, whereas the second part describes, by means of the so-called Lindblad terms, the irreversible dissipative kinetics due to the contact with the reservoir.⁴³ It is important at this point to recall that, in the derivation of this result, use is made of the fact that the system operators have a simple time dependence in the interaction representation with respect to H_S . More precisely, one requires

$$\tilde{s}_i(t) = e^{i/\hbar H_S t} s_i e^{-i/\hbar H_S t} = s_i e^{i\omega_i t}, \quad (12)$$

with $\omega_i > 0$ ($\omega_i < 0$) for s_i raising (lowering) the system energy by a precise amount $\hbar\omega_i$. Thus, s_i can be interpreted as a transition operator that produces an eigenstate of H_S by acting on another eigenstate, with $\hbar\omega_i$ being the corresponding transition energy. This is the system energy that enters the conserving δ functions contained in the prefactors γ_{ij} . To be more specific, in the standard treatment of H_{SR} in the Born-Markov approximation, the information about the reservoir is contained in the expression of γ_{ij} , which reads as

$$\gamma_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt' e^{i\omega_j(t-t')} \langle \tilde{\Gamma}_i(t) \tilde{\Gamma}_j(t') \rangle_R, \quad (13)$$

where the Γ operators appear in the interaction representation with respect to H_R and their expectation value is taken over the reservoir in thermal equilibrium. Therefore, the expectation

value depends only on the difference of the time arguments and, expanded in Fourier transform with respect to this difference, it contains a continuum of reservoir transition frequencies

$$\langle \tilde{\Gamma}_i(t) \tilde{\Gamma}_j(t') \rangle_R = \sum_{\lambda} C_{ij}(\lambda) e^{-\frac{i}{\hbar} E_{\lambda}(t-t')}. \quad (14)$$

This leads to

$$\gamma_{ij} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\lambda} C_{ij}(\lambda) \delta(E_{\lambda} - \hbar\omega_j), \quad (15)$$

which includes the familiar energy-conserving condition, requiring a perfect compensation by the reservoir for the energy $\hbar\omega_j$ exchanged in the system transition. Specific examples will be discussed in what follows.

It is worth noting that sometimes in the literature, the condition of Eq. (12) is not strictly obeyed, especially if H_S contains some interaction and yet s_i are taken as describing transitions between noninteracting states and energies. A common example for this is the light-matter interaction in semiconductor QD, which is modeled by a Jaynes-Cummings Hamiltonian in the commutator part, but not in the dissipative part of the vNL equation. Similarly, even though H_S of Eq. (3) describes a Coulomb-interacting system, the dissipation is often expressed in terms of operators s_i obeying the condition Eq. (12) with respect to H_0 only. In that case, the system energy in Eq. (15) is not the correct one. In our discussion of the Coulomb correlation effects, we use Lindblad terms in which the interaction is properly taken into account (see Sec. II E).

3. Secular approximation

An equation of system-reservoir interaction derived in the Born-Markov limit, which can be brought to the form of Eq. (11), is often referred to in the physical chemistry literature as Redfield equation.⁴⁴⁻⁴⁹ In this context, a frequently used simplification is obtained by the so-called secular approximation, which also applies in the context of Lindblad dissipation. It can best be motivated by considering the time oscillating factors appearing in the Lindblad terms due to the time evolution of the system operators \tilde{s}_i and \tilde{s}_j written in the interaction representation

$$2\tilde{s}_i \tilde{\rho} \tilde{s}_j - \tilde{s}_j \tilde{s}_i \tilde{\rho} - \tilde{\rho} \tilde{s}_j \tilde{s}_i \sim e^{i(\omega_i + \omega_j)t}. \quad (16)$$

In the spirit of the rotating wave approximation (RWA),⁵⁰ it can be argued that terms in which the energies exactly compensate, $\omega_i + \omega_j = 0$, contribute the most to the time evolution of ρ , while fast oscillating terms can be safely neglected. The secular approximation amounts to keeping only the terms obeying this energy compensation. Among these terms, one finds those in which $s_j = s_i^\dagger$, and retaining only such terms defines the so-called diagonal approximation, which is widely used in the literature. Nevertheless, nondiagonal but energy-compensating terms are a common occurrence in systems with degenerate levels and, except for numerical convenience, there is no reason to discard them.

In our model, there is no p shell or spin degeneracy and, consequently, there are no exact degeneracies between the eigenstates of H_S . Hence, in a configuration basis, all

secular Lindblad terms that couple to diagonal elements of ρ are themselves diagonal in the above-defined sense, and the secular approximation is equivalent to a diagonal approximation.

D. Correlations due to Pauli interaction

In this section, as well as in the next one, we discuss the role of QD carrier correlations in the theoretical description of WL-assisted scattering processes in the QD. In a first step, we focus on Pauli correlations while neglecting the QD Coulomb Hamiltonian, as expressed by Eq. (4). The Pauli principle is automatically ensured by the anticommutation relations of one-particle creation and annihilation operators, a_i^\dagger and a_i , respectively. Therefore, these can be used to express all system operators s_i in Eq. (11), as discussed in the following.

We begin with the Hamiltonian for the Coulomb interaction between QD and WL carriers, which gives rise to WL-assisted scattering processes between the QD configurations:

$$H_{SR} = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} V_{ijkl} a_i^\dagger a_j^\dagger a_k a_l. \quad (17)$$

The summation covers all quadruplets of single-particle states containing at least one WL state, as opposed to the Hamiltonian (5). The systematic evaluation of Eq. (13) together with Eq. (17) according to Wick's theorem leads to various classes of scattering processes. They can be classified analogous to Ref. 27, although one has to keep in mind that there a strict one-particle formulation is used. For each scattering process, the corresponding QD operators in (17) are taken as system operator s , whereas the remaining WL operators form the reservoir operator Γ [see Eq. (10)].

As a first example, we consider the relaxation of an electron from state $|4\rangle$ to state $|3\rangle$, which illustrates the rearrangement of particles in the QD under exchange of energy (but not particles) with the fermionic WL reservoir. In this case, the system operator is given by $s = a_3^\dagger a_4$ and the reservoir operator is given by $\Gamma = \sum_{k_1, k_2} (V_{3k_1 k_2 4} - V_{3k_1 4 k_2}) a_{k_1}^\dagger a_{k_2}$. Note that this system operator describes several possible transitions between configurations, such as $|0001\rangle \rightarrow |0010\rangle$, $|1001\rangle \rightarrow |1010\rangle$, and $|1101\rangle \rightarrow |1110\rangle$. For the absence of renormalization, which is assumed in Secs. II D and III B, but not in Secs. II E and III C, the additional carriers in the QD occurring in the last two transitions have no influence, so that the energies of all those transitions are equal to $\varepsilon_{3,4} = \varepsilon_3 - \varepsilon_4$. In the presence of renormalization, the transition energies, and with them the transition rates, will depend on the occupancy of the states $|1\rangle$ and $|2\rangle$. Then, the simple choice of system operators used in this section will not be appropriate anymore. Here, the transitions are characterized by the same rate $\gamma_{3,4}$. With Eq. (13), we obtain

$$\begin{aligned} \gamma_{3,4} = & \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{k_1, k_2} [|W_{3k_1 k_2 4}|^2 + |W_{3k_1 4 k_2}|^2 \\ & - 2 \operatorname{Re} \{ W_{3k_1 k_2 4} W_{3k_1 4 k_2}^* \}] \\ & \times (1 - f_{k_1}) f_{k_2} \delta(\varepsilon_{3,4} + \varepsilon_{k_1} - \varepsilon_{k_2}). \end{aligned} \quad (18)$$

As a result of the Born and Markov approximation underlying this form of the Lindblad terms, the rates γ have a Boltzmann-

type structure, being calculated in terms of the population functions of the contributing WL states as well as the exact energy conservation. Furthermore, the scattering efficiency is defined by the Coulomb matrix elements of the interacting QD and WL states. Similar to a derivation in the cluster expansion technique, the interaction originally contains bare Coulomb matrix elements V_{ijkl} . By using statically screened Coulomb matrix elements W_{ijkl} in Eq. (18) and subsequently, we follow the second-order Born approximation as in the derivation of the Boltzmann equation (1). The screened Coulomb matrix elements can be obtained from the bare ones by use of a Lindhard formula. We follow the procedure described in detail in Ref. 27.

A second example, which illustrates the exchange of particles with the reservoir, is the capture of an electron into the state $|4\rangle$. It is described by the operators $s = a_4^\dagger$ and $\Gamma = \sum_{k_1, k_2, k_3} V_{4k_1 k_2 k_3} a_{k_1}^\dagger a_{k_2} a_{k_3}$. Again, several transitions share the same transition energy and rate, the latter given by

$$\gamma_4^{\text{cap}} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{k_1, k_2, k_3} [|W_{4k_1 k_2 k_3}|^2 - W_{4k_1 k_2 k_3} W_{4k_1 k_3 k_2}^*] \times (1 - f_{k_1}) f_{k_2} f_{k_3} \delta(\varepsilon_{k_2} + \varepsilon_{k_3} - \varepsilon_{k_1} - \varepsilon_4). \quad (19)$$

There is yet a third type of transitions, involving one WL operator and three QD operators and thus representing ejection (capture) processes assisted by a relaxation (excitation) in the QD, which can be treated analogously to the prior examples. A numerical comparison between rates of the most important processes in our model system at different temperatures and WL carrier densities will be given in Sec. III D.

1. Connection between von Neumann–Lindblad and Boltzmann equations

As stated above, the vNL equation (11) describes the population dynamics of the QD with fully included QD carrier correlations. When taking only the free system Hamiltonian (4) into account, Coulomb correlations are already discarded. We will now show that the Boltzmann equation (1) is obtained from the vNL equation by also neglecting Pauli correlations, which enter in the calculation of the Lindblad terms. According to the preceding discussion, the dissipative part of the vNL equation may be separated into three terms with transitions involving one, two, or three single-particle states of the QD, respectively:

$$\dot{\rho} = -\frac{i}{\hbar} [H_S, \rho] + L_1 + L_2 + L_3. \quad (20)$$

The first term describes WL-assisted capture and ejection processes and has the form

$$L_1 = \sum_i \left\{ \frac{\gamma_i^{\text{cap}}}{2} [2a_i^\dagger \rho a_i - a_i a_i^\dagger \rho - \rho a_i a_i^\dagger] + \frac{\gamma_i^{\text{ej}}}{2} [2a_i \rho a_i^\dagger - a_i^\dagger a_i \rho - \rho a_i^\dagger a_i] \right\}, \quad (21)$$

with the summation including all single-particle states in the QD. The rates for capture into and ejection from state i are denoted by γ_i^{cap} and γ_i^{ej} , respectively. The second term contains, for example, WL-assisted relaxation processes in

the QD and is given by

$$L_2 = \sum_{i,j} \frac{\gamma_{ij}}{2} [2a_i^\dagger a_j \rho a_j^\dagger a_i - a_j^\dagger a_i a_i^\dagger a_j \rho - \rho a_j^\dagger a_i a_i^\dagger a_j]. \quad (22)$$

Here, γ_{ij} denotes the scattering rate from state j to state i . Lindblad terms of the forms (21) and (22) are also applied in Ref. 11. The third term can again be separated into capture and ejection processes, which are assisted by a scattering between QD states:

$$L_3 = \sum_{i,j,k} \left\{ \frac{\gamma_{k,ji}^{\text{cap}}}{2} [2a_j^\dagger a_k^\dagger a_i \rho a_i^\dagger a_k a_j - a_i^\dagger a_k a_j a_j^\dagger a_i^\dagger a_i \rho - \rho a_i^\dagger a_k a_j a_j^\dagger a_i^\dagger a_i] + \frac{\gamma_{k,ij}^{\text{ej}}}{2} [2a_i^\dagger a_k a_j \rho a_j^\dagger a_k^\dagger a_i - a_j^\dagger a_k^\dagger a_i a_i^\dagger a_k a_j \rho - \rho a_j^\dagger a_k^\dagger a_i a_i^\dagger a_k a_j] \right\}. \quad (23)$$

We use Eq. (20) to derive the equation of motion (EOM) for the expectation value of the QD occupation number operator \hat{n}_α , $\alpha = 1, \dots, 4$:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{n}_\alpha \rangle = \text{Tr}\{L_1 \hat{n}_\alpha\} + \text{Tr}\{L_2 \hat{n}_\alpha\} + \text{Tr}\{L_3 \hat{n}_\alpha\}. \quad (24)$$

In the following, we explicitly discuss only the second term on the right-hand side, but the calculation for the other terms is done along the same lines:

$$\text{Tr}\{L_2 \hat{n}_\alpha\} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \gamma_{ij} \langle [a_j^\dagger a_i, \hat{n}_\alpha] a_i^\dagger a_j + a_j^\dagger a_i [\hat{n}_\alpha, a_i^\dagger a_j] \rangle. \quad (25)$$

The commutators can be directly evaluated:

$$\langle [a_j^\dagger a_i, \hat{n}_\alpha] a_i^\dagger a_j \rangle = \langle \hat{n}_j (1 - \hat{n}_\alpha) \delta_{\alpha i} - \hat{n}_\alpha (1 - \hat{n}_i) \delta_{\alpha j} \rangle, \quad (26)$$

which leads to

$$\text{Tr}\{L_2 \hat{n}_\alpha\} = \sum_i \{ \gamma_{\alpha i} \langle (1 - \hat{n}_\alpha) \hat{n}_i \rangle - \gamma_{i\alpha} \langle (1 - \hat{n}_i) \hat{n}_\alpha \rangle \}. \quad (27)$$

Thus, the EOM couples single-operator expectation values to many-operator expectation values, which are in general in their turn coupled to expectation values of higher order. This generates a hierarchy of equations limited only by the maximum number of carriers in the QD. By applying a Hartree-Fock-type factorization scheme to the expectation values,

$$\begin{aligned} \langle (1 - \hat{n}_\alpha) \hat{n}_\beta \rangle &= (1 - \langle \hat{n}_\alpha \rangle) \langle \hat{n}_\beta \rangle, \\ \langle (1 - \hat{n}_\alpha) \hat{n}_\beta \hat{n}_\gamma \rangle &= (1 - \langle \hat{n}_\alpha \rangle) \langle \hat{n}_\beta \rangle \langle \hat{n}_\gamma \rangle, \end{aligned} \quad (28)$$

the hierarchy is truncated and Eq. (27), together with the corresponding equations for $\text{Tr}\{L_1 \hat{n}_\alpha\}$ and $\text{Tr}\{L_3 \hat{n}_\alpha\}$, reduce to a closed set of EOM for the single-particle state populations $f_\alpha = \langle \hat{n}_\alpha \rangle$. As shown above, the rates γ already include the corresponding WL population factors as well as exact energy conservation and (screened) Coulomb matrix elements. An example for a process contained in L_2 is given by Eq. (18). Using this, as well as the rate $\gamma_{4,3}$ of the reverse process, together with Eqs. (27) and (28), we can specify

the corresponding part of the EOM for f_4 due to relaxation processes:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial f_4}{\partial t} \right|_{\text{rel}} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{k_1, k_2} \delta(\varepsilon_3 - \varepsilon_4 + \varepsilon_{k_1} - \varepsilon_{k_2}) \\ &\times [|W_{3k_1 k_2 4}|^2 + |W_{3k_1 4 k_2}|^2 - 2 \text{Re}\{W_{3k_1 k_2 4} W_{3k_1 4 k_2}^*\}] \\ &\times [f_{k_1}(1-f_{k_2})(1-f_4)f_3 - (1-f_{k_1})f_{k_2}(1-f_3)f_4]. \end{aligned} \quad (29)$$

Applying the same procedure to all possible scattering processes contained in L_1 , L_2 , and L_3 , as classified in Ref. 27, we obtain exactly the Boltzmann equation (1) with the scattering integrals (2).

In other words, in the limit of free carriers, the vNL equation is reduced to a Boltzmann equation by a mean-field approximation to the Pauli interaction when calculating the lowest-order system-reservoir interaction.

E. Correlations due to intra-QD Coulomb interaction

In a second step, we consider not only QD carrier correlations due to Pauli blocking, but also due to energy renormalizations introduced by Coulomb interaction between QD carriers, as discussed in Sec. IIC 1. The renormalization generates energetic preferences of certain configurations and discrimination of others, thus acting as a source of additional correlations between the carriers, which are referred to as ‘‘Coulomb correlations’’ in the following.

As the renormalized eigenvalues of H_S enter the scattering rates γ via energy conservation, these are now also sensitive to QD state occupancies, which are not directly involved in the corresponding transition, but lead to energy shifts. Thus, for example, the transitions $|0001\rangle \rightarrow |0010\rangle$ and $|1001\rangle \rightarrow |1010\rangle$ do not involve the same transition energy anymore. Both transition rates $\gamma_{|0010\rangle, |0001\rangle}$ and $\gamma_{|1010\rangle, |1001\rangle}$ are given by Eq. (18), but with different energies replacing the free-particle energy $\varepsilon_{3,4}$. Hence, each transition $|J\rangle \rightarrow |I\rangle$ has to be treated separately and therefore the system operators now take the form

$$s_{IJ} = |I\rangle\langle J|, \quad (30)$$

with I and J being configuration indices. Then, the vNL equation in secular approximation is given by

$$\begin{aligned} \dot{\rho} &= -\frac{i}{\hbar} [H_S, \rho] \\ &+ \sum_{I, J} \frac{\gamma_{IJ}}{2} [2s_{IJ}\rho s_{IJ}^\dagger - s_{IJ}^\dagger s_{IJ}\rho - \rho s_{IJ}^\dagger s_{IJ}], \end{aligned} \quad (31)$$

where γ_{IJ} is the scattering rate from configuration $|J\rangle$ to configuration $|I\rangle$. Note that in this case, it is manifest that the secular approximation and the diagonal approximation as defined in Sec. IIC3 are equivalent.

III. NUMERICAL RESULTS

For the subsequent discussion of numerical results from the evaluation of the vNL equation, we apply the usual definition of correlation functions. Two-particle correlations are

given by

$$C_{1,2} = f_{1,2} - f_1 \cdot f_2, \quad (32)$$

where $f_{1,2} = \langle \hat{n}_1 \hat{n}_2 \rangle$ is the expectation value of the simultaneous occupancy of two QD states 1 and 2 and $f_1 = \langle \hat{n}_1 \rangle$, $f_2 = \langle \hat{n}_2 \rangle$ are the expectation values of the individual occupancies. Thus, for a system with two single-particle states, for which the two-particle correlation is greater than zero, it is more likely to find both states populated or unpopulated simultaneously than if their statistics would be independent. In the case of three particles, the correlations are defined as

$$\begin{aligned} C_{1,2,3} &= f_{1,2,3} - f_1 \cdot f_2 \cdot f_3 \\ &- f_1 \cdot C_{2,3} - f_2 \cdot C_{1,3} - f_3 \cdot C_{1,2} \end{aligned} \quad (33)$$

with $f_{1,2,3} = \langle \hat{n}_1 \hat{n}_2 \hat{n}_3 \rangle$. The order of correlations appearing in the QD system is limited by the number of its single-particle states, so that in the system considered here, correlations up to the four-particle ones are generated. While the influence of all appearing correlations is included in the numerical solution of the vNL equation, we subsequently illustrate their role for the examples of two- and three-particle correlations.

A. Model parameters

For the numerical results in this paper, we consider an InGaAs system consisting of a flat lens-shaped QD on a WL (see Table I). We assume effective electron and hole masses $m_e = 0.067 m_0$ and $m_h = 0.15 m_0$,⁵¹ respectively, and the dielectric constant $\varepsilon = 12.5$ as well as the optical dipole transition matrix element $d_{cv} = 0.5 \text{ nm} \cdot e$. A WL thickness of 2.2 nm and additional 2.1 nm QD height are used, leading to large subband energy spacing in the z direction, so that only the energetically lowest confined state in this direction is considered. The finite height of the confinement potential for electrons and holes is taken to be 350 and 170 meV, respectively, so that equal z -confinement wave functions for electrons and holes can be adopted. Furthermore, we assume equal QD in-plane wave functions for electrons and holes, where the in-plane confinement potential is modeled as a harmonic oscillator potential with oscillator length $l = 5.4 \text{ nm}$. Using these assumptions as well as an envelope approximation, the wave functions of the combined QD-WL system and with them the Coulomb matrix elements can be constructed following the procedure described in Ref. 27, where a similar system

TABLE I. Parameters of the InGaAs QD-WL system.

Effective electron mass	m_e	0.067 m_0
Effective hole mass	m_h	0.15 m_0
Dielectric constant	ε	12.5
Dipole transition matrix element	d_{cv}	0.5 nm $\cdot e$
WL thickness		2.2 nm
QD height		2.1 nm
Electron z -confinement potential		350 meV
Hole z -confinement potential		170 meV
QD in-plane oscillator length	l	5.4 nm
QD hole excited-state energy	ε_1	-15 meV
QD hole ground-state energy	ε_2	-30 meV
QD electron ground-state energy	ε_3	-80 meV
QD electron excited-state energy	ε_4	-40 meV

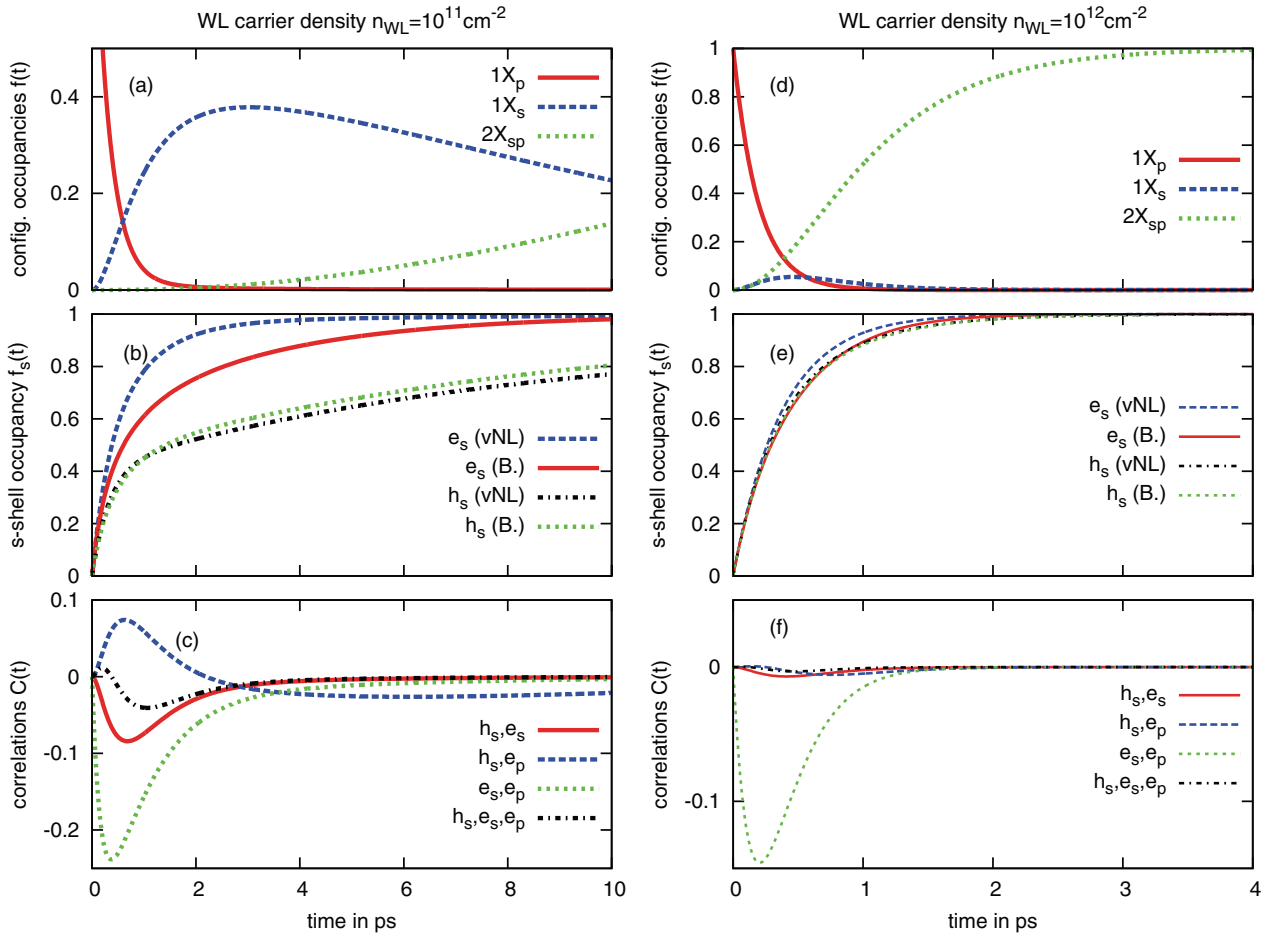


FIG. 3. (Color online) Time evolution of the QD system at $T = 77$ K for the initial state of a QD p exciton in the presence of a WL carrier density of $n_{\text{WL}} = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ (a)–(c) and $n_{\text{WL}} = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (d)–(f), respectively. Note the difference in the time axes. (a) and (d) exhibit the occupancies of some chosen configurations ($1X_s$: direct s exciton; $1X_p$: direct p exciton; $2X_{sp}$: s - p biexciton). (b) and (e) contain the filling of the s -shell states $|2\rangle$ (h_s) and $|3\rangle$ (e_s) in both pictures (vNL: von Neumann–Lindblad equation; B: Boltzmann equation). (c) and (f) show some chosen two- and three-particle correlations [see definitions (32) and (33)].

term in Eq. (11) affecting the p exciton leads to a system of only two equations

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle 1001 | \rho | 1001 \rangle &= -\gamma \langle 1001 | \rho | 1001 \rangle, \\ \frac{\partial}{\partial t} \langle 0010 | \rho | 0010 \rangle &= \gamma \langle 1001 | \rho | 1001 \rangle, \end{aligned} \quad (34)$$

exhibiting a purely exponential decrease of the p -exciton occupancy and simultaneous increase of the s -shell electron occupancy at a transition rate $\gamma = \gamma_{|0010\rangle, |1001\rangle}$ [cf. inset in Fig. 2(b)]. In contrast, the Boltzmann equation yields

$$\dot{f}_1 = \dot{f}_4 = -\dot{f}_3 = -\gamma f_1^3 \quad (35)$$

with the solution

$$f_1(t) = f_4(t) = 1 - f_3(t) = (2\gamma t + 1)^{-1/2} \quad (36)$$

and thus a convergence $\propto t^{-1/2}$ to the same steady state, which is significantly slower than the exponential convergence. A comparison with the behavior at higher WL carrier densities suggests that this difference is maximal in the zero density case. Moreover, it is not only a quantitative, but also a qualitative difference, in the sense that the fully correlated

dynamics can be assigned a constant rate for all times γ . Also note that in the case of zero WL carrier density, the equilibrium state is not a thermal state due to the missing energy and particle exchange with the WL. Nevertheless, all correlations die out and hence both the Boltzmann and the vNL equations lead to the same steady state.

It can also be shown that the deviation between the s -shell occupancy in the configuration and in the single-particle picture is directly connected with the correlations depicted in Fig. 2(c): According to the vNL equation, the increase of the electron s -shell occupancy is proportional to the simultaneous nonoccupancy of the s -shell electron and occupancy of the p -shell electron and hole ($\hat{n}_{h_p} \hat{n}_{e_p} (1 - \hat{n}_{e_s})$) (cf. discussion in Sec. IID1). Using the definitions (32) and (33), this can be expressed in terms of two- and three-particle correlations as

$$\begin{aligned} \langle \hat{n}_{h_p} \hat{n}_{e_p} (1 - \hat{n}_{e_s}) \rangle &= \langle \hat{n}_{h_p} \rangle \langle \hat{n}_{e_p} \rangle (1 - \langle \hat{n}_{e_s} \rangle) \\ &+ (1 - \langle \hat{n}_{e_s} \rangle) C_{h_p, e_p} - \langle \hat{n}_{e_p} \rangle C_{h_p, e_s} \\ &- \langle \hat{n}_{h_p} \rangle C_{e_s, e_p} - C_{h_p, e_s, e_p}. \end{aligned} \quad (37)$$

At the beginning of the time evolution, correlations have not built up yet and the increase of the s -shell population after

the Boltzmann equation is equally fast, which is reflected by the equal slopes of the curves in Fig. 2(b). As the p -exciton population is reduced, positive correlations between the p -shell states are generated, as well as negative correlations between both these states and the s -electron state occupied in the final configuration [see Fig. 2(c)]. A comparison with Eq. (37) reveals that the contributing two-particle correlations always favor the transition, which generates them, while the three-particle correlation does so only after about 250 fs.

As the WL carrier density is increased to a (small) finite value, additional scattering channels are opened, allowing for all possible configurations to be populated and eventually thermalizing the QD system. In thermal equilibrium, all correlations vanish in the case of free particles according to Wick's theorem,⁵² so that again both the Boltzmann equation and the vNL equation propagate towards the same steady state. As shown in Fig. 2(d), this leads to a relaxation of the p exciton to the s shell via intermediate steps. Figure 2(e) reveals that the QD-assisted hole ejection discussed for $n_{\text{WL}} = 0 \text{ cm}^{-2}$ is weakened and mixed with other processes, leading to a subexponential increase of the s -shell electron occupancy. Moreover, relaxation of the hole to the s shell takes place. However, the faster QD-assisted ejection of holes from the s shell into the WL leads to an immediate decrease of the s -shell occupancy in the case of the fully correlated dynamics [cf. Fig. 4(b)]. This behavior is not reproduced by the Boltzmann equation, which yields a monotonous increase of the s -shell hole population. The result can again be explained by formulating the decrease of the s -shell hole occupancy due to this process in terms of correlations

$$\begin{aligned} \langle \hat{n}_{h_s} \hat{n}_{e_p} (1 - \hat{n}_{e_s}) \rangle &= \langle \hat{n}_{h_s} \rangle \langle \hat{n}_{e_p} \rangle (1 - \langle \hat{n}_{e_s} \rangle) \\ &+ (1 - \langle \hat{n}_{e_s} \rangle) C_{h_s, e_p} - \langle \hat{n}_{e_p} \rangle C_{h_s, e_s} \\ &- \langle \hat{n}_{h_s} \rangle C_{e_s, e_p} - C_{h_s, e_s, e_p}, \end{aligned} \quad (38)$$

and using the correlations shown in Fig. 2(f). In the Boltzmann solution, the ejection of holes from the s shell is underestimated to such an amount that a markedly too fast filling of the s -shell hole state is predicted.

Note that with higher WL carrier densities, more and more scattering processes become important in the dynamics. Thus, a consideration of only a few processes and the corresponding

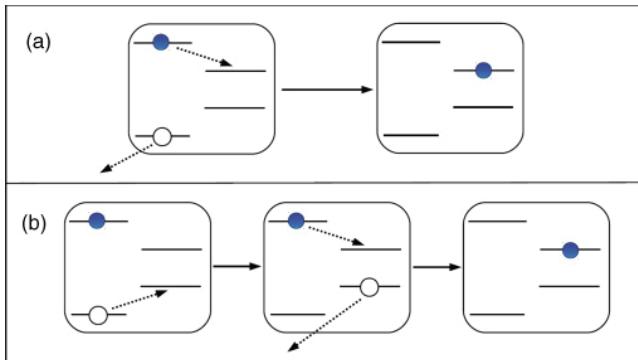


FIG. 4. (Color online) (a) Transition from configuration $|1001\rangle$ to $|0010\rangle$ via QD-assisted hole ejection. (b) Successive transitions from configuration $|1001\rangle$ to $|0101\rangle$ (OX_p) via WL-assisted hole relaxation and to $|0010\rangle$ via QD-assisted hole ejection.

correlations is not sufficient to understand the dynamics in detail. A further increase of the WL carrier density to medium and high values leads to a faster population of the s exciton and subsequently the s - p biexciton (see Fig. 3). At a density $n_{\text{WL}} = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, the QD is almost entirely filled after 4 ps. This is a consequence of capture and relaxation processes becoming more effective. Furthermore, the discrepancy between both pictures becomes less significant for high WL carrier densities, which means that Pauli correlations are less important and die out faster in this regime. This is due to the fact that many configurations are connected by efficient scattering channels, especially by fast carrier exchange with the reservoir. In contrast to this, in the low-density case, only few such channels are open, so that information about states being occupied simultaneously is retained much longer in the QD system. In other words, a small number of processes bringing the system out of the initial state will lead to a nearly exponential behavior in the fully correlated dynamics, which can not be reproduced by the nonexponential behavior resulting from the Boltzmann equation. With a growing number of scattering channels, this discrepancy is weakened, and the suitability of the Boltzmann equation to describe the system increases.

To close this chapter, a second initial condition without correlations shall be briefly presented, which is the case of an empty QD: $\rho_0 = |0X\rangle\langle 0X|$ and $f_v = 0$. Results of the time evolution for a medium WL carrier density are shown in Fig. 5. It can be seen that correlations build up in this case as well, although the difference between fully correlated and Boltzmann dynamics appears to be less significant for the s -shell occupancy than in the case discussed with Fig. 3(b).

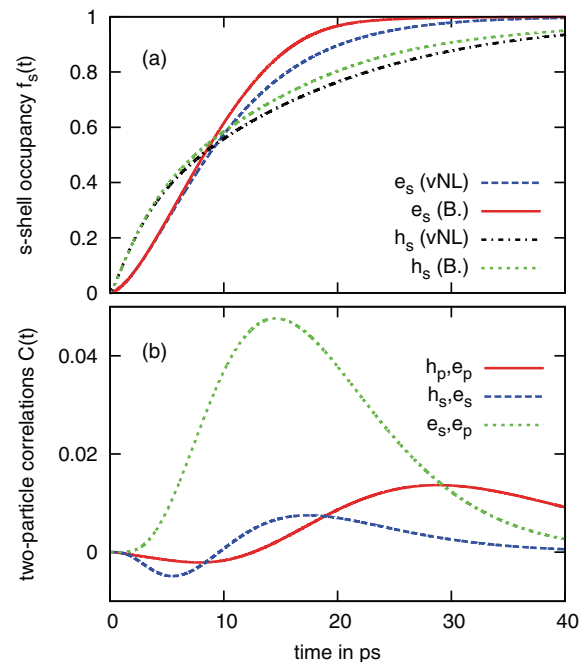


FIG. 5. (Color online) Time evolution of the initially empty QD system at $T = 77 \text{ K}$ in the presence of a WL carrier density $n_{\text{WL}} = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. (a) contains the filling of the s -shell states $|2\rangle$ (h_s) and $|3\rangle$ (e_s) in both pictures (vNL: von Neumann-Lindblad equation; B: Boltzmann equation). (b) shows some chosen two-particle correlations [see definition (32)].

Moreover, as carriers have to be injected into the QD first, the buildup of correlations takes more time here. We conclude that correlations are more important in situations where carriers are simultaneously excited in the QD before thermalization begins.

C. Coulomb correlations

To illustrate the effects of QD carrier correlations due to the Coulomb interaction between the QD carriers, as discussed in Sec. II E, we compare the time evolution of the QD system described by the vNL equation (31) with free-particle and renormalized energies. As reservoir parameters, we choose a temperature $T = 300$ K and WL carrier densities $n_{\text{WL}} = 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ as well as $n_{\text{WL}} = 5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Note the different choice of temperature compared to the previous section. It is due to the fact that at low temperatures and for elevated WL carrier densities, the QD is practically filled with electrons and holes, irrespective of any correlation between the QD carriers. Consequently, effects of renormalization in the steady state, which shall be demonstrated in this section, are negligible in this parameter regime. Figure 6 exhibits the resulting time evolution with a p exciton as initial state.

A comparison of the curves obtained with the vNL equation for a low WL carrier density reveals that while the number of

electrons in the QD is only slightly changed due to Coulomb interaction, the number of holes increases significantly. This can be seen as an attraction of holes by the negatively charged QD, which is an effective result of the modification of scattering rates due to the renormalized transition energies. As an example for this, we discuss again the QD-assisted hole ejection shown in Fig. 4, which is dominant for low densities in the case of free carriers. A hole is scattered into the WL by exactly the amount of energy gained in the relaxation of the electron. If Coulomb interaction is taken into account, the ejection requires additional energy to compensate for the attractive potential between electron and hole, which amounts to approximately 20 meV at a density $n_{\text{WL}} = 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Thus, hole ejection from the p shell takes place into a WL state with smaller wave number, resulting in a different QD-WL overlap and therefore a different rate for the process. In this case, the rate is reduced by this effect, while hole ejection from the s shell is even turned impossible by the strict energy conservation. The former results in a slower increase of the s -shell electron occupancy, while the latter benefits the increase of the s -shell hole occupancy, as shown in Fig. 6(b). A comparison of both curves with the Boltzmann result reveals that in this case, the effects of Pauli correlations and Coulomb correlations point in different directions: one is favoring QD-

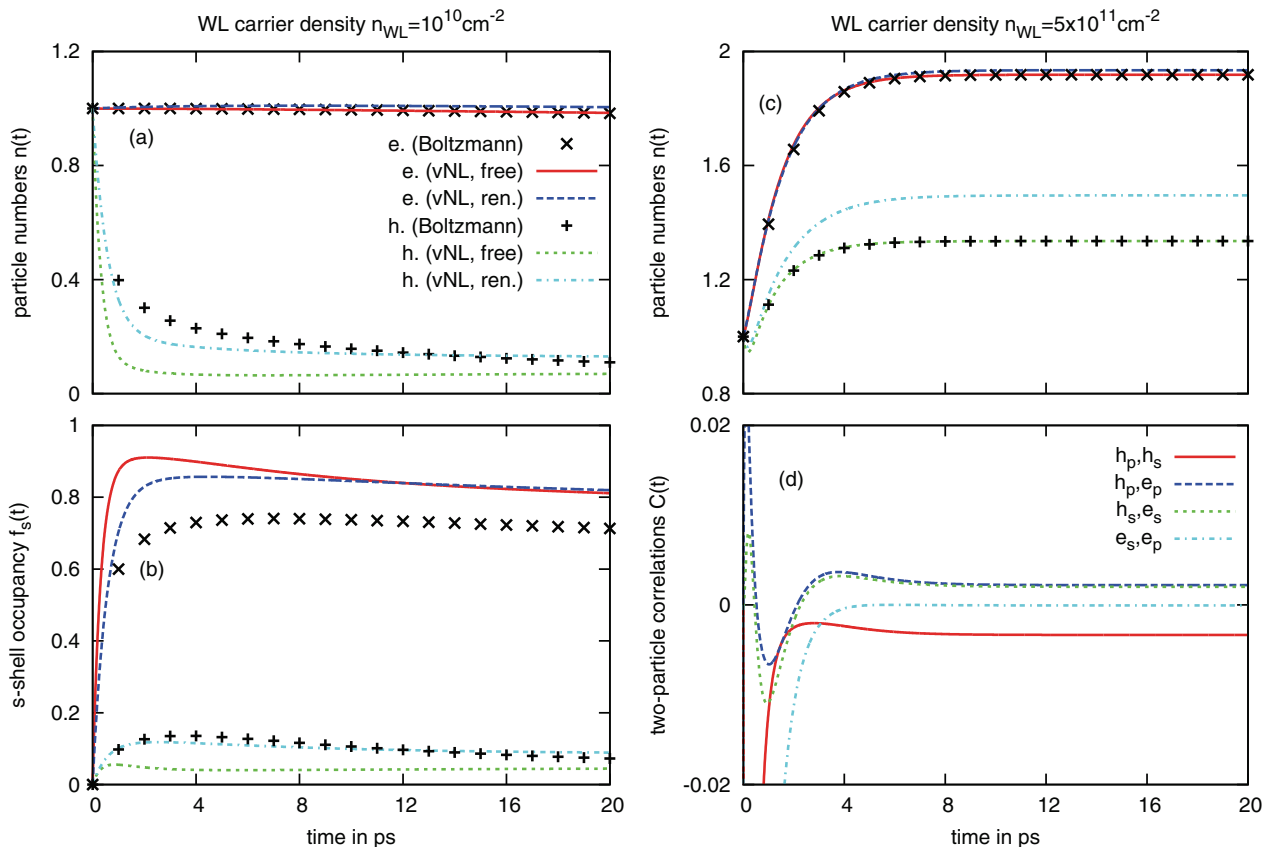


FIG. 6. (Color online) Time evolution of the QD system at $T = 300$ K for the initial state of a QD p exciton in the presence of a WL carrier density of $n_{\text{WL}} = 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ (a), (b) and $n_{\text{WL}} = 5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ (c), (d), respectively. (a) and (c) exhibit the number of electrons (e) and holes (h) inside the QD from the solution of the Boltzmann equation, the von Neumann–Lindblad equation fully considering Pauli correlations (vNL, free) and Pauli plus Coulomb correlations (vNL, ren.), respectively. (b) shows the filling of the s -shell states $|2\rangle$ (h) and $|3\rangle$ (e) for $n_{\text{WL}} = 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. (d) provides some chosen two-particle correlations for $n_{\text{WL}} = 5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ and renormalized energies [see definition (32)].

assisted hole ejection processes, while the other is opposing them. Nevertheless, by absolute means, the effect of Pauli correlations is the stronger one, at least in the initial evolution. For long times, both calculations with unrenormalized energies underestimate the number of holes in the QD.

In the regime of high WL carrier densities, where screening effects are much stronger, the relative importance of transition energy renormalization is considerably reduced, although the total number of carriers in the QD is increased. At the same time, Pauli correlations play no role anymore, as has been discussed already.

Moreover, a part of the correlations built up during the time evolution is retained in thermal equilibrium, in contrast to the case of free QD carriers. As expected, the correlations of particles with different charge are positive, whereas particles with equal charge tend to appear in the QD independently rather than together [see Fig. 6(d)]. Both electronic states will be occupied with a probability close to unity, so that the correlation between those states is negative, but very small. The dependence of the absolute values of Coulomb correlations on the WL carrier density is nontrivial, as it involves an interplay of attractive and repulsive interactions that will in general compensate to some degree.

D. Scattering rates

In this section, we present numerical results for the WL carrier density dependence of rates belonging to the most important types of scattering processes in our model system at temperatures $T = 77$ and 300 K. For the calculation in Fig. 7, we took into account renormalization of transition energies, but we chose only transitions in which no additional carriers are present in the QD. For instance, transitions due to WL-assisted capture processes involve merely the carrier being captured into the QD. Thus, only the QD-assisted capture and ejection rates shown here are modified with respect to the unrenormalized case. For all types of processes, additional carriers in the QD, which do not take part directly in the transition, modify the rates, but do not drastically change their overall dependence on the WL carrier density.

The efficiency of the various scattering processes has already been discussed in detail in Ref. 27. However, there equilibrium scattering rates are presented, which contain not only WL populations, but also QD populations in thermal equilibrium, which together enter the Boltzmann scattering integrals. On the other hand, the rates γ contributing to the vNL equation depend only on WL populations, while QD populations are contained in the density matrix and can thus

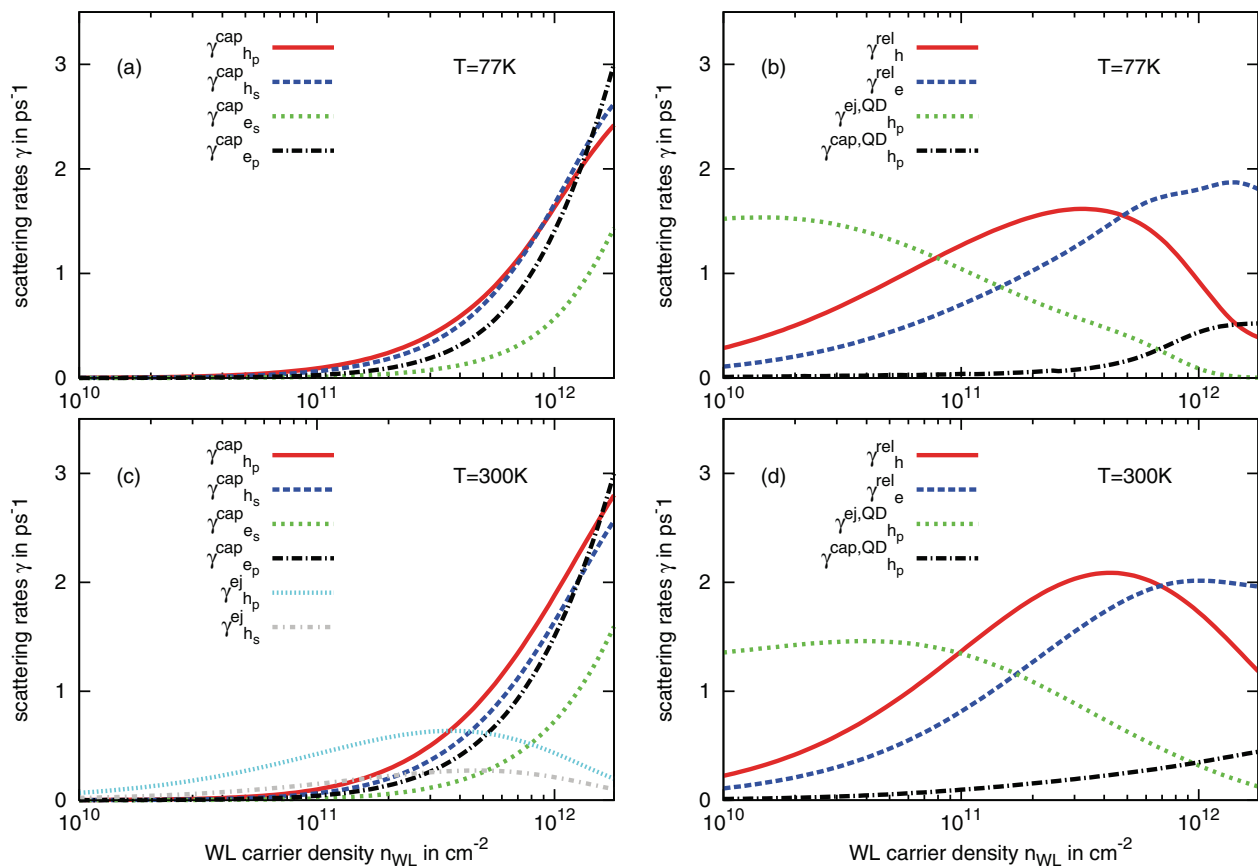


FIG. 7. (Color online) Scattering rates γ between QD configurations with renormalized transition energies vs WL carrier density n_{WL} . (a) and (c) provide rates for capture and ejection processes into and from the confined single-particle states at $T = 77$ and 300 K, respectively. (b) and (d) show rates for WL-assisted relaxation processes from confined excited to ground states (γ_e^{rel} , γ_h^{rel}) and for QD-assisted capture and ejection processes of the p -shell hole ($\gamma_{h_p}^{\text{cap,QD}}$, $\gamma_{h_p}^{\text{ej,QD}}$) at $T = 77$ and 300 K, respectively. In all cases, no additional carriers are present in the QD.

be arbitrarily far away from the thermal equilibrium of the WL occupation. This leads to different expressions for all scattering rates involving two or three QD states, but to coinciding expressions in the case of WL-assisted capture and ejection processes, as long as energy renormalization is neglected. As an example for the differences between the Lindblad rates γ and the Boltzmann rates, we consider the QD-assisted hole ejection, which was already discussed in Secs. III B and III C. In terms of Lindblad rates, it is the fastest Coulomb scattering process at low WL carrier densities and fully contributes in the presence of a single p exciton in the QD. When considering the coupled QD-WL system in thermodynamic equilibrium, in the low-density limit, the QD population vanishes (which is a different situation) and the rates according to Boltzmann scattering integrals are suppressed.²⁷ The discussed Lindblad rate also relies on a low population of holes in the WL, so that its efficiency decreases at elevated densities, even more so at low temperatures. At the same time, the reverse process becomes possible, but never reaches the efficiency of most of the WL-assisted capture and relaxation processes.

A similar behavior of all rates shown above can be predicted for a situation in which two spin subsystems are populated in the WL and in the QD. In that case, the corresponding total WL carrier density leads to a smaller chemical potential and thus to smaller WL carrier populations entering the scattering rates. Hence, the curves in Fig. 7 are shifted towards larger densities to some degree. Additionally, the direct contributions to all WL-assisted processes increase by a factor of 2.

IV. COHERENT EXCITATION OF A p EXCITON IN THE PRESENCE OF WL CARRIERS

After studying the effects of Pauli and Coulomb correlations on the evolution of an incoherently excited system, we shall at last briefly discuss situations in which coherences are present in the QD. A generalization of the Boltzmann equation for the population dynamics to scattering integrals including interband-transition density matrix elements via the so-called polarization scattering has been discussed, e.g., in Ref. 53.

Due to the numerical complexity of such a treatment, we omit a direct comparison and focus on the results with full QD carrier correlations.

In the following, we consider an initially empty single QD at $T = 77$ K in the presence of a previously created WL carrier density. The QD is coherently pumped by a pulsed source tuned to the p -exciton transition ($0X \rightarrow 1X_p$), where the pulse is assumed to have Gaussian shape with an area of 0.2π and a full width at half maximum (FWHM) of 120 ps. The coherent pump is modeled by a Hamiltonian H_P in the vNL equation (31):

$$\dot{\rho} = -\frac{i}{\hbar}[H_S + H_P, \rho] + L(\rho), \quad (39)$$

which can be written in the form

$$H_P = id_{cv}E(t)(e_p h_p - h_p^\dagger e_p^\dagger). \quad (40)$$

It is a generalization of the Hamiltonian used in Ref. 54 for atomic systems in the sense that it conveys transitions between all pairs of configurations that differ by a p exciton, regardless of additional carriers in the QD. Bringing it to the interaction picture w.r.t. H_S and applying the RWA, its components in the configuration basis read as, up to a sign,

$$\langle I|H_P|J\rangle = \frac{id_{cv}}{2}E_0(t)[e^{i\delta_{IJ}t}\delta_{n_X^I, n_X^J-1} - e^{-i\delta_{IJ}t}\delta_{n_X^I, n_X^J+1}]. \quad (41)$$

Here, $E_0(t)$ is the envelope of the external field, δ_{IJ} denotes the detuning of the transition $|J\rangle \rightarrow |I\rangle$ against the pump frequency due to Coulomb shifts, and $n_X^I = \{0, 1\}$ is the number of p excitons in configuration $|I\rangle$. Note that the eigenstates of H_S are not eigenstates of H_P , so that during the pulsed excitation, the system-reservoir interaction is not described properly in the sense discussed in Sec. II C2. However, the pulse is short and we are mainly interested in the system dynamics after the excitation.

Figure 8 shows the creation of polarizations in the system due to the pulse as well as their subsequent attenuation due to dephasing processes. The QD polarizations are readily

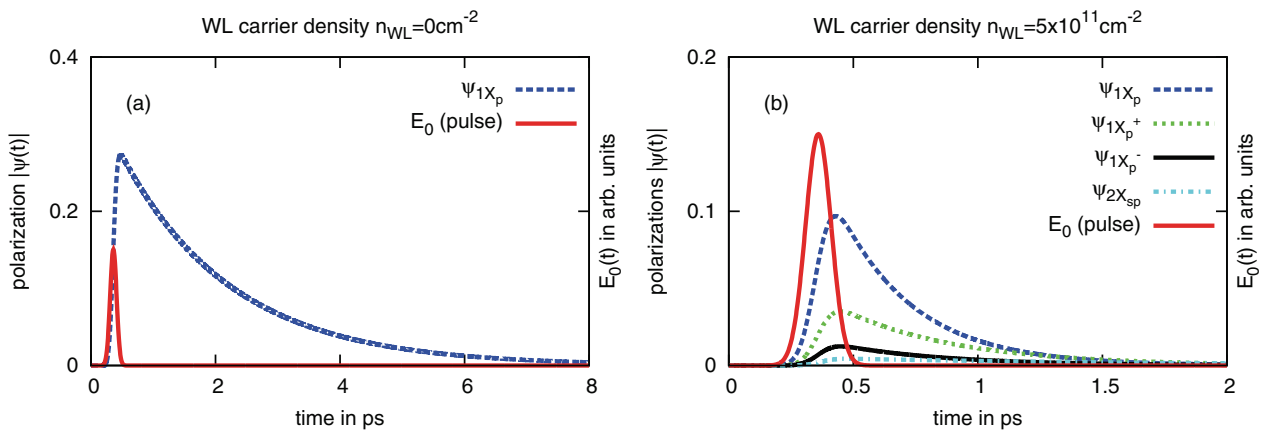


FIG. 8. (Color online) Time evolution of the QD system at $T = 77$ K under pulsed optical excitation of the p -exciton transition in the presence of a WL carrier density of $n_{WL} = 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ (a) and $n_{WL} = 5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ (b), respectively. Shown is the modulus of the optically induced polarization (ψ_{1X_p} : transition between $0X$ and $1X_p$; $\psi_{1X_p^+}$: transition between h_s and $1X_p^+$; $\psi_{1X_p^-}$: transition between e_s and $1X_p^-$; $\psi_{2X_{sp}}$: transition between $1X_s$ and $2X_{sp}$) together with the envelope $E_0(t)$ of the optical pulse.

available as off-diagonal density matrix elements, e.g., $\psi_{1X_p} = \langle 0000|\rho|1001\rangle$. According to the vNL equation (31), any polarization ρ_{IJ} is attenuated if either of the configurations $|I\rangle$ and $|J\rangle$ is an initial state of at least one scattering process. In the limit of zero WL carrier density, only one such scattering process involving the empty QD or the p exciton is possible, namely, the WL-assisted hole ejection [see Fig. 4(a)]. It leads to a dephasing rate of $\Gamma = \gamma_{|0010\rangle,|1001\rangle}/2$ in accordance with the vNL equation, which can be extracted by fitting the polarization ψ_{1X_p} after the pulse with an exponential.

At a density of $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, many scattering channels are open, leading to a significantly increased dephasing rate. Moreover, additional polarizations are generated, as the corresponding configurations are populated due to scattering during the pulse. As discussed above, this scattering is only approximately described during the pulse, while a dephasing rate can be assigned to the polarization decay after the pulse.

In a last step, we would like to quantify the dephasing Γ of the p -exciton transition shown in Fig. 8 depending on the WL carrier density. This can be accomplished by systematically fitting the polarization ψ_{1X_p} after the pulse with an exponential of the form $a \cdot e^{-\Gamma t}$. The same is done for the s -exciton transition ($0X \rightarrow 1X_s$) after excitation with a corresponding optical pulse. The result is shown in Fig. 9. The dephasing of the p -exciton transition is already visible at low densities, which is mainly due to the WL-assisted hole ejection discussed above (see also Fig. 7). It grows with the WL carrier density, as relaxation of carriers from the p to the s shell gradually becomes more and more effective. Comparable processes are not available for the s -exciton transition, so that its dephasing is kept very low for small and medium densities. A remarkable increase of the slope for both transitions is observed between $n_{\text{WL}} = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ and $n_{\text{WL}} = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, where the electron and hole populations at the respective band edges rise significantly, making carrier capture the dominant dephasing process. A similar behavior can also be expected for different QD materials and geometries, with the “jump” of

the dephasing curve being more or less sharp, depending on the reservoir temperature.

V. CONCLUSIONS

We have discussed the effects of carrier correlations in a single QD by comparing the carrier dynamics described by a Boltzmann equation (1) with the fully correlated dynamics governed by a von Neumann–Lindblad equation (11). In two steps, we took into account QD carrier correlations beyond the Boltzmann equation generated by the exact treatment of Pauli blocking (“Pauli correlations”) and, furthermore, correlations generated by energy renormalizations due to Coulomb interaction between the QD carriers (“Coulomb correlations”).

Coupling of the QD to a WL via Coulomb interaction gives rise to various scattering processes between the QD configurations, whereby the latter naturally include full Pauli correlations. The corresponding rates have been evaluated under the assumption that the WL acts as a bath and is occupied with electrons and holes in a thermal equilibrium state. Of all the processes, only the class of QD-assisted hole ejection is retained at very low WL carrier densities, leading to an exponential time evolution of the system in the presence of QD carrier correlations. The Boltzmann equation with its mean-field approximation to the Pauli interaction leads to significant deviations in the dynamics, as it results in a power-law behavior without a constant rate assigned to it. With increasing WL carrier density, more scattering processes appear in the system. This leads to a fast dissipation of information about simultaneous occupation of states and therefore renders Pauli correlations irrelevant at high densities.

Coulomb interaction solely between the QD carriers results in a renormalization of transition energies depending on the presence of additional carriers in the QD, which do not take part directly in the respective scattering process. Thus, it modifies the scattering rates and introduces Coulomb correlations into the QD system. This changes the carrier dynamics on short time scales and the particle numbers in the QD also on larger time scales, especially in the regime of low WL carrier density. In the high-density regime, strong screening reduces the renormalization and hereby its relative effect on particle dynamics and numbers.

It can be concluded that for low WL carrier densities, neither Pauli correlations nor Coulomb correlations can be safely neglected if the dynamics of single-particle states in the QD are to be predicted qualitatively and quantitatively. Moreover, the steady state of the QD may be strongly influenced by Coulomb correlations, even if nonthermal situations are concerned. However, in the high-density regime, both types of QD carrier correlations play a lesser role. This implies that a description of carrier dynamics by a Boltzmann equation is more reliable in this regime. Furthermore, in a configuration-based model for a QD laser operating at elevated carrier densities, it might be justified to neglect the influence of additional carriers in the QD on scattering rates and remain with a much smaller number of Lindblad terms, as in Eqs. (20)–(23). As carrier capture and relaxation are the dominant processes, one may even relinquish the third class of Lindblad terms (23) for simplicity reasons.

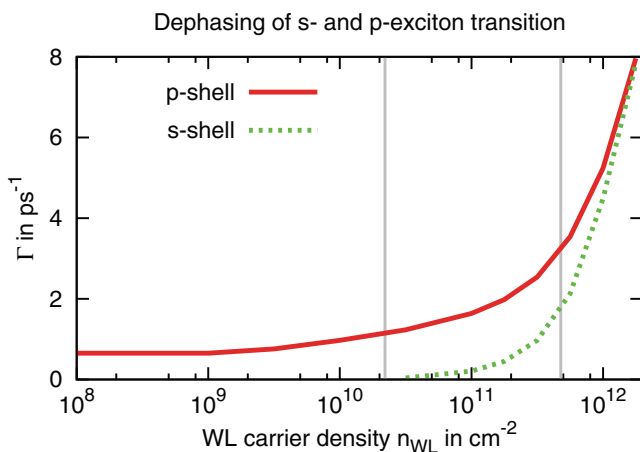


FIG. 9. (Color online) Dephasing Γ of the s - and p -exciton transition (between the configurations $0X$ and $1X_s$ resp. $1X_p$) for $T = 77 \text{ K}$ due to Coulomb scattering vs the WL carrier density n_{WL} . The vertical lines mark the density range in which the population of holes at the valence-band edge increases from 0.1 to 0.9.

Based on the density-dependent behavior of Coulomb scattering rates, it is also shown that dephasing, as described by the vNL equation, increases significantly in the region where the chemical potentials of electrons and holes cross the band edges. The width of this region is predicted to increase with the temperature.

ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank C. Gies for critical reading of the manuscript and valuable discussions. This work was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft and the Bundesministerium für Bildung und Forschung.

*www.itp.uni-bremen.de

- ¹D. Bimberg, M. Grundmann, and N. N. Ledentsov, *Quantum Dot Heterostructures* (Wiley, Chichester, 1999).
- ²W. W. Chow, M. Lorke, and F. Jahnke, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **17**, 1349 (2011).
- ³J. Hendrickson, B. C. Richards, J. Sweet, S. Mosor, C. Christenson, D. Lam, G. Khitrova, H. M. Gibbs, T. Yoshie, A. Scherer, O. B. Shchekin, and D. G. Deppe, *Phys. Rev. B* **72**, 193303 (2005).
- ⁴S. Reitzenstein, A. Bazhenov, A. Gorbunov, C. Hofmann, S. Münch, A. Löffler, M. Kamp, J. P. Reithmaier, V. D. Kulakovskii, and A. Forchel, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 051107 (2006).
- ⁵S. Strauf, K. Hennessy, M. T. Rakher, Y.-S. Choi, A. Badolato, L. C. Andreani, E. L. Hu, P. M. Petroff, and D. Bouwmeester, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 127404 (2006).
- ⁶S. M. Ulrich, C. Gies, S. Ates, J. Wiersig, S. Reitzenstein, C. Hofmann, A. Löffler, A. Forchel, F. Jahnke, and P. Michler, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 043906 (2007).
- ⁷P. Michler, A. Kiraz, C. Becher, W. V. Schoenfeld, P. M. Petroff, L. Zhang, E. Hu, and A. Imamoglu, *Science* **290**, 2282 (2000).
- ⁸C. Santori, D. Fattal, J. Vuckovic, G. Solomon, and Y. Yamamoto, *Nature (London)* **419**, 594 (2002).
- ⁹M. Nomura, N. Kumagai, S. Iwamoto, Y. Ota, and Y. Arakawa, *Opt. Express* **17**, 15975 (2009).
- ¹⁰S. Strauf and F. Jahnke, *Laser Photonics Rev.* **5**, 607 (2011).
- ¹¹C. Gies, M. Florian, P. Gartner, and F. Jahnke, *Opt. Express* **19**, 14370 (2011).
- ¹²T. S. Sosnowski, T. B. Norris, H. Jiang, J. Singh, K. Kamath, and P. Bhattacharya, *Phys. Rev. B* **57**, R9423 (1998).
- ¹³J. Urayama, T. B. Norris, J. Singh, and P. Bhattacharya, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4930 (2001).
- ¹⁴F. Quochi, M. Dinu, N. H. Bonadeo, J. Shah, L. N. Pfeiffer, K. W. West, and P. M. Platzman, *Phys. B (Amsterdam)* **314**, 263 (2002).
- ¹⁵F. Quochi, M. Dinu, L. N. Pfeiffer, K. W. West, C. Kerbage, R. S. Windeler, and B. J. Eggleton, *Phys. Rev. B* **67**, 235323 (2003).
- ¹⁶P. Borri, W. Langbein, U. Woggon, V. Stavarache, D. Reuter, and A. D. Wieck, *Phys. Rev. B* **71**, 115328 (2005).
- ¹⁷H. Kurtze, J. Seebeck, P. Gartner, D. R. Yakovlev, D. Reuter, A. D. Wieck, M. Bayer, and F. Jahnke, *Phys. Rev. B* **80**, 235319 (2009).
- ¹⁸A. Laucht, M. Kaniber, A. Mohtashami, N. Hauke, M. Bichler, and J. J. Finley, *Phys. Rev. B* **81**, 241302 (2010).
- ¹⁹P. Borri, V. Cesari, and W. Langbein, *Phys. Rev. B* **82**, 115326 (2010).
- ²⁰U. Bockelmann and T. Egeler, *Phys. Rev. B* **46**, 15574 (1992).
- ²¹I. Vurgaftman, Y. Lam, and J. Singh, *Phys. Rev. B* **50**, 14309 (1994).
- ²²A. L. Efros, V. A. Kharchenko, and M. Rosen, *Solid State Commun.* **93**, 281 (1995).
- ²³T. Inoshita and H. Sakaki, *Phys. Rev. B* **56**, R4355 (1997).
- ²⁴M. Brasken, M. Lindberg, M. Sopanen, H. Lipsanen, and J. Tulkki, *Phys. Rev. B* **58**, R15993 (1998).
- ²⁵H. Jiang and J. Singh, *IEEE J. Quantum Electron.* **34**, 1188 (1998).
- ²⁶T. Stauber, R. Zimmermann, and H. Castella, *Phys. Rev. B* **62**, 7336 (2000).
- ²⁷T. R. Nielsen, P. Gartner, and F. Jahnke, *Phys. Rev. B* **69**, 235314 (2004).
- ²⁸J. Seebeck, T. R. Nielsen, P. Gartner, and F. Jahnke, *Phys. Rev. B* **71**, 125327 (2005).
- ²⁹M. Kira and S. Koch, *Semiconductor Quantum Optics* (Cambridge University Press, New York, 2012).
- ³⁰W. Schäfer and M. Wegener, *Semiconductor Optics and Transport Phenomena*, 1st ed. (Springer, Berlin, 2002).
- ³¹R. Binder, D. Scott, A. E. Paul, M. Lindberg, K. Henneberger, and S. W. Koch, *Phys. Rev. B* **45**, 1107 (1992).
- ³²L. Bányai, Q. T. Vu, B. Mieck, and H. Haug, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 882 (1998).
- ³³V. Axt and A. Stahl, *Z. Phys. B: Condens. Matter* **93**, 195 (1994).
- ³⁴J. Fricke, *Ann. Phys. (NY)* **252**, 479 (1996).
- ³⁵W. Hoyer, M. Kira, and S. W. Koch, *Phys. Rev. B* **67**, 155113 (2003).
- ³⁶M. Kira and S. Koch, *Eur. Phys. J. D* **36**, 143 (2005).
- ³⁷N. Baer, C. Gies, J. Wiersig, and F. Jahnke, *Eur. Phys. J. B* **71**, 411 (2006).
- ³⁸C. Gies, J. Wiersig, M. Lorke, and F. Jahnke, *Phys. Rev. A* **75**, 013803 (2007).
- ³⁹M. Grundmann and D. Bimberg, *Phys. Rev. B* **55**, 9740 (1997).
- ⁴⁰M. Grundmann and D. Bimberg, *Phys. Status Solidi A* **164**, 297 (1997).
- ⁴¹J. Urayama, T. B. Norris, J. Singh, and P. Bhattacharya *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4930 (2001).
- ⁴²H. J. Carmichael, *Statistical Methods in Quantum Optics 1* (Springer, Berlin, 1999).
- ⁴³G. Lindblad, *Commun. Math. Phys.* **48**, 119 (1976).
- ⁴⁴A. G. Redfield, in *Advances in Magnetic Resonance*, edited by J. S. Waugh (Academic Press, New York, 1965), Vol. 1, p. 1.
- ⁴⁵B. Palmieri, D. Abramavicius, and S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* **130**, 204512 (2009).
- ⁴⁶A. Kuehl and W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **116**, 263 (2002).
- ⁴⁷J. M. Jean, R. A. Friesner, and G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **96**, 5827 (1992).
- ⁴⁸P. de Bree and D. A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **70**, 790 (1979).
- ⁴⁹F. E. Figueirido and R. M. Levy, *J. Chem. Phys.* **97**, 703 (1992).
- ⁵⁰C. C. Gerry and P. L. Knight, *Introductory Quantum Optics* (Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2005).
- ⁵¹T. Wimbauer, K. Oettinger, A. L. Efros, B. K. Meyer, and H. Brugger *Phys. Rev. B* **50**, 8889 (1994).
- ⁵²A. L. Fetter and J. D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems* (McGraw-Hill, New York, 1971).
- ⁵³F. Jahnke, M. Kira, and S. W. Koch, *Z. Phys. B: Condens. Matter* **104**, 559 (1997).
- ⁵⁴Y. Mu and C. M. Savage, *Phys. Rev. A* **46**, 5944 (1992).

3.7 Publikation II: “Combined influence of Coulomb interaction and polarons on the carrier dynamics in InGaAs quantum dots”

Combined influence of Coulomb interaction and polarons on the carrier dynamics in InGaAs quantum dots

A. Steinhoff,¹ H. Kurtze,² P. Gartner,^{1,3} M. Florian,¹ D. Reuter,⁴ A. D. Wieck,⁴ M. Bayer,² and F. Jahnke¹

¹*Institut für Theoretische Physik, Universität Bremen, 28334 Bremen, Germany*

²*Experimentelle Physik 2, Technische Universität Dortmund, 44221 Dortmund, Germany*

³*National Institute of Materials Physics, Bucharest-Magurele, Romania*

⁴*Angewandte Festkörperphysik, Ruhr-Universität Bochum, 44780 Bochum, Germany*

(Received 15 July 2013; published 22 November 2013)

Experimental results for the carrier capture and relaxation dynamics in self-organized semiconductor quantum dots are analyzed using a microscopic theory. Time-resolved differential transmission changes of the quantum-dot transitions after ultrafast optical excitation of the barrier states are studied in a wide range of carrier temperatures and excitation densities. The measurements can be explained by quantum-dot polaron scattering and their excitation-dependent renormalization due to additional Coulomb scattering processes. Results of configuration-picture and single-particle-picture descriptions, both with nonperturbative transition rates, show good agreement with the experiments while Boltzmann scattering rates lead to a different excitation density and temperature dependence.

DOI: [10.1103/PhysRevB.88.205309](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.205309)

PACS number(s): 78.67.Hc, 73.21.La, 73.20.Mf, 78.47.jg

I. INTRODUCTION

In the past, extensive investigations of the carrier scattering processes in semiconductor quantum dots (QDs) have been performed both experimentally^{1–7} and theoretically^{8–18} due to their numerous applications in optoelectronics devices and for semiconductor quantum optics. In QDs the energy levels are completely quantized. From the viewpoint of perturbation theory, energy relaxation of QD-confined carriers toward lower states only occurs when a scattering mechanism exactly fulfills energy conservation in terms of free-carrier states, which is expressed by a δ function in Fermi's golden rule. In the case of phonon scattering, phonon dispersions must be evaluated or multiphonon processes have to be taken into account. However, the longitudinal optical (LO) phonon dispersion is small, and longitudinal acoustic (LA) phonons as well as higher-order processes (such as LO-LA phonon combinations) turned out to contribute only weakly to the redistribution of carriers.^{9,15} In experiment, though, efficient carrier relaxation was observed. This has led to the puzzling question of which mechanisms override the “phonon bottleneck”. Carrier-carrier interaction processes were proposed,² and indeed, when scattering partners are available, Coulomb scattering can provide efficient carrier relaxation. Regarding the interaction with LO phonons, it was demonstrated that perturbation theory does not provide the full answer for modeling QDs and that quasiparticles (“polarons”) emerging from the nonperturbative carrier-phonon interaction should be considered.^{12,19,20}

Instead of sharp energies, these quasiparticles represent an extended energy range due to phonon replicas and their broadening. Spectral functions reflect these properties, and transition rates depend on the overlap between the spectral functions of the involved states.^{21,22} For the low-temperature regime and in the long-time limit, polaron satellites and hybridizations show small broadenings which end up in low scattering rates within a model that solely considers carrier scattering due to polarons. In the ultrafast time domain, however, spectral

functions are not yet sharply defined and non-Markovian effects temporally lift the energy-conservation condition.^{23,24} It has also been shown that coupling of LO phonons to plasmons in doped heterostructures leads to the formation of quasiparticles referred to as “plasmon LO phonons”, which exhibit a stronger dispersion than LO phonons alone and hence enable efficient scattering of QD carriers.^{25,26}

Carrier-carrier Coulomb interaction provides additional scattering channels due to the coupling of localized QD states and delocalized states, which are provided by energetically nearby wetting layer (WL) or barrier material. In the past, carrier-carrier Coulomb scattering has been mainly addressed in terms of Boltzmann transition rates.^{8,13–16,18,27,28} Such a treatment relies on a single-particle description of carrier excitations. In its simplest form, it is derived from Fermi's golden rule. Quantum kinetic models, e.g., based on the nonequilibrium Green's function technique, allow for the inclusion of non-Markovian effects and quasiparticle renormalizations, e.g., when the carrier scattering is used to determine interaction-induced dephasing in optical absorption and gain spectra.^{29,30} Recently it has been pointed out that the co-action of carrier-carrier and carrier-phonon interaction contributes in a nontrivial way, since both interactions lead to quasiparticle renormalizations, which in turn act back on the individual scattering efficiencies.³¹ Another question, which has been addressed, is about the use of a configuration-picture description of QD excitations, which accounts for the different multiexciton states, in comparison to the usual single-particle picture description, which considers the averaged carrier populations of the single-particle states.³²

Among the many issues is the relative importance of carrier scattering with LO phonons versus the Coulomb scattering and their temperature and excitation density dependence. In this paper, we compare systematic experimental results to a novel theoretical approach, which includes the configuration-picture description of QD excitations and the co-action of Coulomb and polaron scattering within a nonperturbative theory.

II. EXPERIMENTAL SETUP AND RESULTS

A. Overview

Time-resolved differential transmission (TRDT) experiments were performed with samples containing ten layers of nominally undoped (In,Ga)As/GaAs QDs. The density of dots in each layer was estimated to $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. By postgrowth thermal annealing at various temperatures, the confinement potential heights of the QDs (taken as the energy difference between WL and ground-state emission) were shifted in a wide range for different pieces of the as-grown sample. The QD samples were kept in an optical cryostat with a variable temperature insert.

The temporal evolution of carriers in the QDs after pulsed excitation was studied by time-resolved pump-probe spectroscopy: We used two synchronized Ti:sapphire lasers whose emission wavelengths could be tuned independently. Each laser emitted 1.5-ps pulses with a repetition rate of 75.6 MHz and the temporal jitter between the two linearly polarized pulse trains was less than 1 ps. The temporal delay Δt between the pulses was altered with a mechanical delay line with a precision of 100 fs. One laser with variable power served as a pump that excited carriers in the GaAs barrier at 1.55 eV. The other laser, the probe, tested the populations in the QD states. The reference pump excitation density was $I_0 = 40 \text{ W/cm}^2$; the fixed probe density was ten times weaker. The probe laser energy was tuned over a wide range, mapping all QD-confined states including the WL. From comparison of QD photoluminescence (PL) spectra taken at varying pump excitation power (not shown), we estimate that the average bright exciton occupation per QD is clearly below ~ 2 per excitation cycle with the reference density I_0 .

A pair of balanced photodiodes connected to a lock-in amplifier was employed for detection. The resulting time-resolved transmission signal gives the difference between the probe beam sent through the sample, recorded with or without pump illumination. Thereby the probe absorption under the specific conditions initiated by the initial pump excitation and the subsequent carrier dynamics is detected. The signal is positive if the transmission is enhanced by the pump action, whereas it is negative for pump-reduced transmission.

Our previous experiments⁶ on the TRDT dynamics of QD resonances after pulsed optical excitation were performed at 10 K only and are now extended to elevated temperatures. Results are summarized in Fig. 1 for a QD sample where the confinement potential height as defined above is 90 meV. The contour plots show the TRDT versus probe energy and pump-probe delay. The signal as a function of energy provides a mapping of the interband transitions involving the QDs and the WL. The QD shell structure is reflected by the approximately equidistant variation of the transmission amplitude in the energy range from 1.36 to 1.46 eV at 10 K. Three features corresponding to transitions between well-confined electron and hole states are seen, with hints for a fourth confined shell around 1.44 eV which is, however, very close to the WL. This shell and the WL become more apparent in the 80-K transmission plot, where two well-separated features are observed around 1.45 eV. Signals corresponding to negative differential transmission (DT) values arise from exciton states that can be excited only in the presence of carriers excited

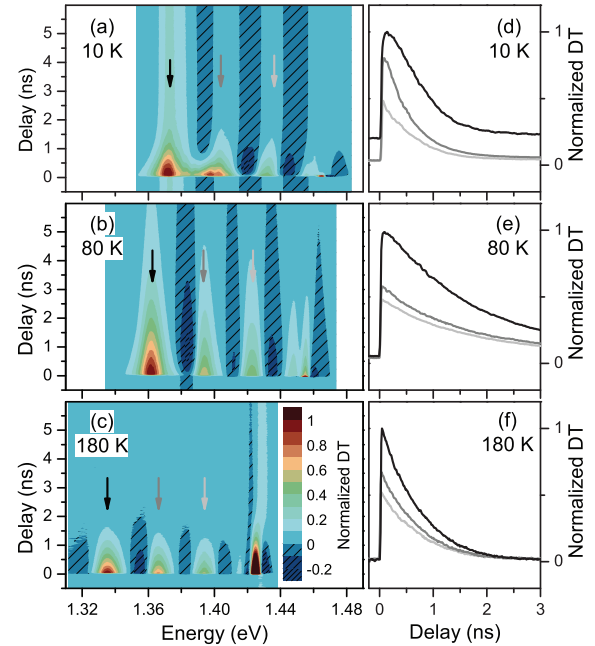


FIG. 1. (Color online) (a)–(c) Contour plot of the differential transmission vs probe energy and pump-probe delay for $T = 10, 80,$ and 180 K , recorded on the QD sample with 90-meV confinement potential height. Pump excitation density is I_0 with excitation into the GaAs barrier. (d)–(f) DT traces at the energies marked by the arrows in the left-hand panels, corresponding to the different QD shells.

by the pump pulse. They appear at renormalized energies as compared to the features for the unexcited-dot case due to the influence of Coulomb interactions.

With increasing temperature the transmission features shift in parallel to lower energies due to the band-gap reduction.³³ Concurrently, considerable changes are observed in the temporal evolutions of the TRDT peaks. Two distinct time regimes can be distinguished: The signals rise fast on a few-tens-ps time scale indicating a fast buildup of shell populations, whereas the subsequent decays are much slower. During the short-time range the carrier capture and relaxation dynamics take place, which are the focus of the present paper. For completeness, however, we also discuss the long-time behavior briefly in the next section.

B. Long-time behavior

Variation of the temperature affects the different transmission traces corresponding to the QD shells in a similar manner at long delays. In general, the behavior in this range is largely determined by the radiative recombination of bright exciton complexes. At 10 K the TRDT signals can be approximated by biexponential decays with a fast and a much slower component, as seen from Figs. 1(d) and 1(e), showing transmission traces as function of delay for the three energies corresponding to the TRDT maxima of the confined QD shells. From time-resolved photoluminescence we know that the radiative ground-state exciton lifetime in the studied sample with 90 meV confinement potential is 0.4 ns.^{34,35} This time corresponds well to the decay time of the fast component of the ground-state differential transmission, so we relate it

to recombination of bright excitons. For the excited shells, the fast decays occur on comparable time scales with a slight acceleration in particular for the first excited shell, most likely due to relaxation into lower-lying shells in addition to the radiative decay.

The long-lived signal is particularly pronounced for the ground state and can be assigned to dark exciton population.^{6,36} The exchange interaction splitting between dark and bright excitons is on the order of 0.1 meV, leading to an exciton spin relaxation between these two reservoirs that is slow compared to the bright exciton radiative decay. The slow signals for the excited states are contributed by an incomplete relaxation of carriers. The decay times of both contributions exceed the pump-pulse separation, giving rise to the TRDT signals at negative delays reflecting the aftermath of the pump pulse preceding the pulse at time zero by 13.2 ns.

With increasing temperature up to 80 K, the populations surviving the pump-pulse separation disappear in all shells. However, also the fast decaying component is slowed down, so that the two-component behavior is smeared out indicating coupling between the bright and dark exciton reservoirs. We attribute this behavior to thermal activation of exciton spin relaxation. At 80 K the spin-relaxation time apparently is in the nanosecond range, comparable to the bright exciton radiative decay, so that the bright exciton reservoir becomes efficiently fed through dark exciton spin relaxation. As a result the fast-decaying component of the ground state is decelerated. In addition, also the corresponding TRDT decays of the excited-shell signals become slower due to thermal population.

Further increase of the temperature up to $T = 180$ K leads to a shortening of decays, so that basically only the fast component is present, independent of the considered shell: The TRDT amplitude evolutions of the three shells are almost identical so a thermal exchange of carriers between the confined states occurs. The third excited shell, quasiresonant with the wetting layer, becomes depopulated particularly fast. At 180 K thermal activation also leads to a long-lasting carrier population in the WL, while at lower temperatures this population is rather short lived, shorter than the QD populations, indicating efficient carrier capture into the quantum dots. By contrast, at 180 K traces of the wetting layer population can be seen even at negative delays, so that carriers survive there over times exceeding the pulse repetition period. From following the transmission trace with time, also the influence of Coulomb interactions and the resulting renormalization of transition energies can be assessed, as discussed already above for the negative DT values. As long as appreciable carrier populations are present in the QD shells, the WL-related transmission feature is shifted to lower energies compared to the times after decay of the dot populations when the line appears at energies about 5 meV higher.

C. Short-time behavior

Let us turn now to the early time evolutions of the TRDT signals, during which the pump excitation populations build up due to carrier capture and relaxation. The inset in Fig. 2 contains examples of TRDT traces for the three studied temperatures at fixed excitation power $I_0/3$. To assess the underlying dynamics more quantitatively, we have

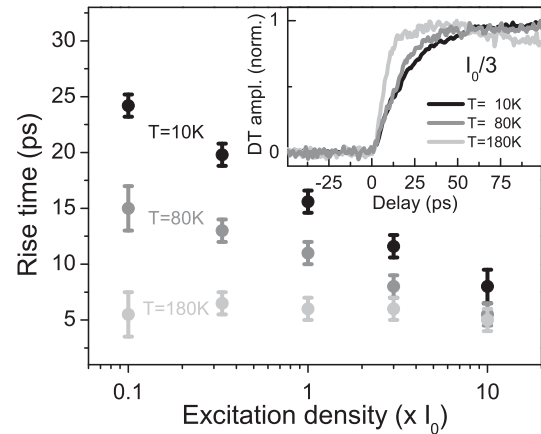


FIG. 2. Rise times extracted from TRDT transients of the QD ground state, obtained at various excitation intensities for temperatures $T = 10, 80,$ and 180 K. The inset shows DT traces at an excitation density of $I_0/3$. In the figure and inset, QD confinement potential height is 90 meV, with excitation into GaAs at 1.55 eV photon energy.

analyzed the DT signal increase by monoexponential fits. The dependence of the rise times of the ground-state transition signal determined thereby is shown in Fig. 2 versus excitation intensity at temperatures $T = 10, 80,$ and 180 K. The data for $T = 10$ K underline the importance of carrier-carrier scattering processes for relaxation, as seen from the strong drop of the rise time with excitation density. In contrast, the rise times at $T = 80$ K show a weaker variation with excitation density and at $T = 180$ K almost no dependence remains. These results indicate a relaxation pathway which opens up and becomes efficient with increasing temperature. This behavior is analyzed in more detail below in Sec. IV.

Another important parameter is the energy spacing of the confined electron and hole QD levels, $\Delta E_{e,h}$. When applying perturbation theory, the LO-phonon scattering efficiency should strongly depend on $\Delta E_{e,h}$, becoming significant only for the resonance case. However, in the nonperturbative treatment based on the polaron picture, fast relaxation is not limited to a strict resonance condition. As demonstrated in Ref. 21 the spectral functions of a coupled carrier-phonon system can lead to fast relaxation on a picosecond scale even for considerable detuning of $\Delta E_{e,h}$ with respect to the LO-phonon energy. Additional Coulomb scattering processes, which exhibit a pronounced increase in efficiency with the excitation density, further reduce the dependence of the scattering processes on $\Delta E_{e,h}$.

These findings are confirmed in our experiments. As a measure for the confined level splitting we use two quantities which are directly experimentally accessible. Besides the already mentioned confinement potential height, this is the approximately equidistant energy splitting between the emission bands from different QD shells in high-excitation photoluminescence. This splitting is determined by the sum of the electron and hole confined level splittings modified by Coulomb interaction effects. Both quantities are linked to each other.

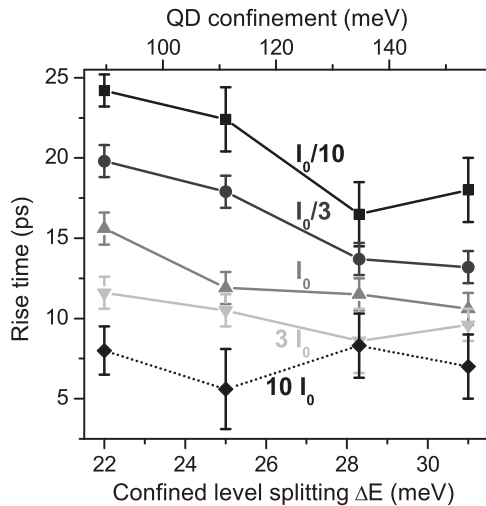


FIG. 3. Rise times of the TRDT ground-state signal vs QD shell splitting obtained from high-excitation PL. The shell splitting (bottom axis) is intimately related to the confinement potential height given at the top axis. The data sets correspond to different excitation intensities in units of the reference density I_0 . All data points indicate excitation into GaAs at 1.55 eV photon energy.

Different values for these two quantities are accessible through the series of samples annealed at different temperatures. Figure 3 shows TRDT rise times of the ground-state transmission versus different shell splittings (bottom axis) and confinement potential heights (top axis), respectively, recorded for different excitation powers. For all confinement potentials the rise time considerably decreases with increasing excitation density, which reflects the influence of Coulomb-mediated scattering processes. Irrespective of this dependence, even for the lowest excitation power a rapid buildup of the ground-state population is observed for the different shell splittings studied with a resonant shortening for a splitting around 28 meV.

The apparent weak dependence of the population rise times on the energy splitting between the QD shells can be highlighted also by another experiment. As mentioned, the confined level structure of the QDs is reflected by the equidistant TRDT features in Fig. 1. Application of a longitudinal magnetic field leads to a splitting of the shells that can be well described by the Fock-Darwin spectrum,³⁷ even when including many-body effects. As a result the level structure becomes anharmonic with widely varying splittings between confined shells. Corresponding experiments for the TRDT are shown in Fig. 4, recorded at a field strength of 5.5 T as compared to the zero-field case. The temperature was 180 K. The changes of the level structure by the magnetic field are apparent from this contour plot. Still the rise times of the different transmission features remain short as a result of efficient carrier relaxation, even though the shell splittings deviate considerably from the LO-phonon energy. The ground-state population becomes even more dominant compared to the higher-lying shell populations. The negative TRDT features disappear when the field is applied. Note also that for the wetting layer two well-separated transmission features show up in the magnetic field which reflect Landau-level formation, for which again pronounced shifts with time are observed due

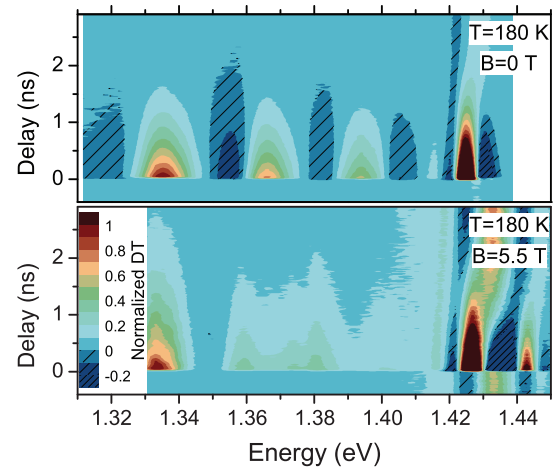


FIG. 4. (Color online) Contour plots of the differential transmission vs probe energy and pump-probe delay for $B = 0$ (top) and $B = 5.5$ T (bottom) at $T = 180$ K. Pump density is I_0 with excitation into the GaAs barrier at 1.55 eV photon energy. In both cases, the QD sample with 90 meV confinement potential height was used.

to changes of Coulomb interaction with varying dot carrier density.

III. THEORETICAL ANALYSIS

The temperature and excitation density dependence of the experimental results for the rise time of the differential transmission in Fig. 2 point to an interplay between carrier-phonon and WL-assisted carrier-carrier relaxation processes.

To elucidate the role of different mechanisms, we evaluate the QD carrier dynamics using two fundamentally different approaches. Within a single-particle description the excitation of the QD states is determined by one-particle occupation probabilities f_i , which are calculated from kinetic equations. Alternatively, we use a configuration-picture description, in which the QD carriers are represented by a density operator $\rho(t)$ in a many-particle configuration basis. The dynamical evolution of $\rho(t)$ follows from a direct solution of the von Neumann equation. As we discussed in Ref. 32, this description accounts for Pauli and Coulomb correlations between the few QD carriers, induced by the exclusion principle as well as the Coulomb interaction between the QD carriers, respectively.

These two approaches are further defined by the way the interaction processes enter the evaluation of the scattering rates. In both cases, carrier scattering processes are introduced by the coupling of QD carriers to (i) a bosonic bath of LO phonons and (ii) a fermionic bath of WL carriers. For this purpose, we use a nonperturbative description of carrier scattering processes, in which the central role is played by the renormalized spectral functions. They include the joint contributions of carrier-carrier and carrier-phonon interaction to determine renormalized quasiparticle properties for the QD carriers. The same spectral functions are then used for the calculation of the carrier-phonon as well as the carrier-carrier scattering rates. These rates enter both the von Neumann equation via the Lindblad terms, and the kinetic equations via single-particle scattering rates. Therefore, in what concerns

the transition rates, the two approaches are treated on equal footing.

Additionally, for a direct comparison, in Sec. IV below we also present results for the single-particle kinetic equations using perturbative Boltzmann scattering integrals, as provided by Fermi's golden rule. In this case, the transition rates do not include quasiparticle renormalizations and strict energy conservation appears in terms of free-carrier energies. Then the carrier-phonon and carrier-carrier scattering rates become independent of each other and the population factors determine only the availability of initial and final states.

A. Description of QD-carrier dynamics

The bound states in each QD consist of ground and excited states in each band. These are the single-particle states provided by the QD confinement potential. In the first approach, a single-particle basis $|i\rangle$ is used for the QD and the WL states and the excitation dynamics is described in terms of single-particle occupation probabilities f_i . If we restrict ourselves to Markovian dynamics, the equation of motion for f_i can be written as

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} = (1 - f_i)S_i^{\text{in}} - f_i S_i^{\text{out}}, \quad (1)$$

with the rates S_i^{in} and S_i^{out} describing in- and out-scattering for the single-particle states, respectively. Considering the quasicontinuous density of states of the environment, the latter acts as an energy and particle reservoir for the QDs. In general, the dynamics of phonons and WL carriers follows their own kinetic equations. However, this is beyond the scope of this paper and not necessary for the presented experiments. As a result of ultrafast thermalization processes, it is assumed that phonons and WL carriers are in thermal equilibrium with given temperature and WL-carrier density. Then scattering rates have to be calculated only for i being a QD state index.

In the past it has been pointed out that in QD systems, due to the finite state space of the electronic excitations and the strong Coulomb configuration interaction, carrier correlations are of increasing importance and a configuration-picture description should be more appropriate.³⁸ Consequences for QD laser threshold current densities³⁹ or the QD gain recovery dynamics⁴⁰ have been discussed. This is the motivation for our second theoretical approach, in which the QD carriers are described by a density operator $\rho(t)$ that is expressed in a configuration basis. This leads to a full many-body description of the QD excitations, in which the Coulomb configuration interaction can be directly included. The multiexciton states are the fundamental entities of this approach and their occupation probabilities and transition amplitudes between these configurations are determined.

Denoting the single-particle creation (annihilation) operators by a_i^\dagger (a_i), a given configuration $|I\rangle$ is defined by specifying which single-particle states are occupied ($n_i^I = \langle I|a_i^\dagger a_i|I\rangle = 1$) or empty ($n_i^I = 0$). This approach contains the full information about the QD system, in contrast to the single-particle description. Considering the QD as an open quantum system and, like in the single-particle approach, the coupling to its environment of LO phonons and WL carriers, one can describe the dynamics of the QD density operator by

the von Neumann–Lindblad (vNL) equation

$$\dot{\rho} = -\frac{i}{\hbar}[H_S, \rho] + \sum_X \frac{\gamma_X}{2} [2s_X \rho s_X^\dagger - s_X^\dagger s_X \rho - \rho s_X^\dagger s_X]. \quad (2)$$

The commutator part on the right-hand side represents the quantum-mechanical evolution of the QD excitations, driven by the system Hamiltonian,

$$H_S = H_0 + H_{\text{Coul}}^{\text{QD}}, \quad (3)$$

which consists of the “free” part with the confinement energies ε_i^0 ,

$$H_0 = \sum_i \hat{n}_i \varepsilon_i^0, \quad (4)$$

and the Coulomb interaction between the QD carriers,

$$H_{\text{Coul}}^{\text{QD}} = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} V_{ijkl} a_i^\dagger a_j^\dagger a_k a_l. \quad (5)$$

As in Ref. 32, we simplify the picture by using an approximate Coulomb Hamiltonian expressed in terms of the number operators $\hat{n}_i = a_i^\dagger a_i$,

$$H_{\text{Coul}}^{\text{QD}} \approx H_{\text{Coul}}^{\text{diag}} = \sum_{i,j} D_{ij} \hat{n}_i \hat{n}_j, \quad (6)$$

which is diagonal in the configuration basis:

$$H_S |I\rangle \approx (H_0 + H_{\text{Coul}}^{\text{diag}}) |I\rangle = \varepsilon_I |I\rangle. \quad (7)$$

The interaction parameters D_{ij} contain the Hartree and Fock Coulomb integrals, V_{ijji} and V_{ijij} , respectively. In this picture the mixing of configurations is neglected, but their energies are renormalized as

$$\varepsilon_I = \sum_i \varepsilon_i^0 n_i^I + \sum_{i,j} D_{ij} n_i^I n_j^I. \quad (8)$$

Further details about this approximation are discussed in Ref. 41.

Dissipative Lindblad terms are obtained by accounting for the interaction between system and reservoirs with Hamiltonians of the general form

$$H_{SR} = \sum_X s_X \Gamma_X, \quad (9)$$

with system and reservoir operators, s_X and Γ_X , respectively, and summed over some appropriate set of indices. As shown below, both the interaction with phonons and the Coulomb interaction with WL carriers can be cast into this form.

The operator s_X describes a transition between two eigenstates of the system Hamiltonian H_S and the energy change associated with this transition is $\hbar\omega_X$. The usual treatment of the system-reservoir interaction, based on the Born-Markov approximation,⁴² is our starting point which is extended subsequently. The transition rate appearing in the corresponding Lindblad term of the vNL equation is

$$\gamma_X(t) = \frac{2}{\hbar^2} \text{Re} \int_0^t dt' e^{-i\omega_X(t-t')} \langle \Gamma_X^\dagger(t) \Gamma_X(t') \rangle_R, \quad (10)$$

with the time dependence in $\Gamma_X(t)$ defined by the reservoir Hamiltonian H_R and the average $\langle \dots \rangle_R$ taken on the reservoir

state. Assuming a reservoir in thermal equilibrium, the reservoir correlator depends only on the time difference and is typically fast decaying with it. Then the lower limit of the time integral can be extended to minus infinity (completed collision approximation²³), making the transition rates time independent:

$$\gamma_X = \frac{2}{\hbar^2} \text{Re} \int_0^\infty d\tau e^{-i\omega_X \tau} \langle \Gamma_X^\dagger(\tau) \Gamma_X(0) \rangle_R. \quad (11)$$

As seen from Eq. (11), the transition rate picks up from the spectrum of the reservoir correlator $\langle \Gamma_X^\dagger(t) \Gamma_X(t') \rangle_R$ precisely the energy lost or gained in the transition. In this sense the Born-Markov rate obeys the rule of exact energy conservation: The energy change in the system is compensated by the reservoir. Examples are encountered below.

The Born-Markov approximation for the transition rates, used in Eqs. (10) and (11), corresponds to the level of Boltzmann scattering rates. When used in the vNL equation these transitions occur between QD configurations while in the Boltzmann equation transitions between single-particle states are considered. Indeed, if in the vNL equation Coulomb and Pauli correlations between the QD carriers are treated in factorization approximation, the Boltzmann equation in the single-particle picture is recovered, as we have discussed in detail in Ref. 32.

Due to the discrete nature of the QD states, the dispersionless phonon spectrum, and the presence of strong interaction processes, it is necessary to use nonperturbative scattering rates in order to prevent unphysical results. This applies to both the single-particle and the configuration-picture description. Specifically we refer to QD polarons and their modification in the presence of Coulomb scattering.

In the following sections we briefly discuss the two types of system-reservoir coupling, namely carrier scattering by LO phonons (including QD-WL and QD-QD transitions) and carrier-carrier Coulomb scattering (in which among the two initial and two final states one, two, and three WL states can contribute). Note that Coulomb interaction solely between QD states is part of the system Hamiltonian. Subsequently, we introduce an ansatz to include renormalizations in the Lindblad rates beyond perturbation theory and discuss the renormalizations that are used for the numerical results in this paper.

B. QD-WL carrier-carrier scattering

The QD in contact with the WL carriers is subject to various Auger-like processes. Carriers are captured or ejected from the QD and they scatter between localized states due to the Coulomb interaction with WL carriers; the latter provide the necessary energy for the transition processes. A detailed analysis of these processes and the corresponding rates have been given in Ref. 32. Here we summarize the used results.

The WL carrier reservoir Hamiltonian is $H_R = \sum_k \varepsilon_k a_k^\dagger a_k$, with k representing both momentum and band index. The system-reservoir Hamiltonian describes the Coulomb interaction between QD and WL carriers. The Coulomb interaction between the QD carriers themselves, Eq. (5), is part of the system Hamiltonian H_S and all indices involved refer to QD

states. The system-reservoir interaction has the same form,

$$H_{SR} = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} V_{ijkl} a_i^\dagger a_j^\dagger a_k a_l, \quad (12)$$

but with the difference that now the summation contains both QD and WL indices. To take a specific example, consider the transition of a QD carrier from $|j\rangle$ to $|i\rangle$ facilitated by a WL carrier scattered from $|k'\rangle$ to $|k\rangle$. This is controlled by the terms

$$\begin{aligned} & \sum_{k,k'} V_{ikk'j} a_i^\dagger a_k^\dagger a_{k'} a_j + \sum_{k,k'} V_{ikjk'} a_i^\dagger a_k^\dagger a_j a_{k'} \\ & = a_i^\dagger a_j \sum_{k,k'} [V_{ikk'j} - V_{ikjk'}] a_k^\dagger a_{k'}, \end{aligned} \quad (13)$$

which contains two QD and two WL operators. Similarly, the WL-assisted capture into or ejection out of the QD would contain one QD and three WL operators.

One would be tempted to identify in Eq. (13) s_X with $a_i^\dagger a_j$ and $\Gamma_X = \sum_{k,k'} [V_{ikk'j} - V_{ikjk'}] a_k^\dagger a_{k'}$. However, this is not the case, since the operator $a_i^\dagger a_j$ describes many transitions between QD configurations and the energy change is not the same for all. Therefore, the frequency ω_X in Eq. (10) is different for the various possible configurations involved. This is because the initial and final configuration energies depend also on the ‘‘spectator’’ carriers, which do not take part in the transition. A transition event contained in $a_i^\dagger a_j$ takes place between configurations $|J\rangle = a_j^\dagger |\Phi\rangle$ and $|I\rangle = a_i^\dagger |\Phi\rangle$. Here $|\Phi\rangle$ is a reference state which specifies the spectator carriers and in which, of course, the single-particle states i, j are left empty. The corresponding energies are ε_J and ε_I calculated according to Eq. (8). One has now a given transfer energy $\hbar\omega_{IJ} = \varepsilon_I - \varepsilon_J$ for each transfer operator $|I\rangle\langle J|$ contained in $a_i^\dagger a_j$.

As a consequence one identifies the appropriate system operators in H_{SR} as $s_X = s_{IJ} = |I\rangle\langle J|$ with $\Gamma_{IJ} = \Gamma_X$ given above. The corresponding transition rate obtained from Eq. (10) is then

$$\gamma_{IJ} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{k,k'} |V_{ikk'j} - V_{ikjk'}|^2 (1 - f_k) f_{k'} \delta(\hbar\omega_{IJ} + \varepsilon_k - \varepsilon_{k'}) \quad (14)$$

in accordance with Fermi’s golden rule. The transition from $|J\rangle$ to $|I\rangle$ in the QD is energetically compensated by the scattering from k' to k in the WL reservoir, described with the occupation probabilities f_k .

C. QD carrier scattering by LO phonons

A second type of reservoir is provided by the phonon system. In polar semiconductors the strongest contribution to carrier scattering processes is due to LO phonons, for which we assume a dispersionless spectrum $\omega_q = \omega_{LO}$. The LO-phonon reservoir Hamiltonian is given by

$$H_R = \sum_q \hbar\omega_{LO} b_q^\dagger b_q \quad (15)$$

and the interaction between the QD system and the phonon reservoir is described by the Hamiltonian

$$H_{SR} = \sum_{i,j,q} g_q^{i,j} a_i^\dagger a_j (b_q + b_{-q}^\dagger) \quad (16)$$

with the Fröhlich coupling matrix elements $g_q^{i,j}$.

In Eq. (16) we have to distinguish between two cases. First, when both indices i, j refer to QD states, electronic transitions $|j\rangle \rightarrow |i\rangle$ inside the QD assisted by the emission or absorption of phonons are described, leading to the intra-QD carrier relaxation. The second case involves a QD and a WL state and corresponds to the carrier capture from or reemission into the WL, again assisted by phonons.

Considering for illustration the first case, we encounter here the same situation as in the previous section, namely that one cannot apply the usual Born-Markov procedure directly to $a_i^\dagger a_j$. Again, the many-body correlation description is retained by treating separately the transitions $|I\rangle\langle J|$ between all possible configurations, which include the movement of a carrier from $|j\rangle$ to $|i\rangle$. With the reservoir operator $\Gamma_{IJ} = \sum_q g_q^{i,j} (b_q + b_{-q}^\dagger)$ one obtains from Eq. (11) the transition rate in the form

$$\begin{aligned} \gamma_{IJ} &= \frac{2}{\hbar^2} \text{Re} \int_0^\infty d\tau e^{-\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_I - \varepsilon_J)\tau} \\ &\quad \times \sum_q |g_q^{i,j}|^2 \{ (1 + N_{\text{LO}}) e^{-i\omega_{\text{LO}}\tau} + N_{\text{LO}} e^{i\omega_{\text{LO}}\tau} \} \\ &= \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_q |g_q^{i,j}|^2 \{ (1 + N_{\text{LO}}) \delta(\omega_{IJ} + \omega_{\text{LO}}) \\ &\quad + N_{\text{LO}} \delta(\omega_{IJ} - \omega_{\text{LO}}) \}. \end{aligned} \quad (17)$$

N_{LO} is the phonon population at the given lattice temperature. The first term corresponds to processes with phonon emission, the second to absorption.

In Eq. (17) one encounters a problem that is specific to the LO-phonon-driven carrier kinetics in discrete electronic systems. The strict energy-conserving condition expressed by the δ functions is in general not met. In QDs only coincidentally the phonon frequency is resonant with the transition energy. In early theoretical considerations,^{44,45} this observation has led to the prediction of a ‘‘phonon bottleneck’’. However, only in lowest-order perturbation theory (Fermi’s golden rule) is the scattering rate vanishing. Equation (17) corresponds to this level due to the applied Born-Markov approximation. Nonperturbative treatments lead to the polaron picture with nonvanishing scattering rates.^{12,19–22} For the polar coupling in QDs, one even encounters a strong-coupling situation with efficient scattering rates.^{21,22} The quasiparticle renormalization effects of the nonperturbative treatment can be included in a generalized form of Eq. (17) via spectral functions, which are the subject of the following section.

D. Quasiparticle renormalizations

A systematic inclusion of interaction processes of arbitrary order is offered by the quantum kinetic theory,^{23,24,46} expressed in terms of Kadanoff-Baym equations. In the following, we present an ansatz to combine the configuration-picture description with quantum-kinetic methods and systematically include

quasiparticle renormalizations in the QD-carrier interaction with LO phonons and WL carriers.

The Kadanoff-Baym equations lead to results similar to Eq. (17) and corresponding equations for carrier-carrier scattering, but with the exponentials oscillating with the system energies replaced by more complex retarded Green’s functions (GFs),

$$\frac{1}{i\hbar} e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_I t} \implies G_i^r(t). \quad (18)$$

Here, $|i\rangle$ is the single-particle state which is occupied in the configuration $|I\rangle$, but not in the reference configuration $|\Phi\rangle$; see above. Of course, the same replacement goes for the oscillatory exponential containing ε_J . Note that for certain Coulomb scattering processes this can also be true for two single-particle states, so that a product of two GFs appears in Eq. (18). The above replacement corresponds to a substitution of free particles by quasiparticles with a complex spectral structure, which is due to the interaction processes included in the retarded GF,

$$G_i^r(t) = -\theta(t) \frac{i}{\hbar} \langle \Phi | a_i(t) a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i(t) | \Phi \rangle. \quad (19)$$

To simplify the calculation of the retarded GF, often a definite state $|\Phi\rangle$ is used for the averaging, e.g., the vacuum state corresponding to the unexcited system. In contrast, our ansatz is to perform the replacement in Eq. (18) but calculate the retarded GF by taking the average on the particular reference state $|\Phi\rangle$ of the transition from $|J\rangle = a_j^\dagger |\Phi\rangle$ to $|I\rangle = a_i^\dagger |\Phi\rangle$. Hence, the transition between the single-particle states, that defines the transition $|J\rangle \implies |I\rangle$, is assumed to take place in the presence of the actual arrangement of ‘‘spectator’’ carriers and the renormalizations they cause. The ansatz ensures that the states occupied by the spectator carriers are Pauli blocked during the evolution and also that the proper Coulomb renormalization is included. On the other hand, one has to keep in mind that $G_i^r(t)$ depends on the reference state; i.e., for a given QD state $|i\rangle$ one has several such GFs, and in calculating γ_{IJ} the appropriate ones need to be used. For notational simplicity we omit in the following the configuration index of the GFs as being obvious from the context.

The retarded GFs obey the spectral Kadanoff-Baym equation^{23,24,46}

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \varepsilon_I \right) G_i^r(t) = \delta(t) + \int_0^t dt' \Sigma_i^r(t-t') G_i^r(t'), \quad (20)$$

with the self-energy

$$\begin{aligned} \Sigma_i^r(t-t') &= \delta(t-t') \{ \Sigma_i^{\text{HF}}(t) |_{\text{Coul}} + \Sigma_i^{\text{H}}(t) |_{\text{LO}} \} \\ &\quad + \theta(t-t') \{ \Sigma_i^>(t-t') |_{\text{Coul}} - \Sigma_i^<(t-t') |_{\text{Coul}} \\ &\quad + \Sigma_i^>(t-t') |_{\text{LO}} - \Sigma_i^<(t-t') |_{\text{LO}} \}, \end{aligned} \quad (21)$$

where the instantaneous term describes the Hartree-Fock energy renormalization due to Coulomb interaction between QD and WL carriers as well as the Hartree-like one due to LO phonons. The propagators $\Sigma_i^>$ and $\Sigma_i^<$ contain the quasiparticle renormalizations introduced by the scattering processes. A central ingredient of our theoretical approach is that we include here self-consistently simultaneous contributions from

both carrier-phonon and carrier-carrier interactions. This leads to the fully renormalized spectral functions discussed earlier, which include polaronic as well as Coulomb effects. With these spectral functions the nonperturbative transition rates are calculated. (Note that only the Coulomb interaction processes involving WL states lead to dissipative carrier scattering.)

The LO-phonon contribution to $\Sigma_i^>$ and $\Sigma_i^<$ is the polaron self-energy in self-consistent random-phase approximation:^{23,24}

$$\begin{aligned}\Sigma_i^>(t-t')|_{\text{LO}} &= \sum_j (1-f_j) G_j^r(t-t') D_{i,j}^>(t-t'), \\ \Sigma_i^<(t-t')|_{\text{LO}} &= - \sum_j f_j G_j^r(t-t') D_{i,j}^<(t-t'),\end{aligned}\quad (22)$$

which describes quasiparticle renormalizations of the carriers due to their exchange of phonons with the surrounding crystal. The summation runs over both QD and WL state indices. In the former case $f_j = n_j^\Phi$ is the occupancy in the single-particle state j of the reference state $|\Phi\rangle$. For the WL case we take as f_j the thermal equilibrium values. Also the WL retarded GFs are calculated in the absence of the QD, in accordance with the general assumption that the small system does not influence the bath. The phonon propagators in thermal equilibrium are given by

$$\begin{aligned}D_{i,j}^{\gtrless}(t-t') &= \sum_q |g_q^{i,j}|^2 d^{\gtrless}(t-t'), \\ d^{\gtrless}(t-t') &= \{(1+N_{\text{LO}})e^{\mp i\omega_{\text{LO}}(t-t')} + N_{\text{LO}}e^{\pm i\omega_{\text{LO}}(t-t')}\}.\end{aligned}\quad (23)$$

For $\Sigma_i^>|_{\text{Coul}}$ and $\Sigma_i^<|_{\text{Coul}}$ in Eq. (21) we use the second-order Born self-energies.^{23,24} In Ref. 31 these have been formulated for the Coulomb interaction between QD and WL carriers using self-consistently renormalized spectral functions. As a result, the Coulomb scattering contributes to damping and thus to collision broadening and changes the polaronic GF in a nontrivial way. This in turn modifies all the transition rates.³¹

Replacing the exponential factors in Eq. (17) yields the following expression for the transition rate:

$$\gamma_{IJ} = 2\text{Re} \int_0^\infty dt G_i^r(t) G_j^{r*}(t) D_{i,j}^>(t). \quad (24)$$

The importance of the quasiparticle renormalization is seen by recasting Eq. (24) in terms of the spectral functions, which are obtained from the Fourier transform of the retarded GFs, $\hat{G}_i(\omega) = -1/\pi \text{Im} G_i^r(\omega)$,

$$\begin{aligned}\gamma_{IJ} &= \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_q |g_q^{i,j}|^2 \int \int d\omega d\omega' \hat{G}_i(\omega) \hat{G}_j(\omega') \\ &\times \{(1+N_{\text{LO}})\delta(\omega-\omega'+\omega_{\text{LO}}) + N_{\text{LO}}\delta(\omega-\omega'-\omega_{\text{LO}})\}.\end{aligned}\quad (25)$$

As a result, the carrier scattering rate due to LO-phonon emission or absorption is determined by the overlap of the spectral functions for the initial and final states,

$$\int d\omega \hat{G}_i(\omega \mp \omega_{\text{LO}}) \hat{G}_j(\omega). \quad (26)$$

Finally, we abandon the completed-collision approximation, contained for example in Eqs. (17) and (24), and use time-dependent scattering rates, which further softens the energy-conserving condition at small times.

When considering the interaction with both reservoirs simultaneously, the rate of a given transition is

$$\gamma_{IJ} = \gamma_{IJ}^{\text{Coul}} + \gamma_{IJ}^{\text{LO}}. \quad (27)$$

This does not mean that the total effect of the two reservoirs is additive, since the transition rates themselves contain combined influences due to the above-discussed renormalizations.

In the case of phonon scattering the details of the retarded GFs are essential, since Fermi's golden rule with bare-particle energies—usually the dominant contribution in the evaluation of transition rates—is vanishing. This is not the case for the Coulomb rates $\gamma_{IJ}^{\text{Coul}}$. Nevertheless, to be consistent, we use the same retarded GF (containing carrier-phonon and carrier-carrier influences) to modify the Coulomb rates as we used for the carrier-phonon rates.

E. Examples for spectral functions

The quasiparticle GFs show a rich spectrum of Fourier components, instead of the single frequency of the bare particle. This makes the difference between Eq. (17), which predicts the phonon bottleneck, and the renormalized result, Eq. (25), where the energy δ conditions can be met by the spectral continuum of $\hat{G}(\omega)$.

Examples for the QD spectral functions are provided in Fig. 5, where the energy is given in units of the phonon energy $\hbar\omega_{\text{LO}}$. The QD model assumes two confined states, s and p , for which in the left-hand column a separation by $1.1 \hbar\omega_{\text{LO}}$ has been chosen. The nominal ground state is $2.2 \hbar\omega_{\text{LO}}$ below the WL. The spectral functions show phonon satellites, representing higher-order processes due to multiphonon emission and absorption. The peaks are further broadened by Coulomb interaction between the carriers, even at the considered low WL-carrier density. In the left-hand column, the hybridization emerges since the phonon satellites of one shell are located in the vicinity of the other shell. The right-hand column corresponds to a situation in which the level spacing is considerably smaller than the phonon energy. Nevertheless, in both cases, a substantial overlap according to Eq. (26) is obtained, which facilitates efficient carrier scattering. The increased broadening of the peaks for higher temperatures is an important contribution to the experimentally observed temperature dependence of the transition rates. This effect is missing in the perturbative Boltzmann scattering rates.

IV. NUMERICAL RESULTS

A. QD model

In the subsequent calculations, we consider an ensemble of identical QDs which are randomly distributed with a density of $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, containing a confined ground state and a first excited energy shell. Thus, we omit higher excited confined states, indicated by the experimental results, for numerical simplicity. Assuming a cylindrical symmetry and parabolic in-plane confinement, the excited shell is twofold degenerate. The energy-level spacing in the QD is chosen as 20 meV for

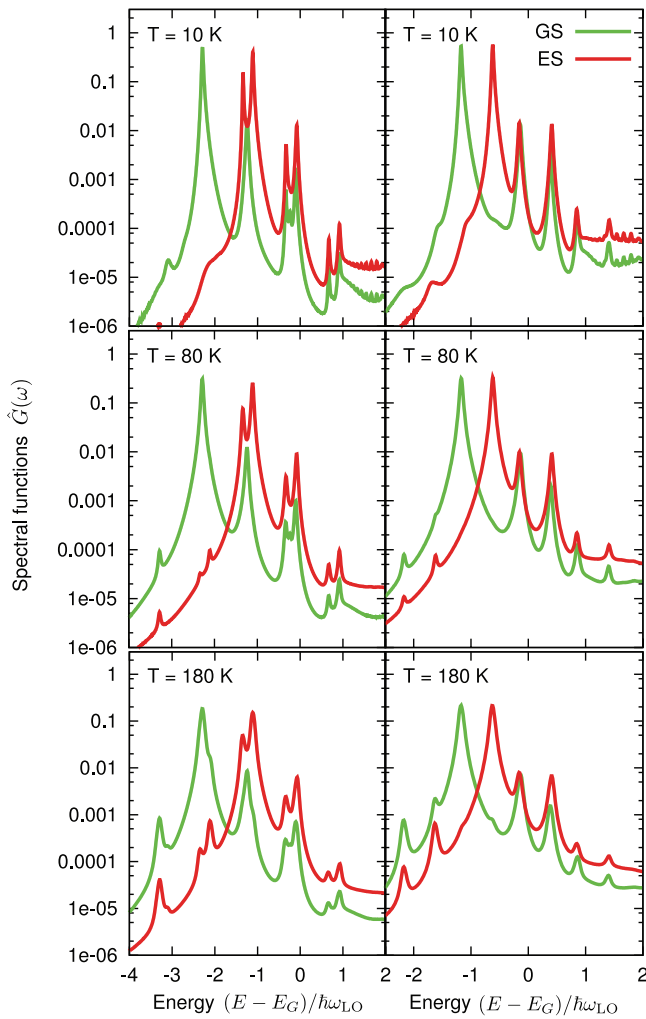


FIG. 5. (Color online) Spectral functions of the electronic ground state (GS) and excited state (ES) with the empty QD as reference state $|\Phi\rangle$ for different temperatures and a WL-carrier density of $3.2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$. For their calculation, both polaronic and carrier-carrier renormalizations are utilized. The left-hand (right-hand) column is for a QD-level spacing of 40 meV (20 meV) for electrons and 15 meV (8 meV) for holes. The energy is given relative to the WL band edge in units of the LO-phonon energy.

electrons and 8 meV for holes, with the same values for the distance of the excited shell below the continuum. The resulting interband energy differences correspond to the studied experimental situation. For the calculations, standard InGaAs material parameters for the effective masses, dielectric constants, and the LO-phonon energy of 36 meV have been used.

For the calculation of the Coulomb matrix elements, the QD states are described by a two-dimensional in-plane confinement and a finite-height potential confinement in the growth direction.⁴⁷ Orthogonalized plane waves are used for the WL states.^{27,48}

When calculating the time evolution of the QD carrier population, we consider as the initial state empty QDs. For optical excitation of the delocalized states with short laser pulses, it is assumed that the carriers thermalize rapidly on a time scale that is faster than the considered time for the QD

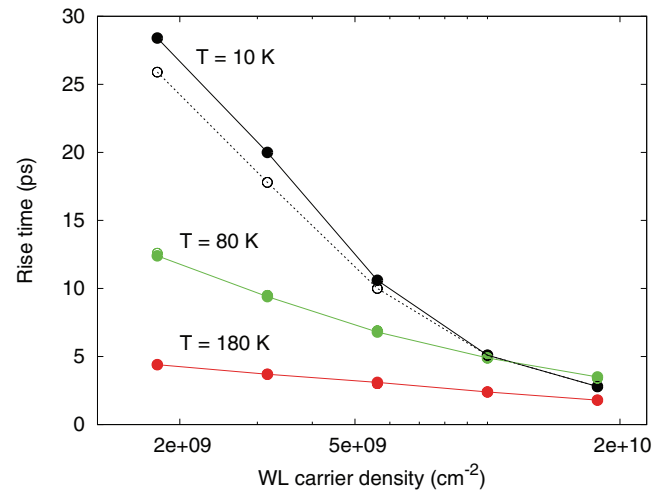


FIG. 6. (Color online) Rise time of the TRDT signal for the QD ground state calculated as a function of the WL carrier density for different temperatures. Both carrier-carrier and carrier-phonon interactions are considered within a nonperturbative theory including joint quasiparticle renormalizations. Results for the multiexciton configuration-picture description (solid circles) and single-particle description (open circles) are shown. For 80 and 180 K the corresponding results are practically identical.

carrier capture, thus leading to the discussed quasiequilibrium situation for the reservoir population.

B. Comparison with experimental results

Figure 6 collects the results for the rise times of the total electron plus hole ground-state occupancies, calculated for various temperatures and WL carrier densities in the presence of the interactions with both reservoirs. As a general trend we find a higher temperature sensitivity at lower WL carrier densities, which points to a dominant role of the phonon scattering in this regime. For low temperatures, the transition rate increases strongly with the WL carrier density due to more efficient carrier-carrier scattering (Auger-like processes assisted by WL carriers). The latter also causes stronger broadening of the spectral functions, which in turn accelerates carrier-phonon scattering as well. For elevated temperatures, the density dependence is weak due to a strong phonon contribution. These general trends as well as the quantitative results for the transition rates are in good agreement with the experiment; see Fig. 2. As we show below, renormalization effects are of critical importance for this agreement. Phonon and Coulomb scattering cannot be considered separate entities. Also a more detailed discussion of the temperature and carrier-density dependence of the scattering processes is given below.

A direct comparison between the many-particle configuration-picture description of QD excitations (solid symbols) and the single-particle description (open circles) in Fig. 6 shows a small difference for low temperatures and a negligible difference at elevated temperatures. This is due to the fact that the rise-time dynamics is mostly determined by carrier capture processes, which are slower than the subsequent relaxation processes of carriers within the QD. For the capture, the dominant processes are the

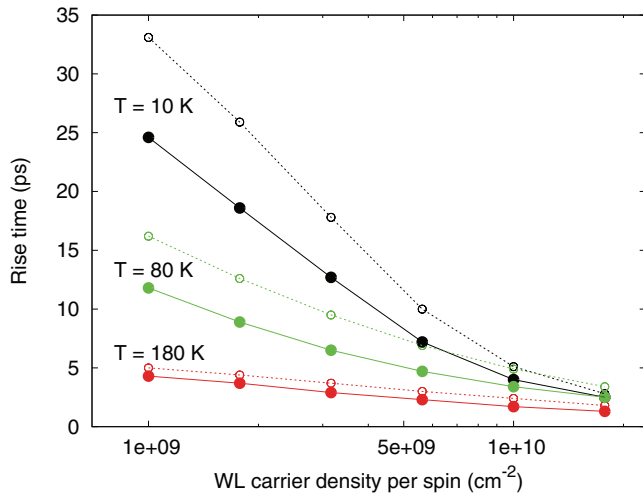


FIG. 7. (Color online) Same as Fig. 6 using the single-particle description. Results are compared for the inclusion of both spin subsystems (solid circles) and when considering only one spin subsystem, i.e., neglecting the influence of the other spin polarization (open circles).

carrier transitions from the WL to a QD state, assisted either by LO phonons or another WL carrier moved to higher energies. Only one of the involved states belongs to the QD, while the other states represent quasicontinuous degrees of freedom. Then the approximate treatment of QD carrier correlations in the single-particle description (corresponding to a factorization approximation for carrier correlations) seems to be a reasonable approach for these processes when compared to the full treatment of QD carrier correlations within the von Neumann equation (which accounts for the transition of the QD between two many-body configurations). To simplify the numerical treatment of the latter, we have considered in Fig. 6 only one spin subsystem.

Since, in the present situation, the carrier dynamics is well represented within a single-particle description, we proceed on this level to extend the calculation to both spin subsystems. As can be seen in Fig. 7, except for low densities as well as low temperatures, the rise time increases only weakly when including the contributions of both spin subsystems. On a perturbative level, the carrier-phonon interaction would be unaffected. Within our nonperturbative description, the inclusion of both spins enters via quasiparticle renormalizations. As it turns out, this is the origin for the observed changes at low carrier densities in Fig. 7: Correlation contributions to the QD energy renormalizations reduce the energetic distance between the QD and WL states, thus increasing the efficiency of carrier-phonon interaction. This underscores the importance of considering Coulomb renormalizations for the states involved in carrier-phonon interaction processes. For the Coulomb processes, the other spin subsystem provides additional scattering partners, but also additional screening of the Coulomb interaction. The net result is a small increase in the Coulomb scattering rate at higher WL carrier densities.

As a last step, we use in the single-particle description transition rates calculated from Fermi's golden rule. In this case, the rates depend only on free-carrier energies, and energy

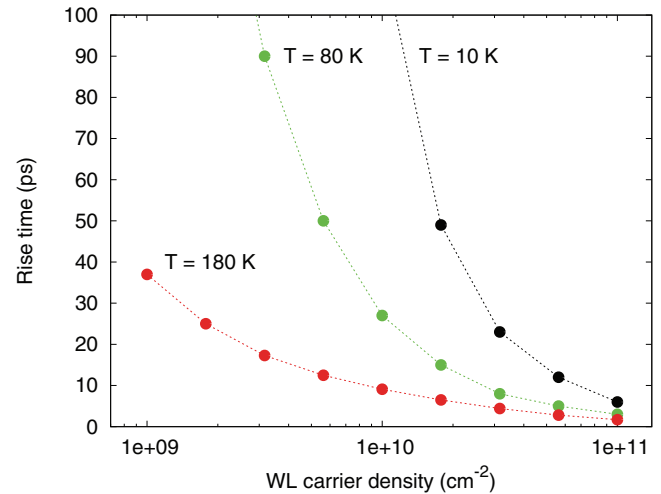


FIG. 8. (Color online) Same as Figs. 6 and 7 using the single-particle description and both spin subsystems. Instead of nonperturbative transition rates, now Boltzmann scattering integrals are used.

renormalizations due to excited carriers (both in the QD and WL) are absent. This precludes not only energy shifts and polaron sidebands, but also the self-consistent level broadening associated with the scattering itself. The corresponding rise-time results in Fig. 8 exhibit a completely different behavior with a density and temperature dependence clearly deviating from the experimental results in Fig. 2.

As it turns out, the use of renormalized spectral functions for the calculation of transition rates substantially increases the number of scattering possibilities in comparison to the available scattering channels in terms of free-particle energies. Polaron renormalizations lead to additional phonon sidebands and the Coulomb interactions broaden these resonances. This also softens the resonance conditions for the processes involving monoenergetic LO phonons, as illustrated in Fig. 9(a). When considering only the interaction between WL and QD carriers via LO phonons within a nonperturbative treatment (using renormalized spectral functions), scattering is not restricted to the case where the energy difference of the electronic levels matches the LO-phonon energy. However, at the considered low temperature, the resonance condition is well pronounced (green symbols). When additionally including in the used spectral functions the broadening due to Coulomb interaction between QD and WL carriers, the LO-phonon resonance is less pronounced (blue circles). Including the Coulomb scattering itself (with fully renormalized spectral functions), even at the considered low carrier density, the phonon resonance is further weakened (red squares). Also the phonon resonance is much less pronounced at elevated carrier densities [Fig. 9(b)] and temperatures (not shown).

C. Density and temperature dependence of the population dynamics

So far we have only discussed the rise time of the ground-state population. The population dynamics itself provides additional information about the efficiency of scattering processes and its nontrivial interplay. As we show, the efficiency of carrier-phonon scattering increases faster with temperature

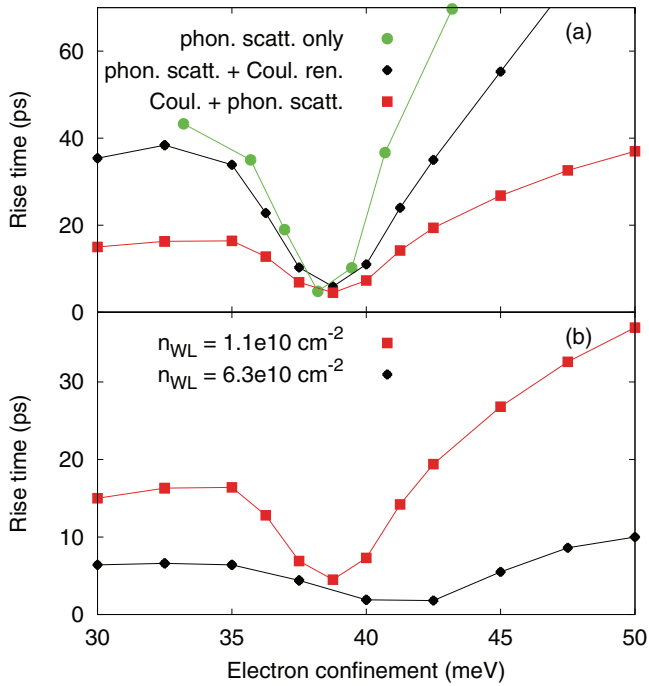


FIG. 9. (Color online) (a) Rise time of the TRDT signal for the QD ground state calculated as a function of the electron confinement energy for a WL carrier density $n_{WL} = 1.1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ and 5 K. Results including both carrier-carrier and carrier-phonon interactions within a nonperturbative theory using joint quasiparticle renormalizations (red squares) are compared with nonperturbative scattering rates considering only the interaction with LO phonons but including in the spectral functions also Coulomb shifts and broadenings (black circles) and nonperturbative scattering rates only for LO phonons (green circles). In the latter case, instantaneous Coulomb energy shifts are included for better comparison. (b) Carrier-density dependence of the rise time based on the full calculation. For all curves, the single-particle description including both spin subsystems is used.

than the Coulomb scattering. Nevertheless, also the Coulomb scattering has its own temperature dependence, mainly via the population functions of the initial WL states, which are more spread out at elevated temperatures. In turn, the Coulomb scattering efficiency increases faster with carrier density than the carrier-phonon scattering. But the latter also has a clear carrier-density dependence via the population factors of the initial states for the scattering processes and via the carrier-density dependence of Coulomb renormalizations entering in the spectral functions.

This general trend and further details are provided in Fig. 10, where we compare the QD ground-state population dynamics due to the separate interaction with each reservoir (WL carriers, LO phonons) to those in which the reservoirs co-act self-consistently.

The top graph of Fig. 10 shows the time evolution of the sum of the QD electron and hole ground-state population for low temperature and WL carrier density. When considering carrier scattering due to LO phonons alone (in a nonperturbative theory using spectral functions only with LO-phonon renormalizations; green dash-dotted line), the rise time is much smaller than if carrier-carrier Coulomb scattering is used

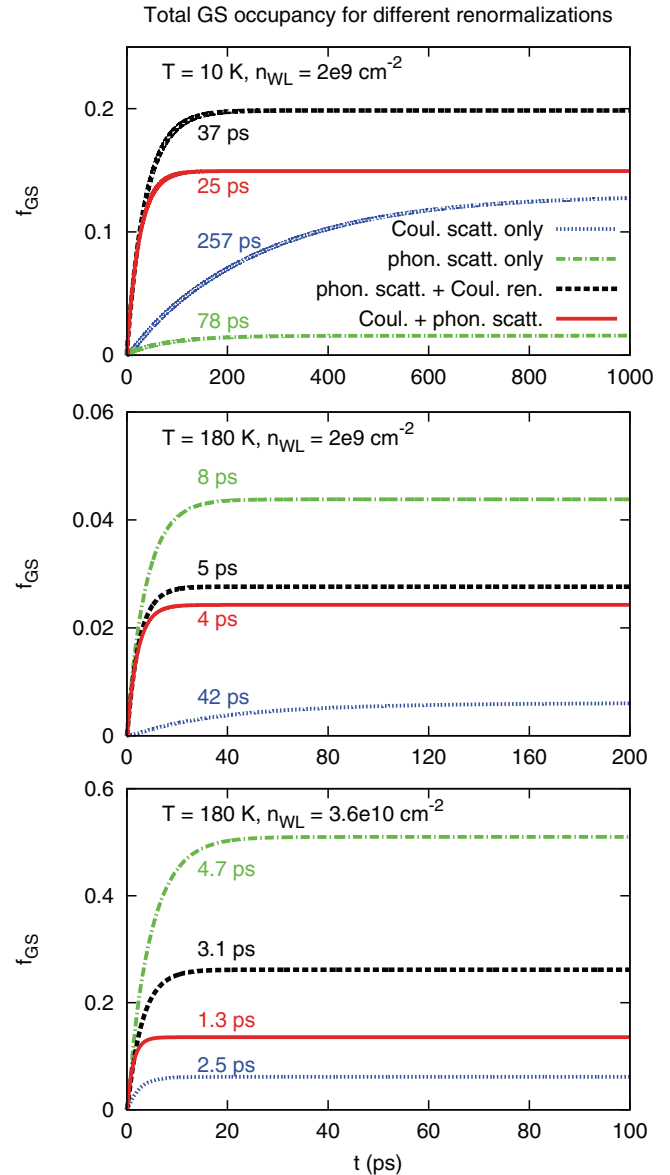


FIG. 10. (Color online) Time evolution of the sum of the QD electron and hole ground-state population for various carrier densities and temperatures. Results considering only nonperturbative carrier-phonon scattering (dash-dotted green line), nonperturbative carrier-phonon scattering with spectral functions containing polaron and Coulomb (Hartree-Fock and scattering) renormalizations (dashed black line), solely Coulomb scattering with accordingly renormalized spectral functions (dotted blue line), and the full result including mutual renormalizations (solid red line) are provided. In all cases, the single-particle description including both spin subsystems is used. Exponential fits for the rise time are given for each curve.

alone (in a nonperturbative theory using spectral functions only with Coulomb renormalizations; blue dotted line). On the other hand, the phonon scattering alone leads to a much smaller QD population. When both Coulomb and LO-phonon scattering co-act self-consistently, the population increase is considerably faster than if one would add independent processes. In the present case, the LO-phonon scattering gains a lot from the Coulomb broadening of the spectral functions.

This can be seen from the black dashed line, which represents the LO-phonon scattering contributions alone, calculated with spectral functions containing both polaron and Coulomb renormalizations. The latter case is rather close to the full result. Hence LO-phonon scattering is dominant in this regime, but only with the help of broadening effects in the spectral functions due to Coulomb scattering.

The middle graph addresses the same situation for increased temperature. Then the LO-phonon scattering alone becomes considerably more efficient. The Coulomb scattering alone is also faster albeit with reduced stationary population. Both effects are the result of the changes in the WL population, which provides additional capture processes as well as increased possibility for the reverse processes (QD carrier escape). The self-consistent rate considering both processes (red line) is again faster but the carrier escape lowers the stationary population.

This trend continues at elevated carrier densities (bottom graph). Clearly the Coulomb scattering benefits more strongly from the increasing WL carrier density, but the carrier-phonon scattering is also accelerated (different abscissas should be noted). In this case, both Coulomb and LO-phonon scattering contribute comparably to the full dynamics.

As a general observation from the shown results, we conclude that the interplay of carrier scattering due to Coulomb and LO-phonon interaction is not additive and has a nontrivial dependence on excitation conditions and QD level spacing. Coulomb interaction can further accelerate the carrier scattering due to LO-phonon interaction; it may, however, reduce the achievable QD population.

V. CONCLUSIONS

The QD carrier dynamics under the influence of Coulomb scattering and interaction with LO phonons was studied in an experiment-theory comparison. Fast population of the QD states after optical excitation into the barrier states is observed. The rise time of the QD population strongly changes with temperature for weak excitation and is temperature insensitive for strong excitation. In the used theoretical model, LO phonons and WL carriers play the role of reservoirs, which ensure irreversible dissipation and population redistribution of the QD carriers toward equilibrium. The results of two theoretical formalisms are compared: the von Neumann–Lindblad equation for the full QD density operator and kinetic equations for the single-particle occupation probabilities. For the considered carrier-capture processes from a quasicontinuum of delocalized states and the subsequent relaxation processes within the QDs, mediated by the reservoirs, both formalisms lead to identical results except for low temperatures and carrier densities. Agreement with the experimental results is only obtained when—in both cases—nonperturbative scattering rates are used. The latter account for polaron renormalization effects of the electronic states and additional broadening effects due to Coulomb scattering processes.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge financial support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) and the Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), as well as a grant for CPU time at the Norddeutscher Verbund für Hoch- und Höchstleistungsrechnen (HLRN).

-
- ¹T. S. Sosnowski, T. B. Norris, H. Jiang, J. Singh, K. Kamath, and P. Bhattacharya, *Phys. Rev. B* **57**, R9423 (1998).
- ²J. Urayama, T. B. Norris, J. Singh, and P. Bhattacharya, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4930 (2001).
- ³F. Quochi, M. Dinu, N. H. Bonadeo, J. Shah, L. N. Pfeiffer, K. W. West, and P. M. Platzman, *Physica B* **314**, 263 (2002).
- ⁴F. Quochi, M. Dinu, L. N. Pfeiffer, K. W. West, C. Kerbage, R. S. Windeler, and B. J. Eggleton, *Phys. Rev. B* **67**, 235323 (2003).
- ⁵P. Borri, W. Langbein, U. Woggon, V. Stavarache, D. Reuter, and A. D. Wieck, *Phys. Rev. B* **71**, 115328 (2005).
- ⁶H. Kurtze, J. Seebeck, P. Gartner, D. R. Yakovlev, D. Reuter, A. D. Wieck, M. Bayer, and F. Jahnke, *Phys. Rev. B* **80**, 235319 (2009).
- ⁷A. Laucht, M. Kaniber, A. Mohtashami, N. Hauke, M. Bichler, and J. J. Finley, *Phys. Rev. B* **81**, 241302 (2010).
- ⁸U. Bockelmann and T. Egeler, *Phys. Rev. B* **46**, 15574 (1992).
- ⁹T. Inoshita and H. Sakaki, *Phys. Rev. B* **46**, 7260 (1992).
- ¹⁰I. Vurgaftman, Y. Lam, and J. Singh, *Phys. Rev. B* **50**, 14309 (1994).
- ¹¹A. L. Efros, V. A. Kharchenko, and M. Rosen, *Solid State Commun.* **93**, 281 (1995).
- ¹²T. Inoshita and H. Sakaki, *Phys. Rev. B* **56**, 4355 (1997).
- ¹³A. V. Uskov, F. Adler, H. Schweizer, and M. H. Pilkuhn, *J. Appl. Phys.* **81**, 7895 (1997).
- ¹⁴M. Brasken, M. Lindberg, M. Sopanen, H. Lipsanen, and J. Tulkki, *Phys. Rev. B* **58**, 15993 (1998).
- ¹⁵H. Jiang and J. Singh, *IEEE J. Quantum Electron.* **34**, 1188 (1998).
- ¹⁶R. Ferreira and G. Bastard, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2818 (1999).
- ¹⁷T. Stauber, R. Zimmermann, and H. Castella, *Phys. Rev. B* **62**, 7336 (2000).
- ¹⁸K. Lüdge, M. J. P. Bormann, E. Malić, P. Hövel, M. Kuntz, D. Bimberg, A. Knorr, and E. Schöll, *Phys. Rev. B* **78**, 035316 (2008).
- ¹⁹K. Kral and Z. Khas, *Phys. Rev. B* **57**, 2061 (1998).
- ²⁰O. Verzelen, R. Ferreira, G. Bastard, T. Inoshita, and H. Sakaki, *Phys. Status Solidi B* **190**, 213 (2002).
- ²¹J. Seebeck, T. R. Nielsen, P. Gartner, and F. Jahnke, *Phys. Rev. B* **71**, 125327 (2005).
- ²²P. Gartner, J. Seebeck, and F. Jahnke, *Phys. Rev. B* **73**, 115307 (2006).
- ²³H. Haug and A.-P. Jauho, *Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semiconductors* (Springer, Berlin, 1996).
- ²⁴W. Schäfer and M. Wegener, *Semiconductor Optics and Transport Phenomena* (Springer-Verlag, Berlin, 2002).
- ²⁵A. V. Baranov, A. V. Fedorov, I. D. Rukhlenko, and Y. Masumoto, *Phys. Rev. B* **68**, 205318 (2003).
- ²⁶A. V. Fedorov, A. V. Baranov, I. D. Rukhlenko, and S. V. Gaponenko, *Phys. Rev. B* **71**, 195310 (2005).
- ²⁷T. R. Nielsen, P. Gartner, and F. Jahnke, *Phys. Rev. B* **69**, 235314 (2004).

- ²⁸T. R. Nielsen, P. Gartner, M. Lorke, J. Seebeck, and F. Jahnke, *Phys. Rev. B* **72**, 235311 (2005).
- ²⁹H. C. Schneider, W. W. Chow, and S. W. Koch, *Phys. Rev. B* **70**, 235308 (2004).
- ³⁰M. Lorke, T. R. Nielsen, J. Seebeck, P. Gartner, and F. Jahnke, *Phys. Rev. B* **73**, 085324 (2006).
- ³¹K. Schuh, P. Gartner, and F. Jahnke, *Phys. Rev. B* **87**, 035301 (2013).
- ³²A. Steinhoff, P. Gartner, M. Florian, and F. Jahnke, *Phys. Rev. B* **85**, 205144 (2012).
- ³³G. Ortner, M. Schwab, M. Bayer, R. Pässler, S. Fafard, Z. Wasilewski, P. Hawrylak, and A. Forchel, *Phys. Rev. B* **72**, 085328 (2005).
- ³⁴M. Schwab, H. Kurtze, T. Auer, T. Berstermann, M. Bayer, J. Wiersig, N. Baer, C. Gies, F. Jahnke, J. P. Reithmaier *et al.*, *Phys. Rev. B* **74**, 045323 (2006).
- ³⁵T. Berstermann, T. Auer, H. Kurtze, M. Schwab, D. R. Yakovlev, M. Bayer, J. Wiersig, C. Gies, F. Jahnke, D. Reuter *et al.*, *Phys. Rev. B* **76**, 165318 (2007).
- ³⁶H. Kurtze, D. R. Yakovlev, D. Reuter, A. D. Wieck, and M. Bayer, *Phys. Rev. B* **85**, 195303 (2012).
- ³⁷S. Raymond, S. Studenikin, A. Sachrajda, Z. Wasilewski, S. J. Cheng, W. Sheng, P. Hawrylak, A. Babinski, M. Potemski, G. Ortner *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 187402 (2004).
- ³⁸M. Grundmann and D. Bimberg, *Phys. Rev. B* **55**, 9740 (1997).
- ³⁹M. Grundmann and D. Bimberg, *Phys. Status Solidi A* **164**, 297 (1997).
- ⁴⁰P. Borri, V. Cesari, and W. Langbein, *Phys. Rev. B* **82**, 115326 (2010).
- ⁴¹N. Baer, P. Gartner, and F. Jahnke, *Eur. Phys. J. B* **42**, 231 (2004).
- ⁴²H. J. Carmichael, *Statistical Methods in Quantum Optics I: Master Equations and Fokker-Planck Equations (Theoretical and Mathematical Physics)* (Springer, New York, 2003).
- ⁴³G. D. Mahan, *Many-Particle Physics* (Plenum Press, New York, 1993).
- ⁴⁴U. Bockelmann and G. Bastard, *Phys. Rev. B* **42**, 8947 (1990).
- ⁴⁵H. Benisty, C. M. Sotomayor-Torres, and C. Weisbuch, *Phys. Rev. B* **44**, 10945 (1991).
- ⁴⁶P. Danielewicz, *Ann. Phys.* **152**, 239 (1984).
- ⁴⁷A. Wojs, P. Hawrylak, S. Fafard, and L. Jacak, *Phys. Rev. B* **54**, 5604 (1996).
- ⁴⁸H. C. Schneider, W. W. Chow, and S. W. Koch, *Phys. Rev. B* **64**, 115315 (2001).

Kapitel 4

Optische und elektronische Eigenschaften von Monolagen-Molybdändisulfid

In diesem Kapitel werden Arbeiten und Ergebnisse zu optischen Eigenschaften von Monolagen-Molybdändisulfid (MoS_2) vorgestellt, die zu der in Abschnitt 4.5 enthaltenen Publikation III führten. Hierbei war das Ziel, die in Kapitel 2 dargestellten Vielteilchenmethoden in Gestalt der Halbleiter-Bloch-Gleichungen mit ab-initio berechneten Einteilcheneigenschaften und Coulomb-Matrixelementen zu kombinieren, um den Einfluss angeregter Ladungsträger auf das lineare Absorptionsspektrum zu beschreiben. Der wesentliche Unterschied zu den im vorangegangenen Kapitel dargestellten Methoden besteht also darin, dass dort nur Zustände nahe des Γ -Punktes von InGaAs von Interesse waren, die zudem in einem relativ einfachen Modell berechnet wurden. Hier verwenden wir hingegen möglichst realistische Zustände aus der gesamten Brillouin-Zone, anstatt nur die Umgebung des optisch interessanten K-Punktes zu betrachten, siehe auch Abbildung 4.1. Der Grund hierfür ist zum einen, dass die relativ komplizierte Hintergrundabschirmung im echt zweidimensionalen Monolagen- MoS_2 korrekt beschrieben werden sollte, um verlässliche Exziton-Bindungsenergien zu erhalten, zum anderen existieren verschiedene Minima in der Bandstruktur von MoS_2 , die bei Anregung von Ladungsträgern besetzt werden und die optischen Eigenschaften beeinflussen können. Zusätzlich sind höherenergetische exzitonische Anregungen möglich, die im reziproken Raum weit entfernt vom K-Punkt lokalisiert sind und in einer Effektivmassennäherung nicht beschrieben werden. Ein weiterer Vorteil dieser Herangehensweise besteht darin, dass die Einteilcheneigenschaften und Coulomb-Matrixelemente, sofern sie einmal ab-initio berechnet wurden, stets als Grundlage für beliebige systematische Verallgemeinerungen der hier verwendeten Vielteilchentheorie eingesetzt werden können.

Die Ab-initio-Rechnungen wurden in der AG Wehling im Institut für Theoretische Physik der Universität Bremen durchgeführt. Zur Einordnung dieser Arbeiten und um den Bezug zu den eigenen Untersuchungen herzustellen, soll in Abschnitt 4.1 zunächst in gebührender Kürze auf die entsprechenden Methoden eingegangen werden. Dies umfasst kombinierte Dichtefunktionaltheorie- (DFT-) und GW-Rechnungen, aus denen ein 3-Band-Tight-Binding-Modell extrahiert wurde, welches die Einteilcheneigenschaften beschreibt, sowie Coulomb-Matrixelemente in der entsprechenden Einteilchenbasis. Diese Komponenten wurden vom Autor zur Auswertung der Halbleiter-Bloch-Gleichungen verwendet, welche in Abschnitt 4.4 genauer diskutiert werden. Eine Darstellung der Eigenschaften des Materialsystems im realen und reziproken Raum erfolgt in Abschnitt 4.3. Für Details zur numerischen Umsetzung der Ab-initio-Rechnungen wird auf Publikation III mitsamt dem zugehörigen unterstützenden Material (Abschnitt 4.6) sowie Quellen darin verwiesen.

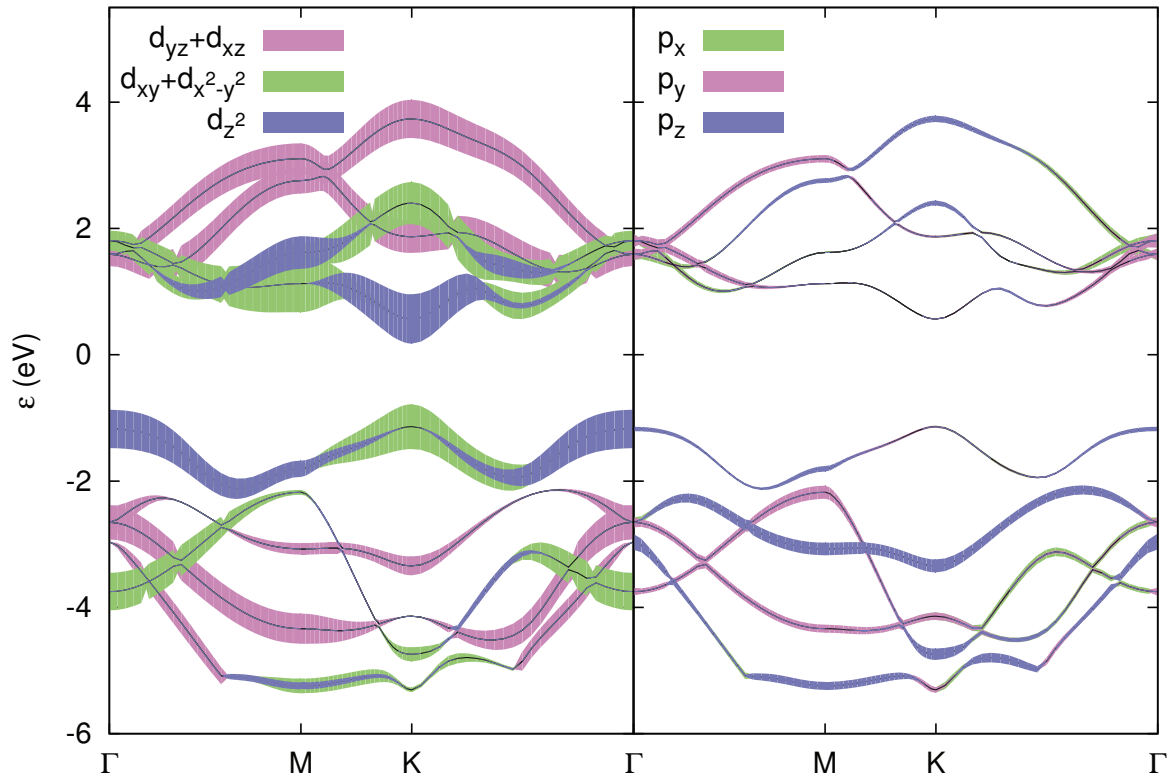


Abbildung 4.1: Bandstruktur von Monolagen-Molybdändisulfid als Ergebnis einer Dichtefunktionalrechnung in Lokale-Dichte-Näherung. Die Liniendicke gibt die Projektion der Bänder auf die 4d-Orbitale von Molybdän (links) und die 3p-Orbitale von Schwefel (rechts) an. Die für optische Übergänge relevanten Bänder mit der direkten Bandlücke am K-Punkt setzen sich vorwiegend aus d-Orbitalen mit Magnetquantenzahl $m = 0$ (d_{z^2}) und $|m| = 2$ (d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$) zusammen, mit einer geringen Beimischung von p-Orbitalen. Die d-Orbitale mit $|m| = 1$ sind wegen ihrer ungeraden Parität unter Spiegelungen an der x - y -Ebene von den anderen d-Orbitalen entkoppelt. Mehr Informationen zur Brillouin-Zone liefert Abbildung 4.2. Die Rechnung wurde ausgeführt von Malte Rösner aus der AG Wehling im Rahmen der Kooperation, die zu Publikation III geführt hat.

4.1 Ab-initio-Methoden

4.1.1 Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie ist eine Methode zur Beschreibung des Grundzustandes wechselwirkender Elektronensysteme in einem externen Potential, etwa der Elektronen in einem (periodischen) Festkörperkristall [103]. Hierbei wird das Vielteilchenproblem auf ein Einteilchenproblem mit entsprechendem effektivem Potential reduziert, dessen genaue Form allerdings nicht bekannt ist und durch geeignete Ansätze approximiert werden muss. Ausgangspunkt ist die Vielteilchen-Schrödingergleichung des N -Elektronen-Systems unter Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung aller Elektronen untereinander sowie des externen (Kristall-)Potentials V ,

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (4.1)$$

und gesucht wird die Grundzustandswellenfunktion $\Phi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$. Man arbeitet hierbei mit der Teilchendichte

$$n(\mathbf{r}) = \langle \Phi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Phi \rangle \quad (4.2)$$

als unbekannter Größe, die eine wesentlich weniger komplizierte Funktion darstellt als die antisymmetrische Vielteilchenwellenfunktion $\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$. Ermöglicht wird dies durch das Theorem von Hohenberg und Kohn, welches besagt, dass die Grundzustandsenergie ein eindeutiges Funktional der Teilchendichte ist, $E_0 = E\{n_0(\mathbf{r})\}$, die wiederum eindeutig durch das externe Potential festgelegt wird. Zudem gilt für die Grundzustandsenergie nach dem Ritz'schen Variationsprinzip die Ungleichung

$$E_0 \leq \langle \Phi | H | \Phi \rangle = E\{n(\mathbf{r})\}, \quad (4.3)$$

die Grundzustandsteilchendichte $n_0(\mathbf{r})$ minimiert also das Funktional $E\{n(\mathbf{r})\}$ mit dem Energiewert E_0 . Das Problem des wechselwirkenden Grundzustandes kann somit auf das Variationsproblem $\delta E\{n(\mathbf{r})\} = 0$ mit der Nebenbedingung $\int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) = N$ umgeschrieben werden. Es besteht jedoch das fundamentale Problem, dass die explizite funktionale Abhängigkeit der Gesamtenergie von der Teilchendichte nicht bekannt ist, wie eine Zerlegung des Funktionals in die unterschiedlichen Beiträge zur Energie zeigt:

$$E\{n(\mathbf{r})\} = T\{n(\mathbf{r})\} + \int d^3\mathbf{r} V(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{\text{XC}}\{n(\mathbf{r})\}. \quad (4.4)$$

Es sind lediglich die Form der externen potentiellen Energie sowie der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie bekannt, die kinetische Energie T und alle weiteren Wechselwirkungsbeiträge, die im Austausch-Korrelations-Funktional E_{XC} zusammengefasst sind, können a priori nicht formuliert werden. Ein Ansatz für die kinetische Energie besteht darin, ein effektives Einteilchenproblem mit unbekanntenen Wellenfunktionen Φ_i zu postulieren, das dieselbe Teilchendichte besitze wie das betrachtete wechselwirkende System, $n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Phi(\mathbf{r}_i)|^2$, sodass man die kinetische Energie schreiben kann als

$$T\{n(\mathbf{r})\} = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m} \int d^3\mathbf{r} \Phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \Phi_i(\mathbf{r}). \quad (4.5)$$

Eventuelle Korrekturen zur kinetischen Energie durch die Wechselwirkung werden ebenfalls in das unbekannte Austausch-Korrelations-Funktional aufgenommen. Statt nach der Teilchendichte zu variieren, kann wegen des eindeutigen Zusammenhanges auch nach den effektiven Einteilchenwellenfunktionen variiert werden, was unter der Nebenbedingung der Normierung der Wellenfunktionen auf die Kohn-Sham-Gleichungen führt,

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r}' \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n(\mathbf{r}') + \frac{\delta E_{\text{XC}}\{n(\mathbf{r})\}}{\delta n(\mathbf{r})} \right\} \Phi_i = \epsilon_i \Phi_i \quad (4.6)$$

mit Lagrange-Parametern ϵ_i . Die Kohn-Sham-Gleichungen entsprechen einer Einteilchen-Schrödingergleichung mit lokalem effektivem Potential, die selbstkonsistent zu lösen ist. Das Funktional $E_{\text{XC}}\{n(\mathbf{r})\}$ ist nach wie vor unbekannt, hier sind jedoch verschiedenste Ansätze mit unterschiedlichen Parametrisierungen in Gebrauch, etwa in Lokale-Dichte-Näherung (LDA), in der das Funktional nur von der Teilchendichte am Ort \mathbf{r} abhängig ist, oder in Generalized-Gradient-Expansion (GGA), in der auch erste Ableitungen der Dichte nach dem Ort auftreten [120]. Nichtlokale Korrelationen können allerdings mit diesen Ansätzen nicht hinreichend beschrieben werden. Es ist zu beachten, dass es sich bei den Kohn-Sham-Wellenfunktionen und -Eigenwerten um mathematische Hilfsmittel handelt, denen keine direkte physikalische Bedeutung zukommt. Infolgedessen liefern DFT-Rechnungen oft qualitativ richtige Bandstrukturen, die quantitativen Ergebnisse für Halbleiter und Isolatoren können jedoch unzuverlässig sein und unterschätzen die Bandlücke um bis zu 1 eV, wie ein Vergleich mit experimentell bestimmten Bandlücken zeigt [120]. Es werden daher üblicherweise Vielteilchenmethoden in der Formulierung Green'scher Funktionen zur systematischen Verbesserung der Kohn-Sham-Ergebnisse verwendet. Praktisch formuliert man die elektronische Selbstenergie des Systems in

GW-Näherung und führt eine störungstheoretische Entwicklung nach Kohn-Sham-Zuständen durch, die Quasiteilchen-Renormierungen des Systems liefert. Dies führt letztlich auf ein besseres Dichtefunktional als das ursprünglich verwendete. Diese Methode wird in ihren Grundzügen im nächsten Abschnitt eingeführt, für eine detaillierte Beschreibung siehe [121, 122].

4.1.2 GW-Näherung

Die GW-Näherung ist eine Methode, die gut zur Beschreibung von Systemen geeignet ist, in denen ein Großteil der Korrelationen durch Polarisierungseffekte in RPA abgedeckt sind, zum Beispiel einfache Metalle sowie Halbleiter. Sie versagt allerdings in Fällen, in denen schon die Dichtefunktionaltheorie sehr schlechte Ergebnisse liefert, etwa in stark korrelierten Systemen wie manchen Übergangsmetalloxiden [123]. Es werden zeitgeordnete Green'sche Funktionen betrachtet, die eine Dyson-Gleichung analog Gleichung (2.2) erfüllen, jedoch aufgrund der vorliegenden Gleichgewichtssituation bei $T = 0$ nicht mehr auf der gesamten Keldysh-Kontur betrachtet werden müssen, sondern nur auf der reellen Zeitachse. In Frequenzdarstellung lautet die Dyson-Gleichung

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) + \int d^3\mathbf{r}'' \int d^3\mathbf{r}''' G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \omega) \Sigma(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', \omega) G(\mathbf{r}''', \mathbf{r}', \omega), \quad (4.7)$$

wobei die freien Green'schen Funktionen in der Lehmann-Darstellung durch die Eigenzustände und deren Besetzungen sowie die Eigenenergien des wechselwirkungsfreien Systems gegeben sind,

$$G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_i \varphi_i^0(\mathbf{r}) (\varphi_i^0(\mathbf{r}'))^* \left[\frac{1 - f_i^0}{\hbar\omega - \varepsilon_i^0 + i\eta} + \frac{f_i^0}{\hbar\omega - \varepsilon_i^0 - i\eta} \right], \quad (4.8)$$

und das wechselwirkungsfreie System beschrieben wird durch

$$h_0(\mathbf{r}) \varphi_i^0(\mathbf{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r}' \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n(\mathbf{r}') \right) \varphi_i^0(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^0(\mathbf{r}) \varphi_i^0(\mathbf{r}). \quad (4.9)$$

Die Lehmann-Darstellung der vollen Green'schen Funktionen lautet

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_i \left[\frac{\Phi_i^{N+1}(\mathbf{r}) (\Phi_i^{N+1}(\mathbf{r}'))^*}{\hbar\omega - \varepsilon_i^{N+1} + i\eta} + \frac{\Phi_i^{N-1}(\mathbf{r}) (\Phi_i^{N-1}(\mathbf{r}'))^*}{\hbar\omega - \varepsilon_i^{N-1} - i\eta} \right]. \quad (4.10)$$

Die Summe läuft hier über Eigenzustände $|\Phi_i^{N\pm 1}\rangle$ des wechselwirkenden $(N \pm 1)$ -Teilchen-Systems, $\varepsilon_i^{N\pm 1}$ stellt die Energien dar, die für das Entfernen bzw. Hinzufügen eines Elektrons aufgebracht werden müssen, und $\Phi_i^{N\pm 1}(\mathbf{r})$ sind die Amplituden $\langle \Phi_0^N | \psi(\mathbf{r}) | \Phi_i^{N+1} \rangle$ und $\langle \Phi_i^{N-1} | \psi(\mathbf{r}) | \Phi_0^N \rangle$ der Feldoperatoren $\psi(\mathbf{r})$. Im Quasiteilchen-Bild lassen sich die Amplituden als Quasiteilchen-Wellenfunktionen der Zustände oberhalb und unterhalb des chemischen Potentials auffassen, $\varepsilon_i^{N\pm 1}$ sind dann die entsprechenden Quasiteilchen-Energien. Wir lassen im Folgenden die Indizes $(N \pm 1)$ weg, um die Notation zu vereinfachen. Setzt man die Lehmann-Darstellungen der freien Green'schen Funktionen (4.8) und vollen Green'schen Funktionen (4.10) in die Dyson-Gleichung (4.7) unter Verwendung von (4.9) ein, so ergibt sich eine nichtlineare Gleichung für die Quasiteilchen-Wellenfunktionen und -Energien,

$$h_0(\mathbf{r}) \Phi_i(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r}' \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon_i/\hbar) \Phi_i(\mathbf{r}') = \varepsilon_i(\mathbf{r}) \Phi_i(\mathbf{r}), \quad (4.11)$$

die der Form nach den Kohn-Sham-Gleichungen (4.6) sehr ähnlich ist. Die eigentliche GW-Näherung besteht nun darin, das fundamentale Gleichungssystem aus Abschnitt 2.1 für reellzeitige Green'sche Funktionen und $G = G_0$ aufzustellen. Es ergeben sich dann die Selbstenergie

$$\Sigma^{\text{GW}}(1, 2) = i\hbar G_0(1, 2) W(1^+, 2) \quad (4.12)$$

und die Polarisationsfunktion

$$P^{\text{GW}}(1, 2) = -i\hbar G_0(1, 2)G_0(2, 1), \quad (4.13)$$

was der in Kapitel 2 diskutierten RPA-Näherung für Keldysh-Green'sche Funktionen ahelt, jedoch mit freien Green'schen Funktionen G_0 statt der vollen Funktionen G . Die Quasiteilchen bestehen dann aus Ladungsträgern, die von einer Polarisationswolke umgeben sind und deren Wechselwirkung untereinander daher abgeschirmt ist. Es ist zu beachten, dass das hier eingeführte W Beiträge zur Abschirmung durch die gefüllten Valenz- und leeren Leitungsbänder des Halbleiters im Grundzustand enthält und später die Rolle der "unabgeschirmten", also nur durch den Ladungshintergrund abgeschirmten Wechselwirkung V aus Gleichung (2.25) ibernimmt. Mit W wird dann die durch angeregte Elektronen und Löcher abgeschirmte Wechselwirkung bezeichnet. Die Selbstenergie (4.12) ist im Frequenzraum gegeben durch

$$\Sigma^{\text{GW}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = i\hbar \int \frac{d\omega'}{2\pi} G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega + \omega') W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega') e^{i\omega'\eta}, \quad (4.14)$$

während für die durch den Ladungshintergrund abgeschirmte Wechselwirkung das folgende Gleichungssystem gilt:

$$\begin{aligned} W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) &= \int d^3\mathbf{r}'' \varepsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \omega) V(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'), \\ \varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \int d^3\mathbf{r}'' V(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') P(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', \omega), \\ P(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) &= \sum_{i,j} \varphi_i^0(\mathbf{r}) (\varphi_j^0(\mathbf{r}))^* \left(\frac{f_i^0(1-f_j^0)}{\hbar\omega + \varepsilon_i^0 - \varepsilon_j^0 + i\eta} - \frac{f_i^0(1-f_j^0)}{\hbar\omega - \varepsilon_i^0 + \varepsilon_j^0 - i\eta} \right) (\varphi_i^0(\mathbf{r}'))^* \varphi_j^0(\mathbf{r}') \end{aligned} \quad (4.15)$$

mit der mikroskopischen dielektrischen Funktion $\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$. Die Polarisationsfunktion P besitzt eine ähnliche Struktur wie die zur Beschreibung der Plasmaabschirmung eingeführte Funktion mit Matrixelementen der Form P_{ij} , siehe Abschnitt 2.4. Allerdings handelt es sich hier um eine zeitgeordnete Funktion, während dort die retardierte Funktion zum Einsatz kam. Praktisch wird nun die formale Ähnlichkeit der Kohn-Sham-Gleichungen (4.6) und der Quasiteilchen-Gleichungen (4.11) ausgenutzt und von den Lösungen φ_i^{KS} und $\varepsilon_i^{\text{KS}}$ der Kohn-Sham-Gleichungen mit Austausch-Korrelations-Potential $V_{\text{XC}} = \frac{\delta E_{\text{XC}}\{n(\mathbf{r})\}}{\delta n(\mathbf{r})}$ ausgegangen. Unter der Annahme, dass die Korrekturen der GW-Näherung gegenüber der DFT-Rechnung nicht zu groß sind, da die Kohn-Sham-Wellenfunktionen oft eine gute Näherung der Quasiteilchen-Wellenfunktionen darstellen [124], werden die Quasiteilchen-Energien in erster Ordnung Störungstheorie berechnet,

$$\varepsilon_i \approx \varepsilon_i^{\text{KS}} + \langle \varphi_i^{\text{KS}} | \Sigma(\varepsilon_i/\hbar) - V_{\text{XC}} | \varphi_i^{\text{KS}} \rangle, \quad (4.16)$$

was wiederum ein Selbstkonsistenzproblem darstellt. Man entwickelt hierzu außerdem die Selbstenergie (4.14) im Frequenzraum linear um die Kohn-Sham-Energien und wertet das verbleibende Frequenzintegral unter Verwendung der Kohn-Sham-Green'schen Funktion G_0^{KS} statt G_0 aus, wobei als Zwischenschritt die dielektrische Funktion $\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ zu berechnen ist. Im Ergebnis erhält man komplexe Quasiteilchen-Energien ε_i , die sowohl Verschiebungen der DFT-Bandstruktur durch den Realteil von Σ als auch Quasiteilchen-Lebensdauern, gegeben durch den (inversen) Imaginärteil von Σ , enthalten. Die verschobene Kristall-Bandstruktur, zusammen mit den Kristall-Wellenfunktionen aus den Kohn-Sham-Gleichungen und der durch den Ladungshintergrund abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung liefern nun eine Grundlage zur Beschreibung des Kristalls im unangeregten Zustand. Auf diese ab initio berechneten Größen soll später in Form eines Tight-Binding-Modells sowie eines Modells für die Coulomb-Wechselwirkung zurückgegriffen werden, die die wesentliche Physik des Systems beschreiben und dennoch möglichst einfach sind. Hierzu ist es notwendig, die Größen in einer geeigneten lokalisierten Basis zu formulieren. Auf eine entsprechende Methode, die Wannier-Konstruktion, wird im nächsten Abschnitt eingegangen, wobei wir uns an die Ausführungen von Marzari und Vanderbilt halten [125, 126].

4.1.3 Wannier-Konstruktion

Im Allgemeinen benötigt man zur Beschreibung eines Festkörperkristalls im Bild quasi-freier Teilchen eine Basis aus Einteilchenzuständen, die den Hilbertraum des Kristalls aufspannt, wozu üblicherweise Bloch-Funktionen $\Phi_{\mathbf{k}}^{\lambda}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}^{\lambda}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ verwendet werden. Diese erhält man etwa als Resultat einer Ab-initio-Rechnung, wie sie im vorigen Abschnitt beschrieben wurde. Eine alternative Darstellung, die in manchen Anwendungsbereichen besser zur Beschreibung der interessierenden Physik geeignet ist, ist durch im Ortsraum lokalisierte Wannier-Funktionen $w_{\mathbf{R}}^{\lambda}(\mathbf{r})$ gegeben. Hierbei ist λ ein bandähnlicher Index und \mathbf{R} bezeichnet den Gitterplatz, an dem die Funktion lokalisiert ist. Wannier-Funktionen sind mit Bloch-Funktionen durch eine unitäre Transformation verbunden und sind im Gegensatz zu ihnen keine Eigenfunktionen des Kristall-Hamiltonoperators, bilden jedoch ein Orthonormalsystem. Die Transformation lautet in darstellungsfreier Schreibweise

$$|w_{\mathbf{R}}^{\lambda}\rangle = \frac{V_{\text{EZ}}}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} d^3\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\Phi_{\mathbf{k}}^{\lambda}\rangle, \quad (4.17)$$

wobei V_{EZ} das Volumen der Einheitszelle des Kristalls bezeichnet, so dass die Bloch-Funktionen auf der Einheitszelle normiert sind. Hierbei gibt es jedoch zwei Aspekte zu beachten, die die Glattheit des Integranden in \mathbf{k} beeinträchtigen. Zum einen besteht eine Eichfreiheit der Bloch-Funktionen, da eine Multiplikation der Bloch-Faktoren $u_{\mathbf{k}}^{\lambda}$ mit (bezüglich des reziproken Gitters periodischen) Phasenfaktoren $e^{i\varphi_{\mathbf{k}}^{\lambda}}$ an der Physik nichts ändert. Dies hat auch zur Folge, dass es unendlich viele äquivalente Sätze von Wannier-Funktionen mit unterschiedlicher Lokalisierung gibt. Zum anderen sind an Symmetriepunkten in der Brillouin-Zone Bandentartungen möglich, sodass eine Unterscheidung der Bänder an diesen Punkten erschwert wird. Statt der Bloch-Funktion $|\Phi_{\mathbf{k}}^{\lambda}\rangle$ kann also in allgemeiner Schreibweise für den Fall, dass eine Gruppe von J Bändern betrachtet wird, ebenso die Bloch-Funktion

$$|\tilde{\Phi}_{\mathbf{k}}^{\alpha}\rangle = \sum_{\lambda=1}^J U_{\mathbf{k}}^{\lambda\alpha} |\Phi_{\mathbf{k}}^{\lambda}\rangle \quad (4.18)$$

verwendet werden. Die Transformation $U_{\mathbf{k}}^{\lambda\alpha}$ ist dann so zu wählen, dass ein glatter Integrand in Gleichung (4.17) entsteht und insbesondere die Bänder entwirrt werden. Eine Möglichkeit hierzu ist die Projektion der Bloch-Funktionen auf N geeignete Testfunktionen $|g^{\alpha}\rangle$, zum Beispiel atomare Orbitale, die auch einen kleineren Raum aufspannen können als die ursprünglichen Bloch-Funktionen ($J \geq N$). In unserem Fall bietet sich die Projektion auf die Orbitale d_{z^2} , d_{xy} und $d_{x^2-y^2}$ an, da diese die dominanten Beiträge zu den optisch interessanten Bändern von MoS₂ liefern, siehe Abbildung 4.1. Dennoch werden die so erzeugten lokalisierten Zustände keine reinen Orbitale sein, sondern auch Einflüsse aller anderen ursprünglich berücksichtigten Bänder und der entsprechenden Orbitale enthalten, insbesondere von p -Orbitalen des Schwefels. Ungeachtet dessen bezeichnen wir im Folgenden die lokalisierten Zustände einfach als Orbitale. Die Projektion lautet im Allgemeinen

$$|\Phi_{\mathbf{k}}^{\alpha}\rangle = \sum_{\lambda=1}^J A_{\mathbf{k}}^{\lambda\alpha} |\Phi_{\mathbf{k}}^{\lambda}\rangle \quad \text{mit} \quad A_{\mathbf{k}}^{\lambda\alpha} = \langle \Phi_{\mathbf{k}}^{\lambda} | g^{\alpha} \rangle. \quad (4.19)$$

Mittels einer Löwdin-Transformation können die so berechneten Zustände orthonormalisiert werden,

$$|\tilde{\Phi}_{\mathbf{k}}^{\alpha}\rangle = \sum_{\lambda=1}^J (AS^{-1/2})_{\mathbf{k}}^{\lambda\alpha} |\Phi_{\mathbf{k}}^{\lambda}\rangle \quad \text{mit} \quad S_{\mathbf{k}}^{\lambda\alpha} = \langle \Phi_{\mathbf{k}}^{\lambda} | \Phi_{\mathbf{k}}^{\alpha} \rangle. \quad (4.20)$$

Die Matrix $(AS^{-1/2})_{\mathbf{k}}$ stellt dann die gesuchte Transformation $U_{\mathbf{k}}$ in Gleichung (4.18) dar, so dass man unter Verwendung der ursprünglichen Transformation (4.17) mit den $|\tilde{\Phi}_{\mathbf{k}}^{\alpha}\rangle$ N Wannier-Funktionen für jeden Gitterplatz erhält. Mittels geeigneter Methoden kann die Lokalisierung der Wannier-Funktionen systematisch weiter verbessert werden, wovon wir hier jedoch absehen, da die Lokalisierung d -artiger Wellenfunktionen für die Erstellung eines Tight-Binding-Modells völlig genügt. Es ist zu beachten,

dass die genaue Form der Wannier-Funktionen für die weiteren Rechnungen nicht relevant ist, sondern lediglich die Matrizen $U_{\mathbf{k}}$. Mit diesen lässt sich aus dem Hamiltonoperator in der Bloch-Basis,

$$H_{\mathbf{k}}^{\lambda\lambda'} = \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\lambda} \delta_{\lambda\lambda'}, \quad (4.21)$$

der Hamiltonoperator in der Wannier-Basis erzeugen,

$$H_{\mathbf{k}}^W = (U_{\mathbf{k}})^+ H_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}}. \quad (4.22)$$

Wie in [126] dargestellt, lässt sich dieser als Fourier-Summe über Matrixelemente $H^{\alpha\alpha'}(\mathbf{R})$ mit geeigneten Gittervektoren \mathbf{R} formulieren,

$$H_{\mathbf{k}}^{W,\alpha\alpha'} = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} H^{\alpha\alpha'}(\mathbf{R}). \quad (4.23)$$

Wir können an dieser Stelle schon festhalten, dass die Matrixelemente $H_{\mathbf{k}}^{W,\alpha\alpha'}$ einem Tight-Binding-Hamiltonoperator entsprechen, der ab-initio berechnet wurde. $H^{\alpha\alpha'}(\mathbf{R})$ sind dann die zugehörigen Hüpf-Matrixelemente, die somit im Prinzip ebenfalls ab-initio zugänglich sind. Obwohl wir damit die eigentliche Tight-Binding-Näherung umgangen haben, soll im nächsten Abschnitt kurz das Grundprinzip der Tight-Binding-Methode erläutert werden.

4.2 Tight-Binding-Modell

Um eine Verbindung zwischen den ab-initio berechneten Einteilcheneigenschaften und Coulomb-Matrixelementen und den in Kapitel 2 eingeführten Vielteilchenmethoden herzustellen, gehen wir in diesem Abschnitt auf die Auswertung des Tight-Binding-Modells ein und diskutieren später die daraus gewonnenen Ergebnisse. In diesem Zuge erläutern wir auch die Einführung von Spin-Orbit-Wechselwirkung in das Modell, die in der Ab-initio-Rechnung der Einfachheit halber noch nicht berücksichtigt wurde. Dies ist gerechtfertigt, da die Spin-Orbit-Wechselwirkung in MoS₂ schwach genug ist, um die wesentlichen Effekte auch in einer näherungsweisen Behandlung erfassen zu können.

4.2.1 Grundprinzip

Die grundlegende Idee von Tight-Binding ist es, von isolierten Atomen mit entsprechenden Orbitalen auszugehen und den Übergang zum Kristallverbund durch einen schwachen Überlapp der atomaren Wellenfunktionen untereinander und mit dem Potential benachbarter Atomrümpfe zu vollziehen [103]. Man konstruiert die Kristall-Wellenfunktionen also ausgehend von den lokalisierten Wellenfunktionen an den Gitterplätzen, so dass sie das Bloch-Theorem erfüllen, wobei man oft den sogenannten LCAO- (Linear Combination of Atomic Orbitals) Ansatz verwendet, bei dem mehrere Orbitale pro Gitterplatz berücksichtigt werden. Die Wellenfunktionen lauten dann

$$|\Phi_{\mathbf{k}}^{\lambda}\rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha}^{\lambda}(\mathbf{k}) |\chi_{\mathbf{k}}^{\alpha}\rangle \quad \text{mit} \quad |\chi_{\mathbf{k}}^{\alpha}\rangle = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\mathbf{R}\alpha\rangle, \quad (4.24)$$

wobei λ die Bänder des Festkörpers indiziert, während α Orbitale bezeichnet und auch einen Spinindex enthalten kann. Idealerweise verwendet man die im vorigen Abschnitt eingeführten Wannier-Funktionen, $|\mathbf{R}\alpha\rangle = |w_{\mathbf{R}}^{\alpha}\rangle$, da sie im Gegensatz zu atomaren Wellenfunktionen an verschiedenen Gitterplätzen orthonormiert sind,

$$\langle w_{\mathbf{R}}^{\alpha} | w_{\mathbf{R}'}^{\alpha'} \rangle = \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \delta_{\alpha\alpha'}. \quad (4.25)$$

Dann gilt für die Bloch-Summen

$$\langle \chi_{\mathbf{k}}^{\alpha} | \chi_{\mathbf{k}'}^{\alpha'} \rangle = N \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\alpha\alpha'} \quad (4.26)$$

mit N der Anzahl von Gitterplätzen. Man kann den Hamiltonoperator des Kristalls in der Wannier-Basis formulieren,

$$H = \sum_{\mathbf{R}\alpha} E_{\mathbf{R}}^{\alpha} |w_{\mathbf{R}}^{\alpha}\rangle \langle w_{\mathbf{R}}^{\alpha}| + \sum_{\{\mathbf{R}\alpha\} \neq \{\mathbf{R}'\alpha'\}} t_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}^{\alpha\alpha'} |w_{\mathbf{R}}^{\alpha}\rangle \langle w_{\mathbf{R}'}^{\alpha'}|. \quad (4.27)$$

Die diagonalen Matrixelemente $E_{\mathbf{R}}^{\alpha}$ stellen die Energien der Orbitale α am Gitterplatz \mathbf{R} inklusive Verschiebungen durch die Potentiale der Atomrümpfe bei $\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'$ dar, während die nichtdiagonalen Hüpf-Matrixelemente $t_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}^{\alpha\alpha'}$ Amplituden für das Hüpfen von Elektronen zwischen Gitterplätzen und Orbitalen, vermittelt durch das Kristallpotential, darstellen. Wir fassen beide Arten von Matrixelementen im Folgenden zu verallgemeinerten Hüpf-Matrixelementen zusammen. Für die Matrixelemente können mikroskopische Ausdrücke angegeben werden. Die eigentliche Vorgehensweise der Tight-Binding-Methode besteht darin, unter der Annahme schwachen Überlapps der Wellenfunktionen und Potentiale Näherungen vorzunehmen, um die Matrixelemente explizit zu berechnen oder alternativ im Rahmen eines semi-empirischen Tight-Binding-Modells als Parameter zur Anpassung an experimentelle Ergebnisse oder an Resultate von Ab-Initio-Rechnungen für die Bandstruktur zu verwenden. Wie oben bereits erwähnt, können wir jedoch auf ab-initio berechnete Tight-Binding-Matrixelemente zurückgreifen. Diese liegen allerdings in der Form (4.23) vor, also in der orbitalen Basis $\{|d_{z^2}\rangle, |d_{xy}\rangle, |d_{x^2-y^2}\rangle\}$ über beliebigen Wellenvektoren \mathbf{k} . Um sie zu verwenden, gehen wir von der Schrödingergleichung des Kristalls in Bloch-Darstellung aus,

$$H |\Phi_{\mathbf{k}}^{\lambda}\rangle = \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\lambda} |\Phi_{\mathbf{k}}^{\lambda}\rangle, \quad (4.28)$$

und setzen den Ansatz (4.24) für die Tight-Binding-Wellenfunktion ein. Multiplikation mit einer Bloch-Summe $\langle \chi_{\mathbf{k}}^{\alpha'} |$ und Ausnutzung der Orthonormalitätsrelationen (4.25) und (4.26) führt auf das Eigenwertproblem

$$\sum_{\alpha'} H_{\mathbf{k}}^{\text{TB},\alpha\alpha'} c_{\alpha'}^{\lambda}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\lambda} c_{\alpha}^{\lambda}(\mathbf{k}), \quad (4.29)$$

dessen Lösung für jeden beliebigen \mathbf{k} -Punkt die Energie des Bandes λ sowie die (komplexwertige) Beimischung c_{α}^{λ} des Orbitales α zu diesem Band liefert. Der Tight-Binding-Hamiltonoperator lautet

$$H_{\mathbf{k}}^{\text{TB},\alpha\alpha'} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} t_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}^{\alpha\alpha'} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}'-\mathbf{R})} = \sum_{\mathbf{R}} t_{\mathbf{R}}^{\alpha\alpha'} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}, \quad (4.30)$$

wobei wir im zweiten Schritt die Translationsinvarianz der Hüpf-Matrixelemente ausgenutzt haben. Diese sind gegeben durch

$$t_{\mathbf{R}}^{\alpha\alpha'} = \langle w_{\mathbf{0}}^{\alpha} | H | w_{\mathbf{R}}^{\alpha'} \rangle \quad (4.31)$$

und entsprechen den Matrixelementen $H^{\alpha\alpha'}(\mathbf{R})$ in Gleichung (4.23). Der Tight-Binding-Hamiltonoperator $H_{\mathbf{k}}^{\text{TB},\alpha\alpha'}$ ist damit äquivalent zum ab-initio durch Wannier-Konstruktion berechneten Operator $H_{\mathbf{k}}^{\text{W},\alpha\alpha'}$, den wir gemäß Gleichung (4.29) auszuwerten haben.

4.2.2 Spin-Orbit-Wechselwirkung

Der allgemeine Hamiltonoperator der Spin-Orbit-Wechselwirkung für ein Elektron folgt aus der Dirac-Gleichung [127],

$$H^{\text{SO}} = \frac{1}{2m^2c^2} [\nabla U(\mathbf{r}) \times \mathbf{p}] \cdot \mathbf{S}, \quad (4.32)$$

wobei $U(\mathbf{r})$ in diesem Fall das gitterperiodische Kristallpotential bezeichnet und \mathbf{S} der Spin-Operator ist, der durch die Pauli-Matrizen dargestellt wird, $\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}$. Der Hamiltonoperator ist translationssymmetrisch bezüglich Gittervektoren und hat daher die gleiche Form wie der Tight-Binding-Hamiltonoperator,

$$H_{\mathbf{k}}^{\text{SO},\alpha\alpha'} = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \langle w_{\mathbf{0}}^{\alpha} | H^{\text{SO}} | w_{\mathbf{R}}^{\alpha'} \rangle. \quad (4.33)$$

Unter den Annahmen, dass die Spin-Orbit-Wechselwirkung aufgrund ihrer Schwäche nur diagonal bezüglich Gitterplätzen wirkt, und dass wegen der guten Lokalisierung der Wellenfunktionen nur der ($\mathbf{R} = \mathbf{0}$)-Term in der lokalen Darstellung von H^{SO} beiträgt, ergibt sich ein Hamiltonoperator mit einem sphärisch-symmetrischen Potential wie in einem Atom [128],

$$H_{\mathbf{k}}^{\text{SO},\alpha\alpha'} \approx \langle w_{\mathbf{0}}^{\alpha} | \xi(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | w_{\mathbf{R}}^{\alpha'} \rangle. \quad (4.34)$$

Hierbei ist \mathbf{L} der Bahndrehimpulsoperator und $\xi(r) = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dU(r)}{dr}$. Der Operator vermittelt also eine Wechselwirkung zwischen verschiedenen Orbitalen am selben Gitterplatz. Die Stärke dieser Wechselwirkung kann nun als Parameter aufgefasst und entweder an eine Referenz-Bandstruktur angepasst oder anhand der atomaren Kopplung des jeweiligen Materials gewählt werden. Der Gesamt-Hamiltonoperator lautet in einer orbitalen Basis, die explizit die Spin-Freiheitsgrade enthält ($\{|d_{z^2}, \uparrow\rangle, |d_{xy}, \uparrow\rangle, |d_{x^2-y^2}, \uparrow\rangle, |d_{z^2}, \downarrow\rangle, |d_{xy}, \downarrow\rangle, |d_{x^2-y^2}, \downarrow\rangle\}$),

$$H = \begin{pmatrix} H^{\text{TB}} & 0 \\ 0 & H^{\text{TB}} \end{pmatrix} + H^{\text{SO}}. \quad (4.35)$$

Um H^{SO} explizit in der orbitalen Basis zu berechnen, setzen wir $H^{\text{SO}} = \frac{\lambda}{\hbar^2} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$, wobei λ die Stärke der atomaren Spin-Orbit-Kopplung in Molybdän beschreibt. Unter der Annahme, dass die Wannier-Funktionen reinen orbitalen Charakter mit der Drehimpulsquantenzahl $l = 2$ und den Magnetquantenzahlen $m(d_{z^2}) = 0$, $m(d_{xy}) = m(d_{x^2-y^2}) = \pm 2$ besitzen, können wir das Skalarprodukt

$$\frac{1}{\hbar^2} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2\hbar} (L_x \sigma_x + L_y \sigma_y + L_z \sigma_z) \quad (4.36)$$

auswerten. Hierzu wenden wir die Drehimpulsalgebra in der Orbitalbasis an und finden $L_x = L_y = 0$,

$$L_z = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2i \\ 0 & -2i & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.37)$$

womit sich insgesamt

$$H^{\text{SO}} = \frac{\lambda}{2\hbar} \begin{pmatrix} L_z & 0 \\ 0 & -L_z \end{pmatrix} \quad (4.38)$$

ergibt. Durch die Spin-Orbit-Wechselwirkung werden also nur Entartungen in der Bandstruktur aufgehoben, es findet jedoch keine Mischung der \uparrow - und \downarrow -Orbitale statt. Jedem Band, das sich aus der Lösung des Eigenwertproblems ergibt, ist demnach ein wohldefinierter Spin zugeordnet, sodass es sich anbietet, den Spinindex in den Bandindex aufzunehmen. Die Berücksichtigung von Korrekturen der Spin-Orbit-Wechselwirkung, die durch die Abweichung der Wannier-Funktionen vom reinen orbitalen Charakter entstehen, diskutieren wir im unterstützenden Material zu Publikation III.

4.2.3 Dipol-Matrixelemente

Mit dem zuvor beschriebenen Tight-Binding-Modell können neben der Bandstruktur auch Dipol-Matrixelemente berechnet werden, die für die optischen Eigenschaften des Materials signifikant sind,

$$\mathbf{d}_{\mathbf{k}}^{\lambda\lambda'} = e \langle \Phi_{\mathbf{k}}^{\lambda} | \mathbf{r} | \Phi_{\mathbf{k}}^{\lambda'} \rangle. \quad (4.39)$$

Die Auswertung kann prinzipiell direkt durch Einsetzen der Lösungen (4.24) erfolgen, es treten hierbei jedoch Ableitungen der Tight-Binding-Koeffizienten $\nabla_{\mathbf{k}} c_{\alpha}^{\lambda}(\mathbf{k})$ auf, die wegen der zufälligen Phasen der Koeffizienten numerisch schwer auszuwerten sind, ähnlich der Situation bei der Berechnung der Wannier-Funktionen in Abschnitt 4.1.3. Daher gehen wir hier einen Umweg über den Stromoperator, dessen Auswertung zu wohldefinierten Ausdrücken führt. Hierzu verwenden wir die Relation [103]

$$\frac{1}{m} \mathbf{p} = \frac{i}{\hbar} [H, \mathbf{r}], \quad (4.40)$$

die auch unter Berücksichtigung von Spin-Orbit-Wechselwirkung gültig bleibt, sofern diese wie hier diagonal bezüglich Gitterplätzen ist, da sie dann mit dem Ortsoperator auf dem Gitter vertauscht. Die Relation führt auf

$$\mathbf{d}_{\mathbf{k}}^{\lambda\lambda'} = \frac{e\hbar}{im} \langle \Phi_{\mathbf{k}}^{\lambda} | \mathbf{p} | \Phi_{\mathbf{k}}^{\lambda'} \rangle \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^{\lambda} - \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\lambda'}}, \quad (4.41)$$

was wegen der Äquivalenz von Impuls- und Stromoperator,

$$\mathbf{j} = \sum_{\mathbf{k}\lambda\lambda'} \frac{e}{m} \langle \Phi_{\mathbf{k}}^{\lambda} | \mathbf{p} | \Phi_{\mathbf{k}}^{\lambda'} \rangle c_{\mathbf{k}}^{\lambda\dagger} c_{\mathbf{k}}^{\lambda'}, \quad (4.42)$$

einen Bezug zwischen Dipol- und Stromoperator herstellt,

$$\mathbf{d}_{\mathbf{k}}^{\lambda\lambda'} = \frac{\hbar}{i} \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^{\lambda} - \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\lambda'}} \sum_{\alpha\alpha'} (c_{\alpha}^{\lambda}(\mathbf{k}))^* c_{\alpha'}^{\lambda'}(\mathbf{k}) \mathbf{j}_{\mathbf{k}}^{\alpha\alpha'}. \quad (4.43)$$

Die Berechnung der Matrixelemente des Stromoperators aus dem Tight-Binding-Hamiltonoperator erfolgt in A.1, sie lauten

$$\mathbf{j}_{\mathbf{k}}^{\alpha\alpha'} = \frac{e}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} H^{\text{TB},\alpha\alpha'}(\mathbf{k}). \quad (4.44)$$

Hierbei ist $\nabla_{\mathbf{k}} H^{\text{TB},\alpha\alpha'}(\mathbf{k})$ eine verallgemeinerte Fermi-Geschwindigkeit in der orbitalen Basis. Mit diesem Ausdruck für den Stromoperator können die Dipol-Matrixelemente auf der gesamten Brillouin-Zone berechnet werden. Es werden allerdings nur Beiträge berücksichtigt, die durch die Tight-Binding-Koeffizienten $c_{\alpha}^{\lambda}(\mathbf{k})$ beschrieben werden und den Einhüllenden der Wellenfunktionen entsprechen. Die räumliche Variation der Wellenfunktionen auf der Einheitszelle wird hier außer Acht gelassen, da diese Informationen über das Tight-Binding-Modell nicht zugänglich sind. Wir nehmen jedoch an, dass die Einhüllenden-Beiträge dominant sind und das physikalische Verhalten des Systems bereits korrekt wiedergeben. Dies wird auch als Einhüllenden-Näherung bezeichnet [129].

4.2.4 Coulomb-Matrixelemente

Eine GW-Rechnung, die Eigenzustände und -energien des Systems liefert, ermöglicht auch den Zugang zur dielektrischen Funktion $\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ des Systems im Grundzustand, siehe Gleichung (4.15), und somit zu Coulomb-Matrixelementen, die durch Hintergrund-Ladungsträger abgeschirmt sind. Diese Matrixelemente bezeichnen wir von jetzt an mit V in Übereinstimmung mit der durch den Ladungshintergrund abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung, die in Kapitel 2 eingeführt und bereits in Kapitel 3

verwendet wurde. Wegen der *echten* Zweidimensionalität des Systems, ganz im Gegensatz zu dem im vorigen Kapitel untersuchten Quantenpunkt-Benetzungsschicht-System, das von Halbleitermaterial umgeben war, wird die Hintergrundabschirmung nicht durch eine Konstante beschrieben, sondern weist eine \mathbf{q} -Abhängigkeit auf. Die ab-initio berechnete Coulomb-Wechselwirkung kann auf dieselbe orbitale Basis projiziert werden, die wir bereits für das Tight-Binding-Modell verwendet haben, wobei wir annehmen, dass die Wechselwirkung vom Elektronenspin unabhängig ist und auch durch die Spin-Orbit-Wechselwirkung nicht signifikant modifiziert wird. Um die Beschreibung des Materials auch weiterhin möglichst einfach zu halten, vernachlässigen wir die Frequenzabhängigkeit der Wechselwirkung und verwenden für die Matrixelemente in der orbitalen Basis ein Modell, das die $1/q$ -Singularität der Wechselwirkung explizit enthält und die gesamte \mathbf{q} -Abhängigkeit mithilfe weniger Parameter gut beschreibt. Die genaue Parametrisierung ist in Publikation III angegeben. Hierzu führen wir geeignete Formfaktoren F_q und dielektrische Funktionen ein, sodass

$$V_{\mathbf{q}}^{\alpha\beta\beta\alpha} = \frac{e^2}{2\varepsilon_0 q A} F_q^{\alpha\beta} (\varepsilon_q^{-1})^{\alpha\beta} \quad (4.45)$$

mit der Kristallfläche A und Orbitalen α, β gilt, und passen die freien Parameter an die ab-initio berechneten Matrixelemente an. Die Coulomb-Matrixelemente in der Bloch-Basis erhält man dann durch Verwenden des Tight-Binding-Ansatzes (4.24),

$$V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}' - \mathbf{q}, \mathbf{k}', \mathbf{k} - \mathbf{q}}^{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4} = \sum_{\alpha\beta} (c_{\alpha}^{\lambda_1}(\mathbf{k}))^* (c_{\beta}^{\lambda_2}(\mathbf{k}' - \mathbf{q}))^* c_{\beta}^{\lambda_3}(\mathbf{k}') c_{\alpha}^{\lambda_4}(\mathbf{k} - \mathbf{q}) V_{\mathbf{q}}^{\alpha\beta\beta\alpha}. \quad (4.46)$$

Hierbei haben wir bereits die Quasiimpulserhaltung berücksichtigt, die durch die Translationsinvarianz des Kristalls entsteht, und Matrixelemente in der orbitalen Basis, die keine Wechselwirkung zwischen Ladungsdichten beschreiben, wegen ihrer Kleinheit ausgeschlossen. Man beachte, dass Austausch-artige Matrixelemente ($\mathbf{k}' = \mathbf{k}$) diagonal im Spin sind, während Hartree-artige Matrixelemente ($\mathbf{q} = \mathbf{0}$) zwischen beiden Spin-Subsystemen wirken können. Letztere beschreiben Renormierungen durch elektrostatische Wechselwirkung der Ladungsträger im System, siehe Gleichung (2.29). Für sie ist eine gesonderte Betrachtung notwendig, die wir in A.2 vornehmen.

4.3 Materialsystem

Wir haben nun sämtliche Größen erläutert, die bei der Berechnung optischer Eigenschaften von Monolagen-MoS₂ in die Halbleiter-Bloch-Gleichungen eingehen, nämlich die Dispersion sowie Dipol- und Coulomb-Matrixelemente. Bevor wir jedoch die Bloch-Gleichungen selbst einführen, soll an dieser Stelle das Materialsystem genauer beschrieben werden. Insbesondere gehen wir auf Symmetrien der wichtigen physikalischen Größen in der Brillouin-Zone ein, die dann zur Reduktion der erforderlichen Einteilchenbasis verwendet werden können. Abbildung 4.2 zeigt die Einheitszelle des realen Kristallgitters sowie die Brillouin-Zone mit wichtigen Symmetriepunkten.

4.3.1 Symmetrieüberlegungen

Die Punktgruppe von Monolagen-MoS₂ ist D_{3h} und enthält demnach neben dem neutralen Element E eine dreizählige Rotation C_3 um die z -Achse in Wachstumsrichtung, drei dazu senkrechte zweizählige Rotationen C_2 entlang der Verbindungslinien zwischen benachbarten Molybdän- und Schwefelatomen, sowie eine Spiegelung σ_h an der x - y -Ebene. Da wir die Spin-Orbit-Wechselwirkung berücksichtigen, muss neben den räumlichen Symmetrien auch das Verhalten des Spin-Freiheitsgrades s der Kristallelektronen unter Symmetrietransformationen in Betracht gezogen werden, als Eigenfunktionen des Kristalls dienen Pauli-Spinore statt skalarer Wellenfunktionen. Wir schreiben daher in diesem Abschnitt sowohl die Band- als auch die Spinindizes von Zuständen explizit aus, wobei die Bandindizes die drei ohne Spin-Orbit-Wechselwirkung jeweils doppelt entarteten Bänder bezeichnen. Die Diskussion wird dadurch erleichtert, dass, wie in Abschnitt 4.2.2 gezeigt wurde, die z -Komponente des Elektronenspins trotz Spin-Orbit-Wechselwirkung eine gute Quantenzahl ist. Dies ist eine Folge der Symmetrie

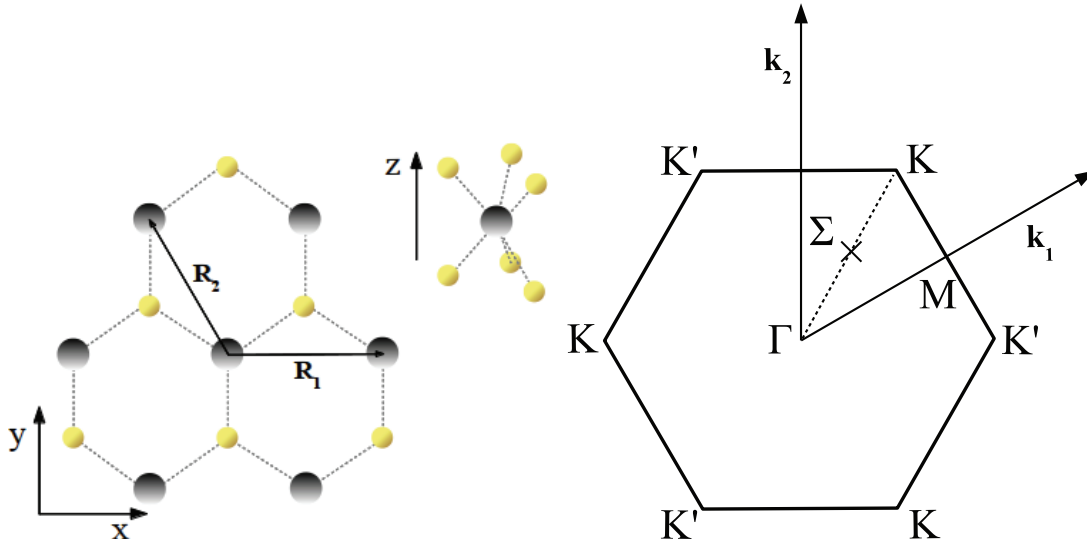


Abbildung 4.2: **Links:** Kristallgitter von Monolagen-Molybdändisulfid mit Basisvektoren \mathbf{R}_1 und \mathbf{R}_2 in Draufsicht. Die grauen Kugeln kennzeichnen Mo-Atome, die gelben S-Atome. Man beachte die fehlende Inversionssymmetrie. **Mitte:** Schematische Darstellung der prismatischen Koordination in der Monolage, die die Spiegelsymmetrie bezüglich der x - y -Ebene veranschaulicht. **Rechts:** Erste Brillouin-Zone mit reziproken Basisvektoren \mathbf{k}_1 und \mathbf{k}_2 sowie wichtigen Symmetriepunkten. Die inäquivalenten K- und K'-Punkte unterscheiden sich durch die Zusammensetzung der entsprechenden Bloch-Funktionen aus den lokalisierten Orbitalen; Das Valenzband am K-/K'-Punkt wird durch $d_{\pm 2} = 1/\sqrt{2}(d_{x^2-y^2} \pm id_{xy})$ dominiert.

des Systems gegenüber Spiegelungen σ_h , die eine Wechselwirkung der d -Orbitale mit Magnetquantenzahl $|m| = 2$, welche Teil unserer lokalisierten Basis sind, mit ($|m| = 1$)-Orbitalen aufgrund ihrer unterschiedlichen Parität verhindert, wie man bereits in Abbildung 4.1 sehen konnte. Auch in einer orbitalen Basis, die die ($|m| = 1$)-Orbitale einschließt, würden demnach die x - und y -Komponenten des Bahndrehimpulsoperators \mathbf{L} und somit die entsprechenden Pauli-Matrizen nicht zur Spin-Orbit-Wechselwirkung beitragen, siehe auch Gleichung (4.36).

Symmetrieoperationen wirken sowohl auf die räumlichen Freiheitsgrade, als auch auf den Spin der Zustände [130]. So werden beliebige Rotationen mit der Achse \mathbf{n} um einen Winkel φ im Spinor-Raum durch die Matrix

$$U = \mathbf{1} \cos\left(\frac{\varphi}{2}\right) + i(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}) \sin\left(\frac{\varphi}{2}\right) \quad (4.47)$$

beschrieben, wenn die Spinoren in der Basis

$$\left\{ |\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right\} \quad (4.48)$$

dargestellt werden [131], während die Operation zugleich auf die räumlichen Argumente der Spinor-Komponenten wirkt. Hieraus folgt, dass die Rotation C_3 ($\mathbf{n} = \mathbf{e}_z$) die Komponenten mit unterschiedlichem Spin nicht vermischt, also jede Komponente für sich räumlich rotiert wird, während eine Rotation C'_2 senkrecht dazu (z.B. $\mathbf{n} = \mathbf{e}_y, \varphi = \pi$) die Komponenten gerade vertauscht. Entsprechend ist die Wirkung einer Symmetrieoperation D der Punktgruppe auf den Spin zu verstehen, die wir im Folgenden als D_s schreiben. Da das periodische Potential des Kristallgitters invariant gegenüber den Operationen D ist, ebenso wie die Spin-Orbit-Wechselwirkung (4.32), gilt dies auch für den Hamiltonoperator des Kristalls, der folglich mit dem entsprechenden Symmetrieoperator vertauscht, $[H, D] = 0$ [130]. Es besitzen demnach die Zustände $|\Phi_{\mathbf{k},s}^\lambda\rangle$ und $D|\Phi_{\mathbf{k},s}^\lambda\rangle$ die gleichen Eigenenergien,

$$\varepsilon_{\mathbf{k},s}^\lambda = \varepsilon_{D\mathbf{k},Ds}^\lambda. \quad (4.49)$$

Man kann sich davon überzeugen, dass zudem die Anwendung der Symmetrieoperation D , insbesondere des räumlichen Anteils, auf eine Bloch-Funktion bis auf einen Phasenfaktor wieder eine Bloch-Funktion erzeugt, deren Wellenvektor durch Anwendung derselben Operation im reziproken Raum aus dem ursprünglichen Wellenvektor hervorgeht [132],

$$D|\Phi_{\mathbf{k},s}^\lambda\rangle = |\Phi_{D\mathbf{k},Ds}^\lambda\rangle. \quad (4.50)$$

Eine weitere Symmetrie, die außerhalb der Punktsymmetrien des Kristalls liegt, ist die Zeitumkehrsymmetrie, die aus der Invarianz der Schrödingergleichung bzw. der Pauligleichung gegen Zeitumkehr in Abwesenheit von Magnetfeldern folgt. Der Zeitumkehroperator $T = K\sigma_y$ mit dem Konjugationsoperator K vertauscht also mit dem Hamiltonoperator, $[H, T] = 0$, und kehrt sowohl Impulse als auch Drehimpulse und Spins in ihrer Richtung um. Dies führt dazu, dass die Zustände $|\Phi_{\mathbf{k},s}^\lambda\rangle$ und $T|\Phi_{\mathbf{k},s}^\lambda\rangle = |\Phi_{-\mathbf{k},-s}^\lambda\rangle$ entartet sind [132],

$$\varepsilon_{\mathbf{k},s}^\lambda = \varepsilon_{-\mathbf{k},-s}^\lambda. \quad (4.51)$$

Diese sogenannte Kramers-Entartung garantiert in Abwesenheit von Magnetfeldern das wenigstens zweimalige Auftreten jeder Energie im System. Betrachten wir nun die Brillouin-Zone von MoS_2 , so finden wir, dass wir unter Ausnutzung der C_3 -Symmetrie sowie der Zeitumkehrsymmetrie die Bandstruktur in der gesamten Brillouin-Zone auf eine reduzierte Brillouin-Zone mit der Umrandung $\Gamma-K-M-K'-\Gamma$ abbilden können. Wir benötigen also nur $1/6$ der ursprünglichen Basiszustände, um die Bandstruktur zu beschreiben, wobei der K - und der K' -Punkt beide enthalten sein müssen. Eine Folge der Zeitumkehrsymmetrie ist es, dass die Dispersion bei K für eine Spinrichtung der Dispersion bei K' für die umgekehrte Spinrichtung gleicht, und umgekehrt. Dies ist schematisch in Abbildung 4.3 dargestellt.

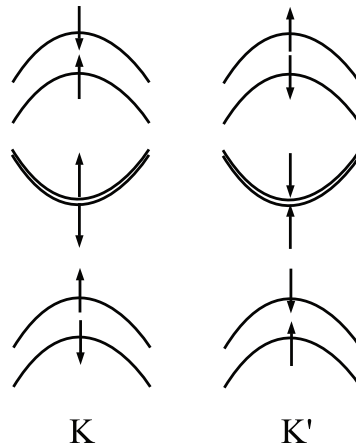


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der spinabhängigen Dispersion der zwei Valenz- und vier Leitungsbänder, die aus dem 3-Band-Tight-Binding-Modell mit Spin-Orbit-Kopplung folgen, in den K - und K' -Valleys. Vergleiche auch die ab-initio berechneten Bänder in Abbildung 4.1.

Es müssen nun noch die Symmetrien der Dipol- und Coulomb-Matrixelemente überprüft werden. Der Dipoloperator geht nicht in vektorieller Form in die Bloch-Gleichungen ein, sondern stets in Projektion auf den Polarisationsvektor ε des anregenden elektrischen Feldes. Die Erwartungswerte lauten also für Bloch-Funktionen, auf die wir eine Transformation D anwenden,

$$d_{D\mathbf{k},D_s}^{\lambda\lambda'} = e \langle \Phi_{D\mathbf{k},D_s}^\lambda | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} | \Phi_{D\mathbf{k},D_s}^{\lambda'} \rangle = e \langle \Phi_{\mathbf{k},s}^\lambda | D^\dagger \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} D | \Phi_{\mathbf{k},s}^{\lambda'} \rangle. \quad (4.52)$$

Der Ortsoperator transformiert sich wie ein Vektor und damit im Allgemeinen nicht so symmetrisch wie die Zustände des Systems, da er eine Richtung im Raum auszeichnet. Betrachten wir jedoch elektrische Felder mit zirkularer Polarisierung, die senkrecht auf die MoS₂-Monolage auftreffen, so ist eine hohe Symmetrie der Dipol-Matrixelemente zu erwarten. Links- beziehungsweise rechtszirkular polarisiertes Licht wird durch den Polarisationsvektor

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\sigma_\pm) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm i \end{pmatrix} \quad (4.53)$$

beschrieben und entspricht Photonen mit definierter z -Komponente des Spins $S_z = \pm\hbar$ [133]. Für die Transformation des Ortsoperators ist generell nur der räumliche Anteil der Symmetrieeoperatoren von Bedeutung, da er vom Spin der Bloch-Elektronen unabhängig ist. Bezeichnet also R eine Drehung im Raum, so lässt sich die Transformation schreiben als [130]

$$R^\dagger r_i R = \sum_j R_{ij} r_j. \quad (4.54)$$

Man überzeugt sich leicht davon, dass eine C_3 -Drehung um die z -Achse die σ_+ - und σ_- -Komponenten nicht vermischt, während eine C'_2 -Drehung die Komponenten gerade vertauscht, also rechtszirkulares in linkszirkulares Licht überführt, und umgekehrt. Auch der Zeitumkehroperator vertauscht durch komplexe Konjugation die Polarisationsrichtungen, da er die einzelnen kartesischen Komponenten des Ortsoperators invariant lässt. Da nur der Betrag der Matrixelemente eine physikalische Bedeutung besitzt, können wir eventuelle Phasenfaktoren ignorieren und folgern

$$\begin{aligned} d_{C_3\mathbf{k},s}^{\lambda\lambda'}(\sigma_\pm) &= d_{\mathbf{k},s}^{\lambda\lambda'}(\sigma_\pm), \\ d_{C'_2\mathbf{k},-s}^{\lambda\lambda'}(\sigma_\pm) &= d_{\mathbf{k},s}^{\lambda\lambda'}(\sigma_\mp), \\ d_{-\mathbf{k},-s}^{\lambda\lambda'}(\sigma_\pm) &= d_{\mathbf{k},s}^{\lambda\lambda'}(\sigma_\mp). \end{aligned} \quad (4.55)$$

Betrachten wir wieder die Brillouin-Zone, so finden wir, dass wir Dipol-Matrixelemente mit definiertem Photonenspin auf dieselbe reduzierte Brillouin-Zone abbilden können wie die Dispersion, sofern wir alle drei Symmetrieeoperationen anwenden. Zugleich wird klar, dass Dipol-Matrixelemente am \mathbf{K} -Punkt für eine Polarisationsrichtung den Matrixelementen am \mathbf{K}' -Punkt mit entgegengesetzter Polarisierung und umgekehrtem Elektronenspin entsprechen. Über diese Betrachtungen hinaus lassen sich auch Auswahlregeln für die Dipol-Übergänge diskutieren, was jedoch den Rahmen dieser Arbeit sprengt. Die Auswahlregeln werden allerdings in den numerischen Ergebnissen sichtbar, wie wir im nächsten Abschnitt zeigen werden. Eine Diskussion ist beispielsweise in [134] zu finden.

Die Coulomb-Matrixelemente lassen sich ähnlich behandeln wie die Dipol-Matrixelemente, mit dem Unterschied, dass Symmetrieeoperationen auf mehrere Koordinaten gleichzeitig wirken müssen [130]. Für die Halbleiter-Bloch-Gleichungen sind vor allem Austausch-artige Matrixelemente interessant, wobei wir die Spins nicht ausschreiben, da die Matrixelemente hiervon nicht abhängig sind,

$$\begin{aligned} V_{D\mathbf{k}D\mathbf{k}'D\mathbf{k}D\mathbf{k}'} &= \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \Phi_{D\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \Phi_{D\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} \Phi_{D\mathbf{k}}(\mathbf{r}') \Phi_{D\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \\ &= \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \Phi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \Phi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}') D_{\mathbf{r}}^\dagger D_{\mathbf{r}'}^\dagger \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} D_{\mathbf{r}'} D_{\mathbf{r}} \Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') \Phi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \\ &= V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}\mathbf{k}'}. \end{aligned} \quad (4.56)$$

Im letzten Schritt wurde ausgenutzt, dass bei gleichzeitiger Transformation von \mathbf{r} und \mathbf{r}' der Abstand $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ unverändert bleibt und dass die dielektrische Funktion ε die Periodizität des Gitters trägt. Hieraus folgt, dass Terme der Form $\sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}\mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}'}$ (und analog Hartree-artige Terme) nur für Zustände \mathbf{k} aus der reduzierten Brillouin-Zone ausgewertet werden müssen. Es ist hierbei jedoch in jedem Fall über alle Zustände \mathbf{k}' aus der gesamten Brillouin-Zone zu summieren.

4.3.2 Ergebnisse der Tight-Binding-Rechnung

Zum Abschluss dieses Abschnittes sollen noch einige numerische Resultate der Tight-Binding-Rechnung gezeigt werden. Abbildung 4.4 zeigt die beiden Valenzbänder mit verschiedenen Spinrichtungen über der gesamten Brillouin-Zone, an denen die oben erläuterten Symmetrien gut zu erkennen sind. In Abbildung 4.5 sind Dipol-Matrixelemente für rechtszirkular polarisiertes Licht über der Brillouin-Zone dargestellt, wobei wir die Matrixelemente gemäß Gleichung (4.39) mit dem Valenzband als Band λ und dem Leitungsband als λ' auswerten. Es ist zu sehen, dass mit dieser Polarisation zwischen Valenzband und niedrigerem Leitungsband gemäß den optischen Auswahlregeln insbesondere Übergänge um den K-Punkt angeregt werden, während Zustände um den K'-Punkt nur schwach koppeln. Diese Tatsache ermöglicht Anwendungen im Bereich der Valleytronics, in dem der „Valley“-Freiheitsgrad der Elektronen, also die Information über den Aufenthalt um den K- oder K'-Punkt in der Brillouin-Zone, optisch kontrolliert wird [134–136]. Zwischen Valenzband und höherem Leitungsband dominieren Übergänge im Inneren der Brillouin-Zone. Des Weiteren koppelt zirkular polarisiertes Licht an spin-diagonale Übergänge zwischen Zuständen beider Spinrichtungen, eine Selektion der Spinquantenzahl findet also nicht statt. Die Dipol-Matrixelemente weisen genau wie die Dispersion die zu erwartende Symmetrie auf.

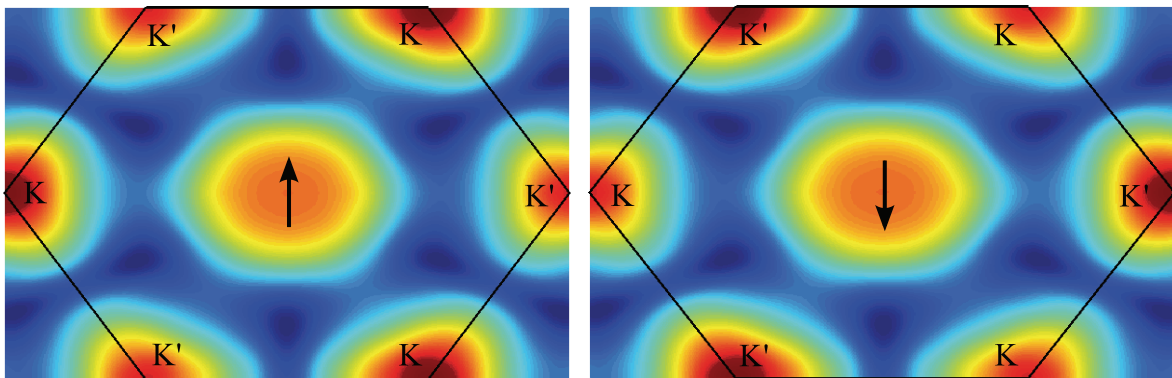


Abbildung 4.4: Dispersion der Valenzbänder von Monolagen-Molybdändisulfid mit verschiedenen Spinrichtungen, berechnet mit dem 3-Band-Tight-Binding-Modell für das unverspannte Material aus Publikation III, vergleiche auch die schematische Darstellung in Abbildung 4.3. Man beachte die Unterschiede zwischen K- und K'-Punkt.

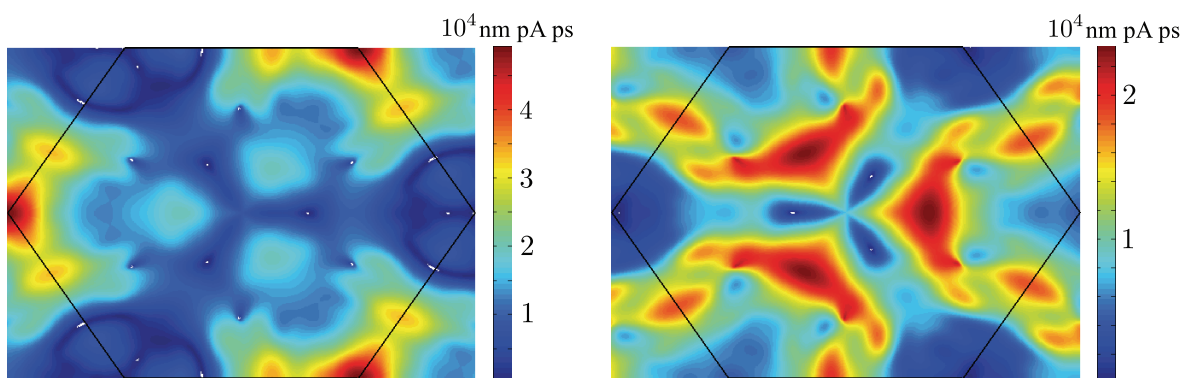


Abbildung 4.5: Dipol-Matrixelemente von Monolagen-Molybdändisulfid für optische Übergänge zwischen Valenzband und dem unteren (links) und oberen Leitungsband (rechts) mit positiver Elektronenspinrichtung und rechtszirkular polarisiertem Licht, berechnet mit dem 3-Band-Tight-Binding-Modell für das unverspannte Material aus Publikation III, vergleiche auch die schematische Darstellung in Abbildung 4.3. Die Übergänge mit dem unteren Leitungsband findet überwiegend am K-Punkt statt.

4.4 Lineare Absorptionsspektren

Wie in Publikation III erläutert, werden die Halbleiter-Bloch-Gleichungen verwendet, um zunächst die zeitliche Entwicklung der mikroskopischen Interbandpolarisationen im Monolagen-MoS₂ nach einer schwachen optischen Anregung zu berechnen. Hieraus erhält man durch Integration über die Brillouin-Zone die makroskopische Polarisation des Systems, die wiederum dessen frequenzabhängige lineare Suszeptibilität liefert [102], zu der der Absorptionskoeffizient proportional ist. Zur Berechnung der expliziten Form des Absorptionskoeffizienten nehmen wir an, dass das Monolagen-MoS₂ im Vergleich zur optischen Wellenlänge unendlich dünn ist, siehe dazu die Rechnung in A.3. Die oben diskutierten Symmetrien des Systems können ausgenutzt werden, um die erforderliche Einteilchenbasis zu reduzieren, so dass die Bloch-Gleichungen nur für mikroskopische Polarisationen $\psi_{\mathbf{k}}$ in der reduzierten Brillouin-Zone gelöst werden müssen. Die makroskopische Polarisation erhält man dann mit

$$\begin{aligned} P(t) &= \frac{1}{A} \sum_{\mathbf{k} \in \text{BZ}} \sum_{\lambda\lambda'} \left(\psi_{\mathbf{k}}^{\lambda\lambda'}(t) d_{\mathbf{k}}^{\lambda\lambda'} + c.c. \right) \\ &= \frac{6}{A} \sum_{\mathbf{k} \in \text{BZ}_{\text{red}}} \sum_{\lambda\lambda'} \left(\psi_{\mathbf{k}}^{\lambda\lambda'}(t) d_{\mathbf{k}}^{\lambda\lambda'} + c.c. \right). \end{aligned} \quad (4.57)$$

Die Halbleiter-Bloch-Gleichungen in der Bloch-Basis folgen aus den kinetischen Kadanoff-Baym-Gleichungen (2.19),

$$\begin{aligned} & \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - (\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^{\lambda'}(t) - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^{\lambda}(t)) \right] \psi_{\mathbf{k}}^{\lambda\lambda'}(t) + \Omega_{\mathbf{k}}^{\lambda\lambda'}(t) (f_{\mathbf{k}}^{\lambda}(t) - f_{\mathbf{k}}^{\lambda'}(t)) \\ & + \sum_{\lambda'' \neq \lambda, \lambda'} \left[\Omega_{\mathbf{k}}^{\lambda''\lambda'}(t) \psi_{\mathbf{k}}^{\lambda\lambda''}(t) - \psi_{\mathbf{k}}^{\lambda''\lambda'}(t) \Omega_{\mathbf{k}}^{\lambda\lambda''}(t) \right] = -i\hbar S_{\mathbf{k}}^{\lambda\lambda'}(t), \end{aligned} \quad (4.58)$$

wobei wir die Bewegungsgleichungen der Besetzungsfunktionen $f_{\mathbf{k}}$ vernachlässigen, da wir nur an linearen optischen Effekten interessiert sind und Änderungen der Besetzungsfunktionen mindestens quadratisch im elektrischen Feld sind. Dementsprechend sind die Besetzungsfunktionen in den Bewegungsgleichungen der Polarisationen durch die Anfangsbedingung festgelegt, etwa unter Annahme einer vor der Zeitentwicklung vorgenommenen optischen Anregung des Systems und darauffolgender Relaxation in ein Quasigleichgewicht. Des Weiteren verzichten wir auf eine mikroskopische Berechnung der Dephasierung, die durch die Streuterme $S_{\mathbf{k}}^{\lambda\lambda'}(t)$ beschrieben wird. Die Dephasierung durch Coulomb-Streuung der Ladungsträger und durch Elektron-Phonon-Streuung wird in [137] bzw. [138] für Quantenpunkt-Besetzungsschicht-Systeme diskutiert. Hier beschränken wir uns darauf, die Dephasierung durch eine phänomenologische Konstante γ zu beschreiben, indem wir $S_{\mathbf{k}}^{\lambda\lambda'}(t) = \gamma \psi_{\mathbf{k}}^{\lambda\lambda'}(t)$ setzen. Es werden nur solche Interbandübergänge berücksichtigt, die Anregungen über die Bandlücke des Halbleiters hinweg beschreiben. Sonstige Anregungen, etwa zwischen den Leitungsbändern, liegen zum einen nicht im interessanten Frequenzbereich und können zum anderen die relevanten Übergänge im linearen Spektrum nicht durch Coulomb-Wechselwirkung beeinflussen, wovon wir uns im Folgenden überzeugen. Eine solche Wechselwirkung zwischen verschiedenen Polarisationen wäre etwa über den letzten Term auf der linken Seite in Gleichung (4.58) möglich. Die verallgemeinerte Rabi-Frequenz enthält in Hartree-Fock-Näherung mit (2.22) und (2.29) sowohl Renormierungsbeiträge durch Besetzungen als auch durch Interbandpolarisationen. Der genannte Wechselwirkungsterm liefert für einen bestimmten Übergang $\psi_{\mathbf{k}}^{\lambda\lambda'}$ also entweder Beiträge, die quadratisch in Polarisationen sind, oder die wegen der konstanten Besetzungsfunktionen proportional zu einer anderen Polarisation $\psi_{\mathbf{k}}^{\lambda''\lambda'''}$ am selben \mathbf{k} -Punkt sind. Erstere spielen für ein lineares Spektrum keine Rolle, während letztere zumindest in der Umgebung des K-Punktes stark unterschiedlich oszillierende Polarisationen koppeln, sodass im Sinne einer Rotating-Wave-Approximation (RWA) [102] die Wechselwirkung verschwindet. Wir können also den letzten Term auf der linken Seite vernachlässigen und Bewegungsgleichungen nur für Übergänge über die Bandlücke hinweg betrachten. Auch im zweiten Term auf der linken Seite kann eine Kopplung an sonstige Übergänge erfolgen, diese werden jedoch durch die unten getroffene Einschränkung der Coulomb-Matrixelemente verhindert. Im Elektron-Loch-Bild (2.23) lauten die Halbleiter-Bloch-Gleichungen

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - (\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^e(t) + \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^h(t)) + i\hbar\gamma \right] \psi_{\mathbf{k}}^{he}(t) + \Omega_{\mathbf{k}}^{he} (1 - f_{\mathbf{k}}^e(t) - f_{\mathbf{k}}^h(t)) = 0, \quad (4.59)$$

vergleiche auch [102]. Wir verwenden die SXCH-Selbstenergie, um die instantanen Renormierungen der Bandstruktur und der Rabi-Frequenz zu beschreiben, $\Sigma^\delta = \Sigma^H + \Sigma^{SX} + \Sigma^{CH}$. Die Plasmaabschirmung der Coulomb-Matrixelemente in RPA diskutieren wir für eine allgemeine Bloch-Basis in A.4. In den Halbleiter-Bloch-Gleichungen berücksichtigen wir nur solche Coulomb-Matrixelemente, die in Anfangs- und Endzuständen gleichviele Elektronen und Löcher enthalten, also von der Form V^{eeee} , V^{hhhh} , V^{ehhe} , V^{heeh} , V^{ehch} , V^{chch} sind. Von allen weiteren Matrixelementen nehmen wir an, dass sie vernachlässigbar klein sind. Eine Auswertung von Gleichung (2.33) im Elektron-Loch-Bild ergibt dann

$$\begin{aligned} \Omega_{\mathbf{k}}^{he}(t) &= [\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}(t)]_{\mathbf{k}}^{eh} + \sum_{h'e'} \sum_{\mathbf{k}'} \psi_{\mathbf{k}'}^{h'e'}(t) (W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{eh'he'} - V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{eh'e'h}), \\ \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^h(t) &= \varepsilon_{\mathbf{k}}^h + \sum_{h'} \sum_{\mathbf{k}'} \left[f_{\mathbf{k}'}^{h'} (V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}'\mathbf{k}}^{hh'h'h} - W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{hh'h'h'}) + \frac{1}{2} (W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{hh'h'h'} - V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{hh'h'h'}) \right] \\ &\quad - \sum_{e'} \sum_{\mathbf{k}'} \left[f_{\mathbf{k}'}^{e'} (V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}'\mathbf{k}}^{he'e'h} - W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{he'e'h'}) + \frac{1}{2} (W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{he'e'h'} - V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{he'e'h'}) \right], \\ \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^e(t) &= \varepsilon_{\mathbf{k}}^e - \sum_{h'} \sum_{\mathbf{k}'} \left[f_{\mathbf{k}'}^{h'} (V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}'\mathbf{k}}^{eh'h'e} - W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{eh'h'e'}) + \frac{1}{2} (W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{eh'h'e'} - V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{eh'h'e'}) \right] \\ &\quad + \sum_{e'} \sum_{\mathbf{k}'} \left[f_{\mathbf{k}'}^{e'} (V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}'\mathbf{k}}^{ee'e'e} - W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{ee'e'e'}) + \frac{1}{2} (W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{ee'e'e'} - V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{ee'e'e'}) \right]. \end{aligned} \quad (4.60)$$

Sortiert man die zwei Valenz- und vier Leitungsbänder, die das Tight-Binding-Modell liefert, nach ihrer Spinquantenzahl, so ergeben sich wegen der Spindagonalität der Dipol-Matrixelemente und der Coulomb-Matrixelemente vier Polarisierungen an jedem Punkt der Brillouin-Zone, siehe auch Abbildung 4.3. Die Bloch-Gleichungen müssen, wie oben besprochen, nur auf einem Sechstel der Brillouin-Zone gelöst werden, jedoch ist bei der Auswertung der Renormierungen eine Integration über alle Punkte der vollen Brillouin-Zone als Wechselwirkungspartner notwendig. Hierbei ist außerdem zu beachten, dass die Wahl der Brillouin-Zone mit \mathbf{K} - und \mathbf{K}' -Punkten am Rand willkürlich ist, dass jedoch Erwartungswerte nicht von dieser Wahl abhängen dürfen. Dies kann gewährleistet werden, indem zu jedem Impulsübertrag $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$ ein reziproker Gittervektor \mathbf{G} so addiert wird, dass der Betrag des resultierenden Impulses minimal wird. Diese Umklapp-Prozesse bewirken, dass jeder Punkt \mathbf{k} der reduzierten Brillouin-Zone mit einer Menge von Punkten \mathbf{k}' wechselwirkt, die innerhalb einer um \mathbf{k} zentrierten vollen Brillouin-Zone liegen. Dies wird schematisch in Abbildung 4.6 dargestellt.

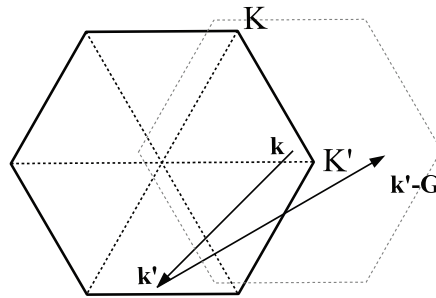


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung von Umklapp-Prozessen, die durch Addition eines reziproken Gittervektors \mathbf{G} zum Impulsübertrag $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$ bei einer Streuung von \mathbf{k} nach \mathbf{k}' beschrieben werden. Hierdurch wechselwirkt der Zustand \mathbf{k} effektiv mit allen Zuständen innerhalb der grau dargestellten Brillouin-Zone.

Es lassen sich außerdem unter Ausnutzung der Symmetrie des Problems effektive Coulomb-Matrixelemente einführen, die die Wechselwirkung eines Punktes \mathbf{k} mit allen äquivalenten Punkten \mathbf{k}' zu-

sammenfasst. Wenn wir mit \mathbf{k}'_i den i -ten Zustand ($i = 1, \dots, 6$) notieren, der zum Zustand \mathbf{k}' aus der reduzierten Brillouin-Zone äquivalent ist, so können wir für typische Selbstenergie-Beiträge schreiben:

$$\begin{aligned}
 \sum_{\mathbf{k}' \in \text{BZ}} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}' - \mathbf{G}} \psi_{\mathbf{k}' - \mathbf{G}} &= \sum_{\mathbf{k}' \in \text{BZ}_{\text{red}}} \sum_{i=1}^6 V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'_i - \mathbf{G}} \psi_{\mathbf{k}'_i - \mathbf{G}} \\
 &= \sum_{\mathbf{k}' \in \text{BZ}_{\text{red}}} \psi_{\mathbf{k}'} \sum_{i=1}^6 V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'_i - \mathbf{G}} \\
 &= \sum_{\mathbf{k}' \in \text{BZ}_{\text{red}}} \psi_{\mathbf{k}'} \tilde{V}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}.
 \end{aligned} \tag{4.61}$$

Einige wichtige Aspekte bei der numerischen Auswertung der Summen über die reduzierte Brillouin-Zone erläutern wir in A.5.

In Analogie zur Wannier-Gleichung für Exzitonen lassen sich aus der Summe über mikroskopische Polarisationen im Frequenzraum $\psi_{\mathbf{k}}(\omega) = \sum_{he} \psi_{\mathbf{k}}^{he}(\omega)$ Exziton-Wellenfunktionen im reziproken Raum gewinnen gemäß

$$\chi_{\omega}(\mathbf{k}) = \frac{\psi_{\mathbf{k}}(\omega)}{E(\omega)}. \tag{4.62}$$

Diese können zudem auf dem realen Gitter mit Gittervektoren \mathbf{R} durch Fourier-Transformation dargestellt werden,

$$\chi_{\omega}(\mathbf{R}) = \frac{1}{A} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \chi_{\omega}(\mathbf{k}). \tag{4.63}$$

Hieraus lässt sich der Bohr-Radius der Wellenfunktion im Realraum berechnen als Standardabweichung des Ortes,

$$a_{B,\omega} = \sqrt{\frac{\sum_{\mathbf{R}} \mathbf{R}^2 |\chi_{\omega}(\mathbf{R})|^2 - (\sum_{\mathbf{R}} R_x |\chi_{\omega}(\mathbf{R})|^2)^2 - (\sum_{\mathbf{R}} R_y |\chi_{\omega}(\mathbf{R})|^2)^2}{\sum_{\mathbf{R}} |\chi_{\omega}(\mathbf{R})|^2}}. \tag{4.64}$$

Sowohl Exziton-Wellenfunktionen als auch Bohr-Radien werden in Publikation III für verschiedene Fälle diskutiert.

Zusammenfassend lassen sich mit den in diesem Kapitel vorgestellten Methoden lineare Absorptionsspektren sowie Exziton-Wellenfunktionen von Monolagen-MoS₂ mit angeregten Elektronen und Löchern im Quasigleichgewicht basierend auf realistischen Bandstrukturen und Coulomb-Matrixelementen berechnen. Das verwendete Modell kommt mit einer relativ kleinen effektiven Basis aus und kann systematisch erweitert werden, um zusätzliche Wechselwirkungsmechanismen zu berücksichtigen oder die bereits enthaltenen Korrelationen in einer besseren Näherung zu behandeln.

4.5 Publikation III: “Influence of Excited Carriers on the Optical and Electronic Properties of MoS₂”

Influence of Excited Carriers on the Optical and Electronic Properties of MoS₂

A. Steinhoff,[†] M. Rösner,^{†,‡} F. Jahnke,[†] T. O. Wehling,^{†,‡} and C. Gies*[†]

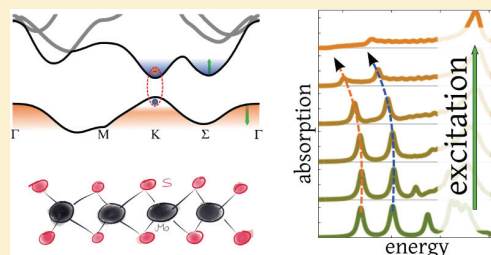
[†]Institut für Theoretische Physik, Universität Bremen, P.O. Box 330 440, 28334 Bremen, Germany

[‡]Bremen Center for Computational Materials Science, Universität Bremen, 28334 Bremen, Germany

Supporting Information

ABSTRACT: We study the ground-state and finite-density optical response of molybdenum disulfide by solving the semiconductor Bloch equations, using ab initio band structures and Coulomb interaction matrix elements. Spectra for excited carrier densities up to 10^{13} cm⁻² reveal a redshift of the excitonic ground-state absorption, whereas higher excitonic lines are found to disappear successively due to Coulomb-induced band gap shrinkage of more than 500 meV and binding-energy reduction. Strain-induced band variations lead to a redshift of the lowest exciton line by ~ 110 meV/% and change the direct transition to indirect while maintaining the magnitude of the optical response.

KEYWORDS: Optical properties, MoS₂ dichalcogenide, excitons, 2D materials, screened Coulomb matrix elements, excited carriers/doping



Two-dimensional materials, such as graphene¹ and transition-metal dichalcogenides² combine physical strength and structural flexibility³ with electronic structures ranging from wide gap insulators⁴ to highly conductive Dirac materials. Molybdenum disulfide (MoS₂) has been identified to exhibit a transition from an indirect band gap for bulk material to a direct gap for a monolayer,⁵ making this particular transition-metal dichalcogenide a promising candidate for optical applications. Expertise in the preparation of two-dimensional materials⁶ has set off recent studies of the light emission properties of monolayer dichalcogenides. First optical measurements on MoS₂ have revealed two dominant emission lines in the visible range,^{7–9} corresponding to the two direct band gap transitions at the K and K' points that are separated by a spin–orbit splitting of approximately 150 meV.⁷ It is important to note that the experimentally observed transition energies are not determined solely by the single-particle band gap, but also by the electron–hole Coulomb interaction, which leads to the observed excitonic states.

Coulomb effects are stronger for carriers in reduced dimensions, and for two-dimensional layers a suppression of effective screening of the long-range Coulomb interaction has been discussed. This results from the situation that most field lines pass free space or the substrate and not the two-dimensional material.^{10–12} Approaches like semilocal density functional theory, which neglect long-range exchange effects, therefore underestimate the electronic band gap of MoS₂ by about 1 eV.¹³ Regarding the optical properties, a comparatively large exciton-binding energy of ~ 1 eV has been predicted as a distinct feature of the monolayer MoS₂.^{14–17} By today, the most accurate theoretical approach to ground-state optical properties in MoS₂ is based on combined first-principle GW

and Bethe-Salpeter (BSE) calculations. Discrepancies in the literature demonstrate the computational challenge in obtaining well converged results.^{15–17}

In this Letter, we present an alternative theoretical approach that offers the distinct advantage to go beyond the ground-state level and study the optical response of MoS₂ in the presence of excited carriers. An ab initio G_0W_0 band-structure calculation is used to formulate a tight-binding (TB) Hamiltonian for the three dominant bands, which carry hybrid Mo-d and S-p character. Screened Coulomb matrix elements are obtained on the same ab initio footing and are subsequently expressed in terms of a form factor and a wave vector-dependent dielectric function that accurately models the k -dependence of the matrix elements. These results are the basis of a numerical solution of the semiconductor Bloch equations (SBE)¹⁸ for the microscopic electron–hole interband polarizations calculated over the complete Brillouin zone (BZ) in order to obtain the optical response. The SBE describe the excitonic states and excitation-induced energy shifts and include inter- and intraband Coulomb-interaction effects of excited carriers. We show that in MoS₂ the large excitonic binding energy due to strongly enhanced Coulomb effects is accompanied by band-edge shifts of more than 500 meV, causing a redshift of the transitions at the K-points with increasing carrier density. Additional transitions involving the higher conduction band remain more stable up to carrier densities of 10^{13} cm⁻². These results are supported by first measurements of carrier-density dependent optical spectra of MoS₂.¹⁹ For a biaxially strained

Received: February 14, 2014

Revised: June 18, 2014

Published: June 23, 2014

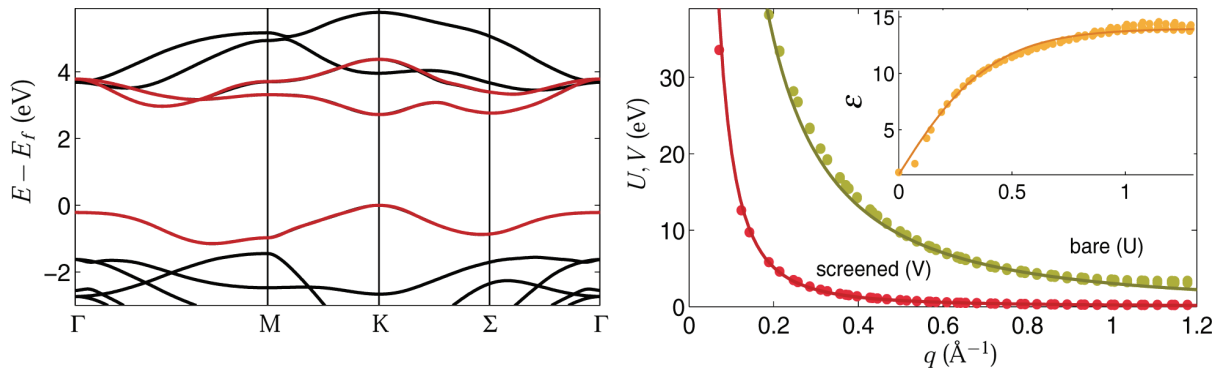


Figure 1. Left: Band structure as obtained from G_0W_0 without spin–orbit coupling. The highlighted bands enter the TB model that forms the basis of the SBE calculation. Σ denotes the point at which the local minimum in the conduction band next to K occurs. Right: Bare and screened Coulomb matrix elements, shown exemplarily for the interaction between d_{xy} and $d_{x^2-y^2}$. Ab initio results (symbols) are compared to the fit of eq 2 (solid line) using the two-dimensional dielectric function, which is shown in the inset (symbols, numerically obtained ϵ ; solid line, parametrization using eq 3).

freestanding layer, we find a redshift of the exciton absorption energy of 110 meV/%.

For the unexcited system, the solution of the SBE is equivalent to the Bethe-Salpeter equation.^{20,21} In this case and in combination with an effective mass approximation, the SBE lead to the Elliot formula for absorption that has been used for MoS_2 .^{14,22} We demonstrate, however, that at elevated carrier densities, the whole BZ must be considered to describe the spectral properties of MoS_2 .

Ab Initio-Based TB Hamiltonian and Coulomb Matrix Elements. A central element of our approach is the three-band tight-binding Hamiltonian $H_k^{\alpha\beta}$, which is obtained on the foundation of a vacuum extrapolated G_0W_0 calculation, see the Supporting Information for more details. The indices label the predominant orbital character $\{|d_z^2\rangle, |d_{xy}\rangle, |d_{x^2-y^2}\rangle\}$ of the basis functions, and the underlying lattice constant is chosen to be $a = 3.18 \text{ \AA}$ ($a = 3.16 \text{ \AA}$, $a = 3.20 \text{ \AA}$) for the unstrained (uniformly strained) case. The resulting band structure for the unstrained lattice is shown in the left panel of Figure 1. The three highlighted bands are used for the TB parametrization. We find a direct band gap energy at the K -point of 2.72 eV (3.18 \AA), 2.66 eV (3.20 \AA), and 2.80 eV (3.16 \AA) for the unstrained and strained structures in agreement with data of ref 17. In the latter case, the direct band gap is lost due to a lowering of the conduction-band minimum at Σ , shown in the insets of Figure 2.

The second ingredient to calculations of optical properties are Coulomb matrix elements. We suggest a simple and yet accurate method to obtain matrix elements that can be used in various TB-based calculations. For each orbital combination, we provide a fit formula for the bare Coulomb matrix element $U_q^{\alpha\beta} = U_q^{\alpha\beta\beta\alpha}$

$$U_q^{\alpha\beta} = \frac{e^2}{2\epsilon_0 A} \frac{1}{q(1 + \gamma^{\alpha\beta} q)} \quad (1)$$

where e is the elementary charge, A is the area of the two-dimensional unit cell, and γ is a parameter that appears in a form factor to capture the effective height of the MoS_2 layer affecting short wavelengths. The screened Coulomb matrix elements

$$V_q^{\alpha\beta} = \epsilon_{\alpha\beta, q}^{-1} U_q^{\alpha\beta} \quad (2)$$

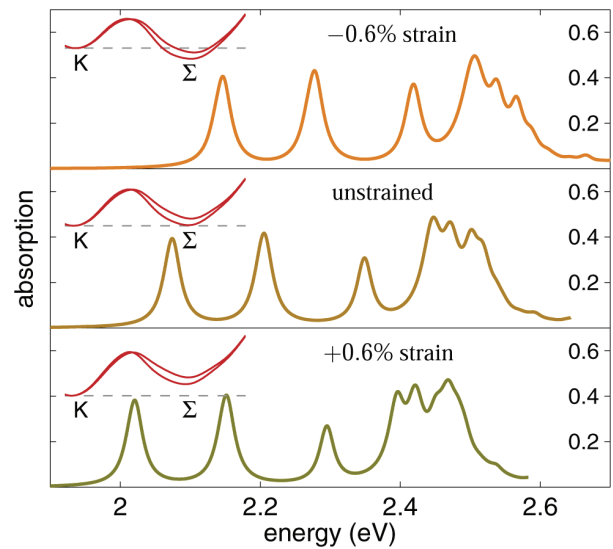


Figure 2. Ground-state absorption spectra for freestanding MoS_2 using $a = 3.16, 3.18,$ and 3.20 \AA from top to bottom, the middle panel representing the unstrained monolayer. A phenomenological homogeneous broadening of 10 meV (hwhm) has been used. The spectra are terminated on the high-energy side by the onset of the unbound continuum states. Strain-induced band shifts cause the conduction-band minimum to change from K to Σ , thereby creating an indirect band gap. Relevant segments of the band-structure, including SOC, are shown as insets.

require knowledge of the two-dimensional dielectric function $\epsilon_{\alpha\beta, q}$. In layered materials, $\epsilon_{\alpha\beta, q}$ can be approximated by an electrostatic model describing the layer itself as a homogeneous dielectric medium with a dielectric constant ϵ_∞ and an effective height d , surrounded by vacuum, as^{10,23}

$$\epsilon_{\alpha\beta, q}^{-1} = \frac{1}{\epsilon_\infty^{\alpha\beta}} \frac{\epsilon_\infty^{\alpha\beta} + 1 + (\epsilon_\infty^{\alpha\beta} - 1)e^{-qd^{\alpha\beta}}}{\epsilon_\infty^{\alpha\beta} \epsilon_\infty^{\alpha\beta} + 1 - (\epsilon_\infty^{\alpha\beta} - 1)e^{-qd^{\alpha\beta}}} \quad (3)$$

In the limit of long wavelength this model yields a description of the dielectric screening that is equivalent to that in ref 24. The three parameters d, ϵ_∞ , and γ are determined from ab initio calculations using the SPEX²⁵ code: Bare and screened Coulomb matrix elements in RPA are obtained \mathbf{q} -resolved in the Wannier basis. The DFT input for SPEX is

calculated within the FLAPW method as implemented in the FLEUR code²⁶ for the unstrained geometry that enters the band structure. (See Supporting Information for more details.) For one orbital combination, screened and bare Coulomb matrix elements, as well as the dielectric function, are shown in the right panel of Figure 1 (other cases are discussed in the Supporting Information). While the fit for the dielectric function (inset) using eq 3 can deviate from the numerical values, the electrostatic description of the screened Coulomb matrix elements in terms of eqs 1–3 is extremely accurate (right panel of Figure 1). This interpolation scheme is applied to every orbital combination, which leads to the orbital-dependent parameters provided in Table 1.

Table 1. Parametrization of the Orbitaly-Resolved Screened Coulomb Matrix Elements for Freestanding, Unstrained MoS₂

orbitals		<i>d</i> (Å)	ϵ_∞	γ (Å)
<i>d_z²</i>	<i>d_z²</i>	11.70	7.16	1.99
<i>d_z²</i>	<i>d_{xy}</i>	4.56	14.03	2.42
<i>d_z²</i>	<i>d_{x²-y²}</i>	4.60	13.97	2.40
<i>d_{xy}</i>	<i>d_{xy}</i>	12.88	6.88	2.32
<i>d_{xy}</i>	<i>d_{x²-y²}</i>	7.13	9.90	2.46
<i>d_{x²-y²}</i>	<i>d_{x²-y²}</i>	12.73	6.92	2.27

With the aim of developing a numerically easy to handle and yet material-realistic model, we use a TB Hamiltonian and Coulomb matrix elements on the basis of ab initio calculations as foundation for determining the optical properties using the SBE. We emphasize that in this work, the overall concept and the insight gained from the SBE is prioritized over more demanding approaches to optimize, for example, the band gap energy. In this spirit, we treat the spin–orbit-interaction (SOC) in a simplified way by considering Russell–Saunders coupling with a *k*-dependent coupling parameter that is chosen to match the SOC at valence- and conduction-band symmetry points to that of a GGA calculation (see Supporting Information). The TB Hamiltonian then becomes $H_{\mathbf{k}}^{\alpha\beta} = H_{\mathbf{k}}^{\alpha\beta} \otimes I + H_{\text{SOC}}$, where *I* is the 2×2 unity matrix. Diagonalization yields the band structure $\epsilon_{\mathbf{k}}^{\lambda}$ and the eigenstates $|\psi_{\mathbf{k}}^{\lambda}\rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha,\mathbf{k}}^{\lambda} |\mathbf{k}, \alpha\rangle$ of the system. Here, λ labels the bands in the eigenbasis of $H_{\mathbf{k}}^{\alpha\beta}$, and α denotes the orbital basis augmented by spin. Effective masses at the relevant symmetry points are summarized in Table 1 in the Supporting Information. From this Hamiltonian, we calculate direct dipole transition matrix elements using a Peierls approximation²⁷

$$\begin{aligned} \mathbf{d}_{\mathbf{k}}^{\lambda\lambda'} &= e \langle \psi_{\mathbf{k}}^{\lambda} | \hat{r} | \psi_{\mathbf{k}}^{\lambda'} \rangle \\ &= \frac{e}{i} \frac{1}{\epsilon_{\mathbf{k}}^{\lambda} - \epsilon_{\mathbf{k}}^{\lambda'}} \sum_{\alpha\alpha'} (c_{\alpha,\mathbf{k}}^{\lambda})^* c_{\alpha',\mathbf{k}}^{\lambda'} \partial_{\mathbf{k}} H_{\mathbf{k}}^{\alpha\beta} \end{aligned} \quad (4)$$

We use an electric field with circular polarization, on which the dipole matrix elements are projected. Hence they exhibit a 3-fold rotational symmetry, allowing for the reduction of the *k* space to one-sixth of the first BZ. The Coulomb matrix elements in eq 2 have to be transformed from the orbital basis into the eigenbasis of $H_{\mathbf{k}}^{\alpha\beta}$, for example

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}'}^{\lambda\lambda'\lambda} = \sum_{\alpha\beta} (c_{\alpha,\mathbf{k}}^{\lambda})^* (c_{\beta,\mathbf{k}'}^{\lambda'})^* c_{\beta,\mathbf{k}}^{\lambda'} c_{\alpha,\mathbf{k}'}^{\lambda} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}-\mathbf{k}'}^{\alpha\beta} \quad (5)$$

Optical Properties. The linear absorption spectrum of MoS₂ is calculated by solving the SBE in time for the microscopic interband polarizations $\psi_{\mathbf{k}}^{\text{he}}(t) = \langle a_{\mathbf{k}}^{\text{h}} a_{\mathbf{k}}^{\text{e}} \rangle$ including direct transitions between the two highest valence bands and the four lowest conduction bands in the electron–hole picture

$$\frac{d}{dt} \psi_{\mathbf{k}}^{\text{he}}(t) = -\frac{i}{\hbar} (\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}^{\text{h}} + \tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}^{\text{e}}) + i\Omega_{\mathbf{k}}^{\text{he}}(t)(1 - f_{\mathbf{k}}^{\text{h}} - f_{\mathbf{k}}^{\text{e}}) \quad (6)$$

The irreducible part of the first BZ is sampled by 60 grid points in ΓM direction and 120 grid points in KK' direction. The operators $a_{\mathbf{k}}^{\lambda}$ annihilate a carrier in band λ with momentum *k*, $f_{\mathbf{k}}^{\lambda}$ denote carrier populations, $\hbar\Omega_{\mathbf{k}}^{\text{he}}(t) = E(t)(\mathbf{d}_{\mathbf{k}}^{\text{he}})^* + \sum_{\mathbf{k}',h',e'} W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}'}^{\text{eh}/\text{he}'} \psi_{\mathbf{k}'}^{\text{h}'e'}(t)/A$ is the generalized Rabi energy containing the plasma-screened Coulomb potential *W*, and $\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}^{\lambda}$ are the renormalized energies, see the Supporting Information. The macroscopic polarization of the system as a response to the electric field is calculated as $P(t) = \sum_{\mathbf{k},h,e} (\psi_{\mathbf{k}}^{\text{he}} \mathbf{d}_{\mathbf{k}}^{\text{he}} + c.c.)$. From this, the linear absorption spectrum is obtained by considering an electric field propagation vertical to the single-layer plane of δ -extension.

For the zero-density case, the ground-state absorption spectrum, which corresponds to $f_{\mathbf{k}}^{\lambda} = 0$, $W = V$, and $\tilde{\epsilon} = \epsilon$, is shown in Figure 2 for the unstrained case (middle) and $\pm 0.6\%$ biaxial strain of the monolayer (top and bottom). In all three cases, a series of peaks can be identified. The lowest two peaks correspond to the excitonic A and B transitions separated due to the valence-band splitting of 130 meV in good agreement with experimental findings.⁷ For the unstrained case, we find binding energies of 570 and 580 meV for A and B, respectively. To gain more insight into the nature of the MoS₂ bound states, we use the Fourier transform of the microscopic polarizations in eq 6 for each transition between bands *h* and *e*, $\chi_{\omega}(\mathbf{k}) = \mathcal{F}[\sum_{\text{he}} \psi_{\mathbf{k}}^{\text{he}}(t)]$, to obtain what we refer to as the excitonic wave function

$$\chi_{\omega}(\mathbf{k}) = \text{Im} \frac{\psi_{\mathbf{k}}(\omega)}{E(\omega)} \quad (7)$$

For excitation with polarized light, the A-peak wave function, corresponding to an energy of 2.07 eV, is shown in the top panel of Figure 3. We find strong contributions at the K valley due to direct dipole transitions, whereas the contributions from the K' valley are mainly caused by weak dipole matrix elements, augmented by Coulomb mixing with the K valley. The Bohr radius of the real-space wave function (not shown) is 1 nm, which is in agreement with ref 16. Higher excited states of the A-exciton are found for example at 2.35 (A') and 2.45 eV (A'') and can be identified by nodes in the wave functions (A' wave function is shown in the middle panel of Figure 3) and a stronger localization at the valleys in comparison to the ground state. The series of bound K-valley states ends at the onset of the continuum of unbound states, where the plot in Figure 2 ends on the high-energy side. We identify the prominent peak at about 2.5 eV with the C-transition discussed in ref 16. In the ground-state spectra, it is superimposed with an excited state from the K valley. The corresponding wave function is shown in the bottom panel of Figure 3 and exhibits a strong component around the Γ point. Regarding strain, we find a redshift of the spectrum with increasing lattice constant (trend in Figure 2 from top to bottom). No present work is known to us where biaxial tensile strain is studied in freestanding monolayer MoS₂. Our result of 110 meV/% exceeds the literature values for monoaxial strain of MoS₂ on a substrate by

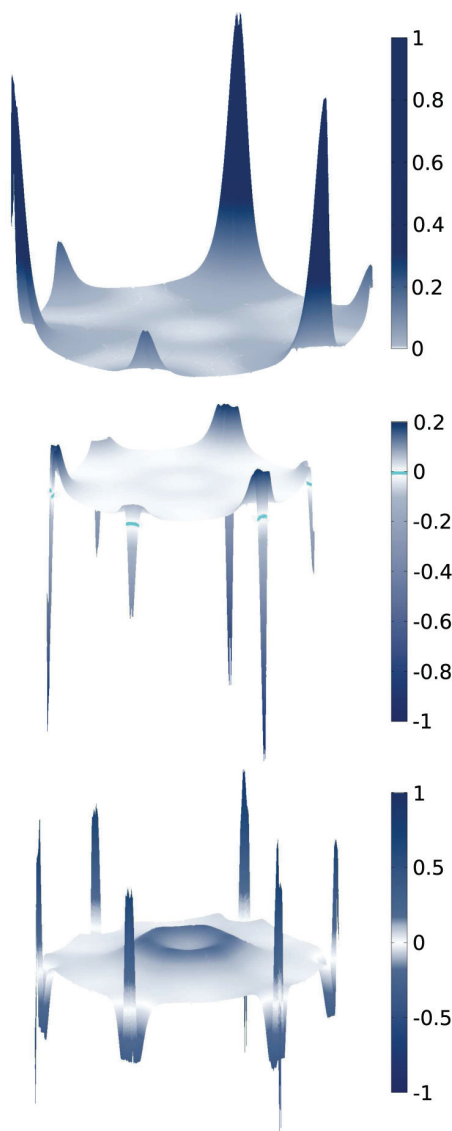


Figure 3. Normalized excitonic wave functions for the ground-state A peak, the first excited-state A' peak and the C peak (from top to bottom). Shown is the extent over the first BZ with the K and K' valleys in the six corners and the Γ point in the middle. While the ground-state wave function is positive over the whole BZ, the excited-state wave function crosses the zero plane along one closed line.

about a factor of 2.^{13,28,29} In the Supporting Information, we compare the above shown zero-density spectrum for the unstrained case with a corresponding spectrum obtained by using only the two lowest conduction bands to investigate the influence of the third and fourth conduction band on the optical properties. Moreover, we estimate that full convergence of our G_0W_0 calculation with respect to the k-mesh would lead to a redshift of all spectra by roughly 100 to 150 meV, which would bring the spectral position of the A peak in the range of 1.9 eV.

Finite-Density Spectral Properties. The SBE offer the distinct advantage that the influence of excited carriers can be explicitly included, giving access to the density-dependent optical response. We assume the system to be in a thermal quasi-equilibrium state described by Fermi functions f_k^l with

given temperature, carrier density, but different chemical potentials for electrons and holes. Experimentally, this situation might be realized by exciting the system optically, such that equal electron and hole densities are generated, and letting relaxation processes bring the system into a quasi-equilibrium state. Fermi functions and band-structure renormalizations are calculated self-consistently. As we consider the optical response to a weak field, the populations themselves experience no dynamical changes.

The presence of carriers in the system leads to Pauli-blocking of occupied states, plasma screening of the Coulomb interaction, as well as band-structure and Rabi-frequency renormalizations. Pauli-blocking is naturally included due to the occurrence of population factors in the SBE. The Coulomb interaction is screened via $W_{kk'kk'}^{\lambda\lambda'\lambda\lambda'} = \epsilon_{\text{plasma}}^{-1}(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|)V_{kk'kk'}^{\lambda\lambda'\lambda\lambda'}$ in addition to the dielectric screening discussed above. Renormalizations are treated in screened-exchange-Coulomb-hole (SXCH) approximation elaborated in the Supporting Information, for which the plasma-screened Coulomb matrix elements are considered. These we obtain in Debye approximation, where the two-dimensional inverse screening length κ_q is calculated by considering populated parts of the BZ in effective mass approximation, namely the K and K' valleys, as well as the conduction-band minima at Σ and Σ' and the valence-band minimum at Γ . Then, the plasma dielectric function can be expressed in the familiar way, $\epsilon_{\text{plasma}}^{-1}(q) = 1 + \kappa_q/q$.

In Figure 4, room temperature spectra for carrier densities from 0 to 10^{13} cm^{-2} are shown. We find sizable band gap shrinkage of more than 500 meV (bottom panel of Figure 4), causing the higher peaks from the K valley to be successively absorbed into the band edge. Bleaching of the exciton absorption is visible at moderate carrier densities, but small compared to semiconductor quantum wells, where gain is typically reached for comparable carrier densities. The positions of A (and B) transitions exhibit a redshift from 2.07 to 2.00 eV (2.21 to 2.15 eV) with increasing carrier density, which is a consequence of the competition between the shrinking band gap and the reduction of the binding energy due to plasma screening and Pauli blocking. The real-space Bohr radius increases from 1.0 nm in the unexcited system to 1.9 nm at a density of $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, where the exciton is almost fully absorbed by the band edge. Unlike the K-valley exciton, the C-peak exciton is stable against increasing carrier densities up to 10^{13} cm^{-2} . As the K-valley contributions in the corresponding wave function disappear, a clear signature of the C-wave function is left that is in accordance with the results in ref 16, see Figure 5. This behavior can not be described within an effective-mass picture at the K and K' valleys. The overall finite density results are strongly supported by recent experimental findings.¹⁹ Finite-density results under strain are provided in the Supporting Information and exhibit the same qualitative behavior. A difference shows up in the amount of redshift of the K-valley exciton, which is due to the different population of conduction band minima and corresponding Hartree–Fock renormalizations as well as plasma screening contributions at elevated carrier densities. This in turn is a consequence of the changing energetic position of the Σ point under strain. The results again demonstrate that a description of spectral properties in the excited system requires sampling of the whole first BZ and not just the K and K' valleys.

Conclusion. In our studies of optical properties of MoS₂, we find strong band gap shrinkage in the presence of moderate carrier densities that is of the same order as the large excitonic

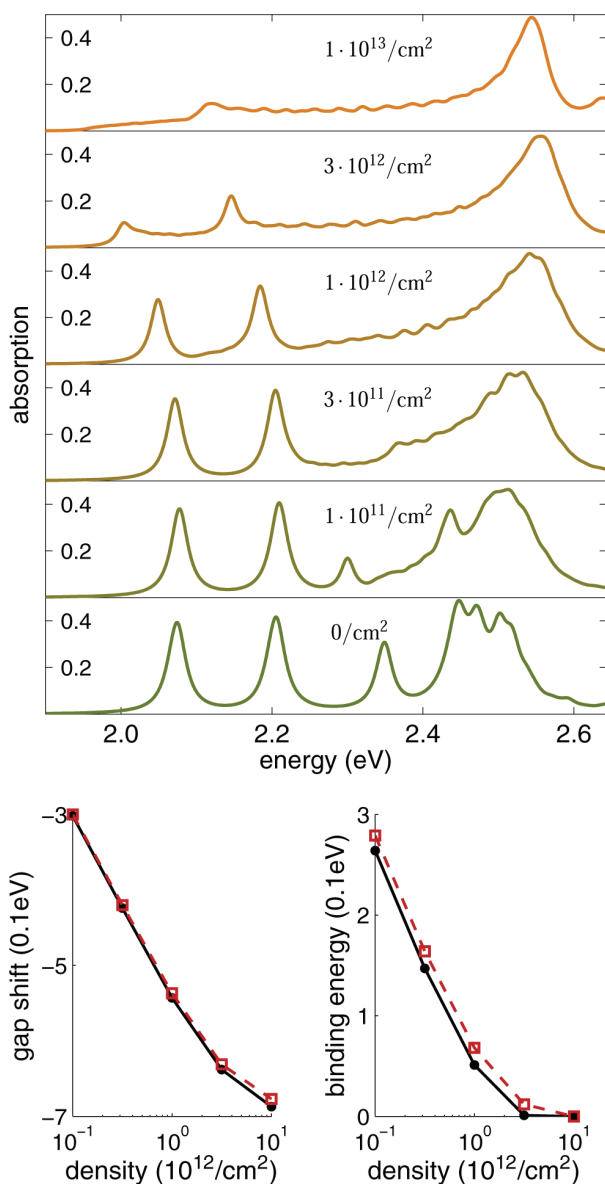


Figure 4. (Top) Monolayer MoS₂ optical absorption spectra for carrier densities from 0 to 10¹³/cm² and 300 K. Calculations are shown for the unstrained structure. For results including strain, see the Supporting Information. (Bottom) Gap shift and binding energy belonging to the A (solid line) and B (dashed line) exciton transitions for increasing carrier density.

binding energy, making this a prominent effect for optical properties. The peak position of the ground-state transition shifts to lower energies with increasing excited-carrier density, a finding that is supported by a recent experiment.¹⁹ Furthermore, the A and B absorption shows only mild bleaching before disappearing into the band edge at high carrier densities, and it appears to be challenging to obtain optical gain in this material system. Our method is based on the requirements of providing a material and structure-specific approach at the accuracy of a G_0W_0 calculation, as well as the need to cover the whole BZ and to account for excited carriers in the different conduction-band valleys. To this end, we solve the semiconductor Bloch equations for the relevant bands. The starting point is a G_0W_0 band-structure, ab initio Coulomb

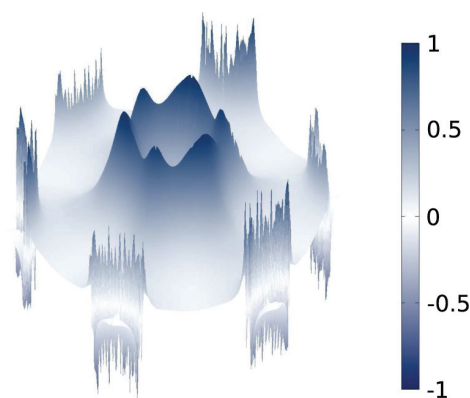


Figure 5. Normalized excitonic wave functions for the C peak at a carrier density of 1×10^{13} /cm². Shown is the extent over the first BZ with the K and K' valleys in the six corners and the Γ point in the middle.

matrix elements and screening. From here, correlation effects can systematically be included to access optical nonlinearities, as well as trionic and biexcitonic signatures recently discussed in MoS₂.^{19,30,31} The necessity to go beyond effective mass approximations is underlined by the fact that significant carrier population can build up at the Σ point and modify the carrier-density dependent behavior. Moreover, the C-exciton peak dominating the spectra at elevated carrier densities is beyond the physics of K and K' valleys.

Finally, we provide an analytical expression for screened Coulomb matrix elements, as well as an accessible method of how these can be obtained to be used in a variety of investigations and material systems in the raising research field of transition-metal dichalcogenides.

■ ASSOCIATED CONTENT

📄 Supporting Information

We provide ab initio details and parameters regarding the band structure and the screened Coulomb matrix elements, a discussion of the SXCH approximation, spin-orbit coupling, as well as optical spectra for the strained monolayer. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: gies@itp.uni-bremen.de.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge financial support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft, as well as the European Graphene Flagship.

■ REFERENCES

- (1) Katsnelson, M. I. *Graphene: Carbon in Two Dimensions*; Cambridge University Press: New York, 2012.
- (2) Wang, Q. H.; Kalantar-Zadeh, K.; Kis, A.; Coleman, J. N.; Strano, M. S. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 699–712.
- (3) Bertolazzi, S.; Brivio, J.; Kis, A. *ACS Nano* **2011**, *5*, 9703–9709.

- (4) Elias, D. C.; Nair, R. R.; Mohiuddin, T. M. G.; Morozov, S. V.; Blake, P.; Halsall, M. P.; Ferrari, A. C.; Boukhvalov, D. W.; Katsnelson, M. I.; Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Science* **2009**, *323*, 610–613.
- (5) Kuc, A.; Zibouche, N.; Heine, T. *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 245213.
- (6) Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T. J.; Khotkevich, V. V.; Morozov, S. V.; Geim, A. K. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2005**, *102*, 10451–10453.
- (7) Mak, K. F.; Lee, C.; Hone, J.; Shan, J.; Heinz, T. F. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 136805.
- (8) Splendiani, A.; Sun, L.; Zhang, Y.; Li, T.; Kim, J.; Chim, C.-Y.; Galli, G.; Wang, F. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1271–1275.
- (9) Eda, G.; Yamaguchi, H.; Voiry, D.; Fujita, T.; Chen, M.; Chhowalla, M. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 5111–5116.
- (10) Wehling, T. O.; Şaçoğlu, E.; Friedrich, C.; Lichtenstein, A. I.; Katsnelson, M. I.; Blügel, S. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 236805.
- (11) Fetter, A. L. *Ann. Phys.* **1973**, *81*, 367–393.
- (12) Kotov, V. N.; Uchoa, B.; Pereira, V. M.; Guinea, F.; Castro Neto, A. H. *Rev. Mod. Phys.* **2012**, *84*, 1067–1125.
- (13) Shi, H.; Pan, H.; Zhang, Y.-W.; Yakobson, B. I. *Phys. Rev. B* **2013**, *87*, 155304.
- (14) Cheiwchanchamnangij, T.; Lambrecht, W. R. L. *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 205302.
- (15) Ramasubramaniam, A. *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 115409.
- (16) Qiu, D. Y.; da Jornada, F. H.; Louie, S. G. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 216805.
- (17) Hüser, F.; Olsen, T.; Thygesen, K. S. *Phys. Rev. B* **2013**, *88*, 245309.
- (18) Haug, H.; Koch, S. W. *Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductors*; World Scientific: Singapore, 1993.
- (19) Sie, E. J.; Lee, Y.-H.; Frenzel, A. J.; Kong, J.; Gedik, N. arXiv:1312.2918 [cond-mat] 2013 (accessed May 2014).
- (20) Schäfer, W.; Wegener, M. *Semiconductor Optics and Transport Phenomena*; Springer: Berlin, 2002.
- (21) Onida, G.; Reining, L.; Rubio, A. *Rev. Mod. Phys.* **2002**, *74*, 601–659.
- (22) Berghäuser, G.; Malic, E. *Phys. Rev. B* **2014**, *89*, 125309.
- (23) Emelyanenko, A.; Boinovich, L. J. *Phys.: Condens. Matter* **2008**, *20*, 494227.
- (24) Cudazzo, P.; Tokatly, I. V.; Rubio, A. *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 085406.
- (25) Friedrich, C.; Blügel, S.; Schindlmayr, A. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 125102.
- (26) *The Juelich FLEUR project*; <http://www.flapw.de/pm/index.php> (accessed June 2013).
- (27) Tomczak, J. M.; Biermann, S. *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 085117.
- (28) Conley, H. J.; Wang, B.; Ziegler, J. I.; Haglund, R. F.; Pantelides, S. T.; Bolotin, K. I. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 3626–3630.
- (29) Castellanos-Gomez, A.; Roldán, R.; Cappelluti, E.; Buscema, M.; Guinea, F.; van der Zant, H. S. J.; Steele, G. A. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 5361–5366.
- (30) Ross, J. S.; Wu, S.; Yu, H.; Ghimire, N. J.; Jones, A. M.; Aivazian, G.; Yan, J.; Mandrus, D. G.; Xiao, D.; Yao, W.; Xu, X. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1474.
- (31) Mak, K. F.; He, K.; Lee, C.; Lee, G. H.; Hone, J.; Heinz, T. F.; Shan, J. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 207–211.

4.6 "Supporting Information" zu Publikation III

Supporting Information to Influence of Excited Carriers on the Optical and Electronic Properties of MoS₂

A. Steinhoff,[†] M. Rösner,^{†,‡} F. Jahnke,[†] T.O. Wehling,^{†,‡} and C. Gies*,[†]

*Institut für Theoretische Physik, Universität Bremen, P.O. Box 330 440, 28334 Bremen, Germany,
and Bremen Center for Computational Materials Science, Universität Bremen, 28334 Bremen,
Germany*

E-mail: gies@itp.uni-bremen.de

Ab Initio Details

We performed G_0W_0 calculations with the PAW method as implemented in the Vienna Ab initio Simulation Package (VASP).^{1,2} As starting point, we used the Kohn-Sham eigenstates and energies obtained from GGA (PBE)³ calculations on a $18 \times 18 \times 1$ k-mesh and with a plane wave cut-off of 280 eV. As mentioned in the main text three different lattice constants are used (3.16, 3.18 and 3.20 Å). For each lattice constant the z displacements of the sulfur atoms are optimized until the force acting on each S atom is smaller than 10^{-5} eV/Å. In the G_0W_0 calculations the same k-mesh is used together with 200 bands and an energy cut-off of 150 eV for the response function to obtain quasiparticle energies for these parameters. The MoS₂ sheet is embedded in a three dimensional unit cell with an effective vacuum distance h_{vac} separating adjacent sheets. The Coulomb interaction between two slabs decreases inversely proportional to h_{vac} .⁴ Thus, to model a free standing MoS₂ layer several h_{vac} are used (varying between 25 and 55 Å) and resulting energies are extrapolated. To this end Wannier functions (WF) are generated based on projections of the three bands of interest onto the Mo-d_{z²}, -d_{xy} and -d_{x²-y²} orbitals using the Wannier90 code.⁵ These WF

serve as the basis of the three band TB Hamiltonian $H_{\mathbf{k}}^{\alpha\beta}(h_{\text{vac}})$. The band structure of the free-standing single layer is obtained by extrapolating the corresponding bandgaps at K $\epsilon_{\mathbf{K}}(h_{\text{vac}})$ according to

$$\epsilon_{\mathbf{K}}(h_{\text{vac}}) = \epsilon_{\mathbf{K}}(\infty) + \frac{b}{h_{\text{vac}}}, \quad (8)$$

where b is the slope of the linear extrapolation. The resulting shift for the band gap is applied to all conduction bands. As mentioned in the main text, the resulting direct band gap for the unstrained structure ($a = 3.18$ Å) is 2.72 eV, which agrees within 50 meV with Ref.⁶

Convergence

Figure 1 shows the convergence behavior of the G_0W_0 calculations concerning the k-point sampling and height extrapolations. Regarding the k-point sampling we find that using a $18 \times 18 \times 1$ k-mesh overestimates the resulting band gap of a truly converged k-mesh by roughly 100 to 150 meV, see Figure 1(c). Figure 1(d) shows the linearly extrapolated band gaps (dashed lines) for different k-meshes in dependence of the vacuum height. In this plot the $1/h = 0$ value corresponds to the limit of a freestanding monolayer. Here we see that the slope of the linear extrapolation decreases with the k-mesh. Since the k-mesh is not fully converged, the correct band gap is ex-

*To whom correspondence should be addressed

[†]Institut für Theoretische Physik

[‡]Bremen Center for Computational Materials Science

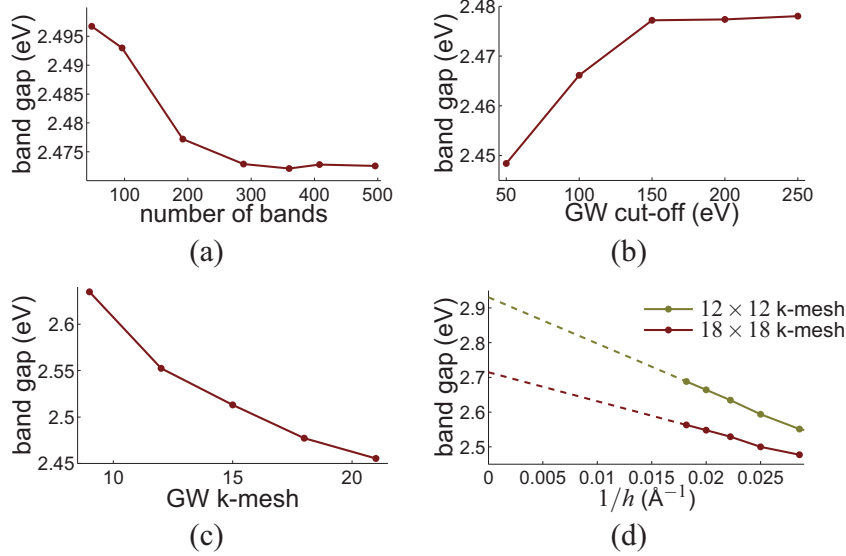


Figure 1: Band gap at K as a function of the GW parameters. All calculations have been done for the unstrained lattice constant of $a = 3.18 \text{ \AA}$. If not declared otherwise, an intermediate vacuum distance of $h = 35 \text{ \AA}$, 200 bands and a GW energy cut-off of 150 eV have been used on a $18 \times 18 \times 1$ k-mesh.

pected to be smaller than the value we used here. Hence a calculation based on a fully converged G_0W_0 bandstructure is expected to yield absorption spectra which are red-shifted by roughly 100 to 150 meV with respect to our results.

Strictly, for each vacuum distance, values for GW energy cutoff and number of bands must be chosen individually to reach convergence. For $h = 35 \text{ \AA}$ we have verified that the band-gap dependence on both parameters is at least one order of magnitude smaller than with respect to the k-point sampling, see Figure 1(a) and (b). For a detailed analysis of the GW parameters on the convergence properties we refer to Refs. 6 and 7. We note, however, that full optimization of the band gap is not a central purpose of this letter, since even free standing MoS_2 will be subject to some environmental effects, e.g. due to substrates at a few nm distance.

Spin-Orbit Coupling

As explained in the main text, the SOC is introduced a posteriori by adding

$$H_{\text{SOC}} = \lambda(\mathbf{k}) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{\lambda(\mathbf{k})}{2} \begin{pmatrix} L_z & 0 \\ 0 & -L_z \end{pmatrix} \quad (9)$$

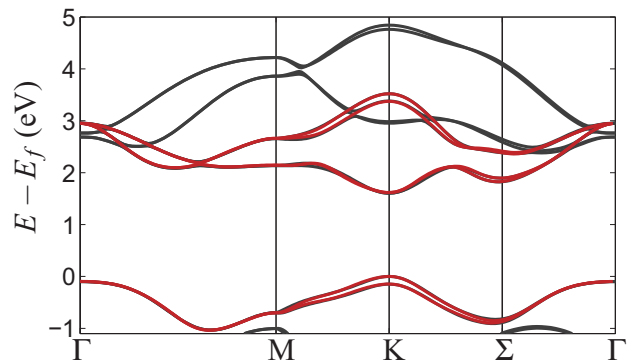


Figure 2: **Black:** DFT (GGA) band structure with SOC, **Red:** TB band structure with effective SOC.

to the TB Hamiltonian. Here,

$$L_z = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2i \\ 0 & -2i & 0 \end{pmatrix} \quad (10)$$

and $\lambda(\mathbf{k})$ is introduced to account for the variation in sulfur p orbital admixture throughout the BZ. We find that

$$\lambda(\mathbf{k}) = \lambda_0 \cdot e \cdot \left(1 - \frac{|\mathbf{k}|}{|\mathbf{K}|}\right)^2 \cdot e^{-\left(1 - \frac{|\mathbf{k}|}{|\mathbf{K}|}\right)^2} \quad (11)$$

with $\lambda_0 = 73 \text{ meV}^8$ reproduces the spin-orbit splittings of the DFT (GGA) band structure reasonably well, as can be seen in Figure 2.

Coulomb Matrix Elements and Dielectric Function for Different Orbital Combinations

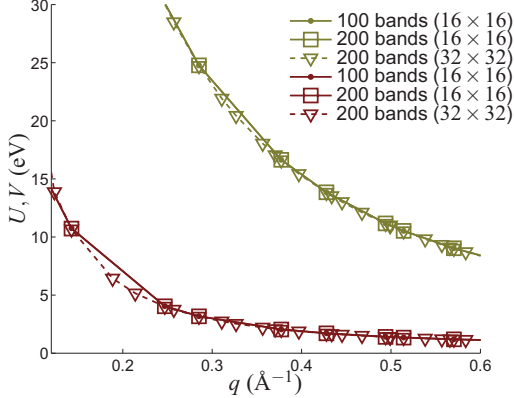


Figure 3: Bare (green) and screened (red) Coulomb matrix elements between d_{z^2} orbitals for different k-meshes and number of bands for a vacuum height of $\sim 30 \text{ \AA}$.

As for the TB model, we start with a GGA calculation in FLEUR.⁹ Here we use a $16 \times 16 \times 1$ k-mesh to get a converged DFT ground state. The polarization function is evaluated in the SPEX¹⁰ code using 200 Bloch states and an increased k-mesh of $32 \times 32 \times 1$. The bare and screened Coulomb interaction are calculated in the Wannier basis, which is defined from the Mo d-projections as before. Thus, the TB model of the band structure and the Coulomb matrix elements are handled on equal footing. Here we use the same extrapolation scheme as introduced above to obtain the band structure. The vacuum distances have been varied between 20 and 31 \AA . As explained in the main text, the discrete values of the dielectric function and the bare Coulomb interaction are interpolated using Eqs. (1)–(3) for every orbital combination. In this way we obtain a simple parametrization of the screened Coulomb interaction that interpolates the *ab initio* data very well, as it can be seen in Figure 4.

In Figure 3 we show the bare and screened Coulomb interaction in dependence on the number of bands and the k-mesh. Since the number of bands mainly influences the polarization function and thus the screened Coulomb interaction, the bare Coulomb interaction is unaffected by this parameter. Even the screened matrix elements differ by less than 1%. The use of different k-meshes ($16 \times 16 \times 1$ and $32 \times 32 \times 1$) also results in deviations of less than 1%. Thus, the RPA calculations for the Coulomb matrix elements are clearly converged.

SXCH and Plasma Screening

Carrier interaction effects can be included in the SBE on the level of the Hartree-Fock approximation, which gives rise to renormalizations of the Rabi frequency that are determined by the background-screened Coulomb matrix elements, see Eq. (2):

$$\bar{h}\Omega_{\mathbf{k}}^{he,HF} = E(t)(\mathbf{d}_{\mathbf{k}}^{he})^* + \frac{1}{A} \sum_{\mathbf{k}',h',e'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}'}^{eh'he'} \psi_{\mathbf{k}'}^{h'e'}(t), \quad (12)$$

where $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$ is running over the first Brillouin zone. These renormalizations lead to the excitonic states in the optical response. Furthermore, the band structure is renormalized in the presence of excited carriers due to the corresponding intraband Hartree-Fock renormalizations, as indicated by the use of $\tilde{\varepsilon}$ instead of ε :

$$\begin{aligned} \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^{e,HF} = & \varepsilon_{\mathbf{k}}^e + \frac{1}{A} \sum_{\mathbf{k}',e'} \left[V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}'}^{ee'e'e} - V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}'}^{ee'ee'} \right] f_{\mathbf{k}'}^{e'} \\ & - \frac{1}{A} \sum_{\mathbf{k}',h'} \left[V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}'}^{eh'h'e} - V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}'}^{eh'eh'} \right] f_{\mathbf{k}'}^{h'}. \end{aligned} \quad (13)$$

A similar equation holds for holes. It is known that screening effects due to an excited electron-hole plasma can strongly modify the Hartree-Fock renormalizations in Eqs. (12) and (13). Hence, we use plasma-screened Fock-type Coulomb matrix elements $\tilde{W}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}'}^{\dots}$ instead of $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}'}^{\dots}$ to calculate the Rabi frequency and band structure renormalizations. The Hartree interaction must not be screened to avoid double-counting. A systematic derivation of the screened exchange self-energy

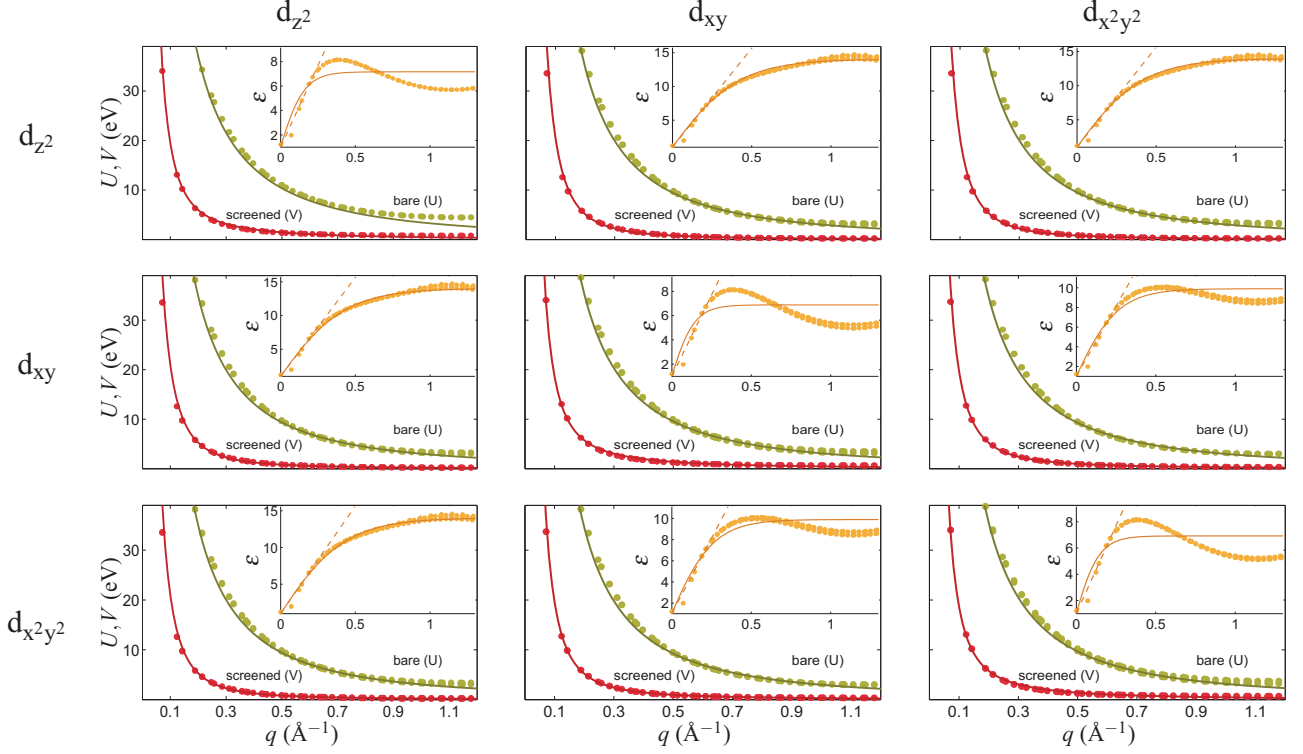


Figure 4: Orbitally-resolved bare and screened Coulomb matrix elements for freestanding, unstrained MoS₂ and various orbital combinations. The insets show the corresponding dielectric functions (dots: *ab initio* values, solid lines: fits according to (2), dashed lines: linear fits).

using diagram techniques shows that yet another renormalization contribution has to be taken into account on the same level of approximation, which is the so-called Coulomb-Hole self-energy.¹¹ It is a correlation self-energy describing the energy reduction due to the depletion shell around a given charged particle, and can be written as the change of self-interaction of such a particle with and without the presence of a plasma. This leads to additional renormalizations of the band structure. In our momentum basis, the SXCH-renormalized en-

ergies are given by

$$\begin{aligned}
 \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^{e,HF} &= \varepsilon_{\mathbf{k}}^e + \frac{1}{A} \sum_{\mathbf{k}',e'} \left[V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}'\mathbf{k}}^{ee'e'e} - W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{ee'ee'} \right] f_{\mathbf{k}'}^{e'} \\
 &\quad + \frac{1}{2A} \sum_{\mathbf{k}',e'} \left[W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{ee'ee'} - V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{ee'ee'} \right] \\
 &\quad - \frac{1}{A} \sum_{\mathbf{k}',h'} \left[V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}'\mathbf{k}}^{eh'h'e} - W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{eh'eh'} \right] f_{\mathbf{k}'}^{h'} \\
 &\quad - \frac{1}{2A} \sum_{\mathbf{k}',h'} \left[W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{eh'eh'} - V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{eh'eh'} \right], \\
 \hbar\Omega_{\mathbf{k}}^{he,HF} &= E(t) (\mathbf{d}_{\mathbf{k}}^{he})^* + \frac{1}{A} \sum_{\mathbf{k}',h',e'} W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{eh'he'} \Psi_{\mathbf{k}'}^{h'e'}(t).
 \end{aligned} \tag{14}$$

We use the plasma dielectric function in Debye approximation. In contrast to quantum-well systems, where the consideration of an isotropic region around the Γ point is sufficient, here carrier populations can build up in the K, K', Σ , Σ' and Γ valleys and contribute to the screening. Note that Σ and Σ' appear three times each in the first Brillouin zone. We assume isotropic populations and

consider quadratic dispersion relations with effective masses $m_{\mathbf{v}}^{\lambda}$ to describe the small regions of the Brillouin zone actually populated by excited carriers. Using the microscopic Coulomb matrix elements (5) for $\mathbf{q} \rightarrow 0$ and \mathbf{k} -independent in each valley, one arrives at an approximate plasma dielectric function that depends only on the modulus of momentum and contains a momentum-dependent inverse Debye screening length κ_q :

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{\text{plasma}}^{-1}(\mathbf{q}) &= 1 - \sum_{\lambda} \int \frac{d^2\mathbf{k}}{(2\pi)^2} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}-\mathbf{q},\mathbf{k},\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\lambda\lambda\lambda\lambda} \frac{f_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\lambda} - f_{\mathbf{k}}^{\lambda}}{\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\lambda} - \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\lambda}} \\
&= 1 + \sum_{\lambda} \sum_{\mathbf{v}=\mathbf{K},\mathbf{K}',\Sigma,\Sigma',\Gamma} V_{\mathbf{v},\mathbf{v}-\mathbf{q},\mathbf{v},\mathbf{v}-\mathbf{q}}^{\lambda\lambda\lambda\lambda} \frac{m_{\mathbf{v}}^{\lambda} f_{\mathbf{v}}^{\lambda}}{2\pi\hbar^2} \\
&= 1 + \sum_{\lambda} \sum_{\mathbf{v}} \frac{m_{\mathbf{v}}^{\lambda} f_{\mathbf{v}}^{\lambda}}{2\pi\hbar^2} \frac{e^2}{2\varepsilon_0 q} \\
&\times \sum_{\alpha\beta} \left| c_{\alpha}^{\lambda}(\mathbf{v}) \right|^2 \left| c_{\beta}^{\lambda}(\mathbf{v}) \right|^2 F_{\alpha\beta}(q) \varepsilon_{\alpha\beta}^{-1}(q) \\
&= 1 + \frac{\kappa_q}{q}.
\end{aligned} \tag{15}$$

The effective masses used for the calculation of the inverse screening length κ_q are given in Table 1.

Table 1: Effective electron and hole masses in units of m_0 at the relevant symmetry points \mathbf{K} , Σ and Γ . The subscripts denote the band index in energetical order.

	$a = 3.16\text{\AA}$	$a = 3.18\text{\AA}$	$a = 3.20\text{\AA}$
K_1	0.60	0.59	0.57
K_2	0.51	0.51	0.49
$K_{3/4}$	0.61	0.59	0.54
Σ_3	0.78	0.64	0.70
Σ_4	0.81	0.69	0.75
$\Gamma_{1/2}$	5.5	4.7	3.5

The Hartree-type Coulomb matrix elements are calculated performing the long-wavelength limit of Eq. (2):

$$V_{q \rightarrow 0}^{\alpha\beta} = \frac{e^2}{2\varepsilon_0 A} \lim_{q \rightarrow 0} \left(\frac{1}{q} - (\gamma^{\alpha\beta} + m^{\alpha\beta}) \right), \tag{16}$$

with $m^{\alpha\beta}$ the slope of the dielectric function for small q . We explicitly extract the slope for each

orbital combination from the *ab initio* data to capture the $q \rightarrow 0$ behavior appropriately, see Table 2 and linear fits in Figure 4. As the divergent part is orbital-independent and for each term a counterpart with opposite sign exists, these terms cancel exactly when Eq. (14) is evaluated. We neglect Hartree terms in the Rabi frequency, as these are sensitive to identical orbital character of valence and conduction band at the same \mathbf{k} point and thus are small in the \mathbf{K} and \mathbf{K}' valleys.

Table 2: Slope of the dielectric function at long wavelength for freestanding, unstrained MoS_2 .

orbitals		m (\AA)
d_{z^2}	d_{z^2}	26.75
d_{z^2}	d_{xy}	29.30
d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	29.30
d_{xy}	d_{xy}	26.82
d_{xy}	$d_{x^2-y^2}$	28.55
$d_{x^2-y^2}$	$d_{x^2-y^2}$	26.82

The SXCH self-energy in combination with the Debye approximation to the plasma dielectric function capture most of the physics responsible for carrier-density dependent energy shifts in optical spectra, as it is underlined by the good agreement between theory and experiment we discuss in the main text. Nevertheless, there may still be visible quantitative corrections due to a more elaborated treatment of carrier correlations. As plasma screening enters both Rabi frequency and band structure renormalizations, corrections to the Debye approximation are likely to maintain the large compensation between gap shift and binding energy reduction. Still, these corrections may change the carrier-density scale at which the \mathbf{K} -valley exciton disappears. On the other hand, the SXCH self-energy affects only the gap shift and may thus be responsible for an overestimation of the exciton redshift by some 10 meV.

Finite-Density Spectra for the Strained Sample

In the strained case $a = 3.20\text{\AA}$, for which the conduction band minimum at Σ is energetically significantly higher than that at \mathbf{K} (see inset of Figure 2 in the main text), the optical spectra are shown in

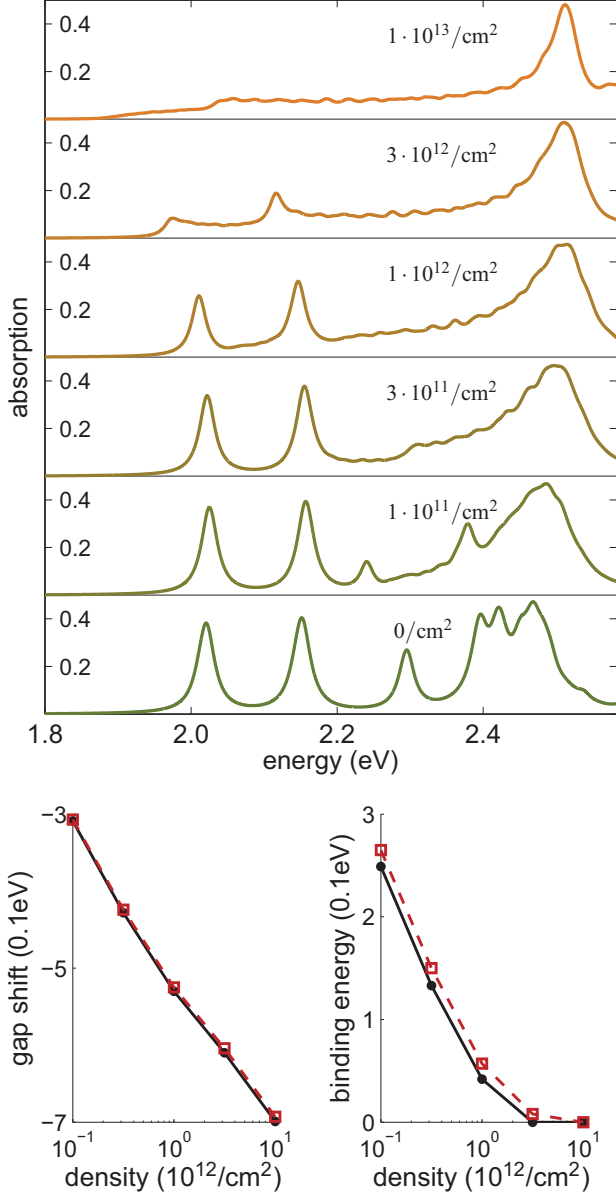


Figure 5: **Top:** Monolayer MoS₂ optical absorption spectra for carrier densities from 0 to $10^{13}/\text{cm}^2$ and 300K. Calculations are shown for the strained structure ($a = 3.20 \text{ \AA}$). **Bottom:** Gap shift and binding energy belonging to the A (solid line) and B (dashed line) exciton transitions for increasing carrier density.

Figure 5. The qualitative density-dependent behavior of the spectrum is the same as in the unstrained case. The positions of A and B transitions exhibit a redshift from 2.02 to 1.98 eV and from 2.15 to 2.12 eV, respectively. Hence, the redshift is smaller in the strained case (40 instead of 70 meV). The reason is that more population is building up

in the conduction band minima at K and K' in this case. This leads to stronger Hartree shifts of K and K' that counteract the band gap shrinkage caused by the SXCH renormalizations.

Two vs. Four Conduction Bands in SBE

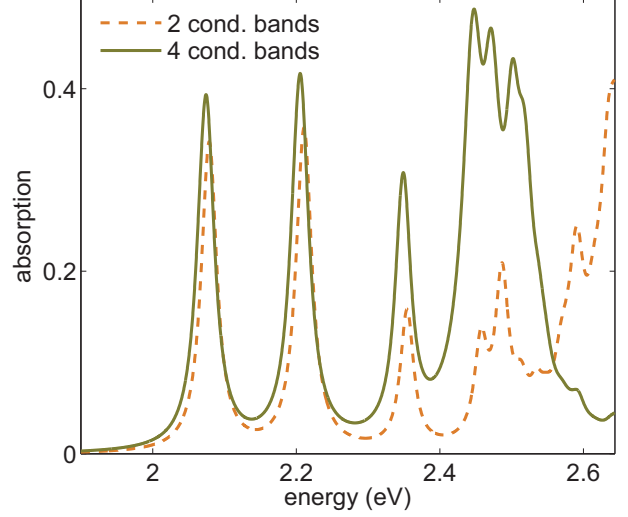


Figure 6: Ground-state absorption spectra for unstrained, freestanding MoS₂ including two and four conduction bands in the solution of the SBE.

To investigate the influence of the third and fourth conduction band on the optical properties of unexcited MoS₂, we compare absorption spectra obtained by solving the SBE (6) using two and four conduction bands. The result is shown in Figure 6. We find that the positions of the K-valley exciton peaks are weakly shifted and their amplitude is increased due to interaction of the microscopic polarizations for different conduction bands in the Rabi frequency (14). Moreover, the C-exciton peak is red-shifted from close to the band edge in the case of two conduction bands to 2.5 eV in the case of four conduction bands. This along with an analysis of the C-peak wave function shows that the higher conduction bands significantly contribute to the C exciton. We conclude that two conduction bands are sufficient to describe the K-valley excitons, but that a full description of the absorption spectrum requires the consideration of at least four conduction bands.

References

- (1) Kresse, G.; Hafner, J. *Physical Review B* **1993**, *47*, 558–561.
- (2) Kresse, G.; Furthmüller, J. *Computational Materials Science* **1996**, *6*, 15–50.
- (3) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Physical Review Letters* **1996**, *77*, 3865–3868.
- (4) Komsa, H.-P.; Krasheninnikov, A. V. *Physical Review B* **2012**, *86*, 241201.
- (5) Mostofi, A. A.; Yates, J. R.; Lee, Y.-S.; Souza, I.; Vanderbilt, D.; Marzari, N. *Computer Physics Communications* **2008**, *178*, 685–699.
- (6) Hüser, F.; Olsen, T.; Thygesen, K. S. *Physical Review B* **2013**, *88*, 245309.
- (7) Qiu, D. Y.; da Jornada, F. H.; Louie, S. G. *Physical Review Letters* **2013**, *111*, 216805.
- (8) Liu, G.-B.; Shan, W.-Y.; Yao, Y.; Yao, W.; Xiao, D. *Physical Review B* **2013**, *88*, 085433.
- (9) *The Juelich FLEUR project*, <http://www.flapw.de/pm/index.php>.
- (10) Friedrich, C.; Blügel, S.; Schindlmayr, A. *Physical Review B* **2010**, *81*, 125102.
- (11) Haug, H.; Koch, S. W. *Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductors*; World Scientific: Singapore; River Edge, NJ, 1993.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Dissertation wurden Arbeiten zum Einfluss von Korrelationseffekten in angeregten Halbleiter-Nanostrukturen auf deren elektronische und optische Eigenschaften vorgestellt, wobei zwei verschiedene Systeme betrachtet wurden, nämlich selbstorganisiert gewachsene InGaAs-Quantenpunkte sowie atomare Monolagen aus MoS₂. Die Ergebnisse, die in den Publikationen I bis III präsentiert werden, sollen an dieser Stelle noch einmal zusammengefasst und durch einen Ausblick auf mögliche daran anknüpfende Arbeiten ergänzt werden.

In Publikation I wurde der Einfluss von Korrelationen zwischen Ladungsträgern in einem einzelnen Quantenpunkt anhand eines Vergleiches der Ladungsträgerdynamik, die durch eine Boltzmann-Gleichung beschrieben wird, mit der voll korrelierten Dynamik einer Von Neumann-Lindblad-Gleichung im Konfigurationsbild untersucht. Hierbei wurde unterschieden zwischen Korrelationen, die durch die exakte Behandlung von Pauli-Blocking generiert werden, und solchen, die durch Coulomb-Wechselwirkung ausschließlich zwischen den Quantenpunkt-Ladungsträgern entstehen. Die Dynamik wurde durch die Kopplung des Quantenpunktes an eine Benetzungsschicht, welche als thermisches Reservoir behandelt wurde, mittels Coulomb-Wechselwirkung getrieben. Von der Vielzahl an verschiedenen Streuprozessen verbleibt im Grenzfall verschwindender Anregungsdichte lediglich die Ausstreuung von Löchern aus dem Quantenpunkt, assistiert durch Relaxation eines Elektrons von der p- in die s-Schale, was nach resonanter Anregung der p-Schale zu einer exponentiellen Zeitabhängigkeit in der voll korrelierten Theorie führt. Diese kann durch die Boltzmann-Gleichung, welcher eine Molekularfeldnäherung der Pauli-Wechselwirkung zugrunde liegt, nicht reproduziert werden. Stattdessen liefert sie ein Potenzgesetz ohne konstante Rate, was eine fundamentale qualitative Abweichung darstellt. Mit zunehmender Anregungsdichte werden zusätzliche Streuprozesse möglich, was zu einer Dissipation der Korrelationen zwischen den Quantenpunkt-Ladungsträgern führt. Die Coulomb-Wechselwirkung ausschließlich zwischen den Quantenpunkt-Ladungsträgern führt zu einer Renormierung der Übergangsenergien der Vielteilchenzustände abhängig von der Anwesenheit zusätzlicher, am jeweiligen Streuprozess unbeteiligter Ladungsträger im Quantenpunkt. Auf diese Art werden die Streuraten modifiziert, was sowohl die Dynamik auf kurzen Zeitskalen als auch die Anzahl der Ladungsträger im Quantenpunkt auf langen Zeitskalen beeinflusst, insbesondere bei niedrigen Anregungsdichten. Bei hohen Anregungsdichten wird der Effekt der Coulomb-Renormierungen durch effiziente Plasmaabschirmung reduziert. Es kann gefolgert werden, dass bei niedrigen Anregungsdichten weder Korrelationen durch Pauli-Blocking noch Korrelationen durch Coulomb-Wechselwirkung der Quantenpunkt-Ladungsträger vernachlässigt werden können, wenn die Ladungsträgerdynamik im Quantenpunkt durch Coulomb-Streuprozesse qualitativ und quantitativ korrekt beschrieben werden soll. Darüber hinaus können die Coulomb-Korrelationen auch nichtthermische stationäre Zustände, etwa im Betrieb eines Einzel-Quantenpunkt-Emitters, beeinflussen. Bei hohen Anregungsdichten ist allerdings eine Beschreibung der Ladungsträgerdynamik durch eine Boltzmann-Gleichung zuverlässig, insbesondere dann, wenn die Anregung der Quantenpunktzustände nicht resonant erfolgt, sondern ausschließlich durch Einfang von Ladungsträgern aus der Benetzungsschicht. Auch die Modellierung eines Einzel-Quantenpunkt-Emitters im Konfigurationsbild, sofern sie aus anderen Gründen notwendig ist, kann im Regime hoher Anregungsdichte signifikant vereinfacht werden, indem Coulomb-Korrelationen durch zusätzliche Ladungsträger im Quantenpunkt vernachlässigt werden. Dies führt insbesondere bei einer größeren Anzahl gebundener Quantenpunktzustände zu einer starken Reduktion der Anzahl von Lindblad-Termen

in der Von-Neumann-Lindblad-Gleichung. Durch Beschränkung auf die dominanten reservoirassistierten Streuprozesse kann die Anzahl weiter verringert werden.

In Publikation II wurde die Ladungsträgerdynamik in InGaAs-Quantenpunkten nach Anregung von Barrierenzuständen unter dem Einfluss von Coulomb- und Elektron-LO-Phonon-Wechselwirkung in einem Theorie-Experiment-Vergleich untersucht. Es wurde eine schnelle Besetzung der Quantenpunktzustände beobachtet, deren charakteristische Zeit bei niedrigen Anregungsdichten stark temperaturabhängig und bei hohen Anregungsdichten temperaturunabhängig ist. In der theoretischen Modellierung wurden Benetzungsschicht-Ladungsträger und LO-Phononen als thermisches Reservoir beschrieben, während die Dynamik des Quantenpunkt-Ensembles sowohl im Einteilchen- als auch im Konfigurationsbild betrachtet und die numerischen Ergebnisse verglichen wurden. Hierzu wurden nichtstörungstheoretische Streuraten verwendet, was einen neuen Ansatz zur Kombination des Konfigurationsbildes mit Quasiteilchen-Renormierungen erforderte. Außer für tiefe Temperaturen und niedrige Anregungsdichten liefern beide Formalismen identische Ergebnisse, was auf eine geringere Relevanz der im Konfigurationsbild zusätzlich enthaltenen Korrelationen als in den Ergebnissen von Publikation I schließen lässt. Dies kann zum einen damit begründet werden, dass in Publikation II zusätzlich die Wechselwirkung mit LO-Phononen berücksichtigt wurde, welche auch bei geringen Anregungsdichten effiziente Ladungsträgerstreuung ermöglichen, zum anderen wurde diese Tendenz noch durch die flachere energetische Struktur der modellierten Quantenpunkte verstärkt. Hierdurch wurden Ladungsträger effizient direkt in den Quantenpunkt-Grundzustand eingestreut, sodass sich relativ wenige Korrelationen innerhalb der Quantenpunkte aufbauen konnten. Dennoch ist der verwendete Ansatz im Konfigurationsbild eine wesentliche Entwicklung, da hiermit sowohl Streuprozesse durch Coulomb- als auch durch Elektron-LO-Phonon-Wechselwirkung in die Von-Neumann-Lindblad-Gleichung eines Einzel-Quantenpunkt-Emitters einbezogen werden können. Auch die Beschreibung resonanter Anregungssituationen, wie sie in Publikation I diskutiert wurden, kann so unter Berücksichtigung von phononassistierten Streuprozessen erfolgen. Die Relevanz der nichtstörungstheoretischen Streuraten unter Berücksichtigung von Polaron-Renormierungen und zusätzlichen spektralen Verbreiterungen durch Coulomb-Wechselwirkung wird daran ersichtlich, dass sie eine gute Übereinstimmung der theoretischen mit den experimentellen Ergebnissen liefern. Störungstheoretische Streuraten können hingegen die experimentell beobachtete Temperatur- und Anregungsdichteabhängigkeit nicht korrekt wiedergeben.

In Publikation III wurden die optischen Eigenschaften von Monolagen-MoS₂ in Anwesenheit angeregter Ladungsträger untersucht. Hierbei wurde eine Bandlückenreduzierung von der Größenordnung der Exziton-Bindungsenergie bereits bei moderaten Anregungsdichten festgestellt, was eine starke Auswirkung auf die optischen Eigenschaften des Materials hat. Die spektrale Position des exzitonischen Grundzustandes erfährt mit zunehmender Anregung eine Rotverschiebung, bevor sowohl A- als auch B-Peak im Absorptionsspektrum bei hohen Anregungsdichten von der Bandkante absorbiert werden, was mit jüngsten experimentellen Ergebnissen übereinstimmt. Beide Peaks werden nur leicht durch angeregte Ladungsträger ausgebleicht und optischer Gewinn kann in Monolagen-MoS₂ unseren Ergebnissen zufolge nur bei sehr hohen Anregungsdichten jenseits der hier betrachteten Skala erreicht werden. Die verwendete Methode zur Berechnung der optischen Eigenschaften ist darauf ausgerichtet, die Materialeigenschaften im Grundzustand auf dem Niveau einer G_0W_0 -Rechnung zu beschreiben und zugleich die komplette erste Brillouin-Zone abzudecken, um angeregte Ladungsträger in den verschiedenen Leitungsbandminima zu berücksichtigen. Hierzu wurden die Halbleiter-Bloch-Gleichungen in SXCH-Näherung für die relevanten Bänder unter Verwendung von ab-initio berechneten Bandstrukturen und abgeschirmten Coulomb-Matrixelementen, für welche analytische Ausdrücke angegeben wurden, gelöst. Die Notwendigkeit, über eine Effektivmassennäherung hinauszugehen, wird daran ersichtlich, dass sich am Σ -Punkt signifikante Besetzungswahrscheinlichkeiten für Ladungsträger aufbauen können, die das anregungsabhängige Verhalten des Materials beeinflussen. Zudem liegt der C-Peak, der das Absorptionsspektrum bei hohen Anregungsdichten dominiert, außerhalb der Physik der K- und K'-Valleys.

Zukünftige Arbeiten

Die in Publikation II vorgestellte Theorie der Ladungsträgerstreuung in Quantenpunkten mittels nichtstörungstheoretischer Streuraten im Konfigurationsbild kann in Zukunft eingesetzt werden, um Einzel-Quantenpunkt-Emitter mit einer realistischen dissipativen Dynamik zu modellieren. Dies liefert eine Beschreibung der Dephasierung in Abhängigkeit von der Temperatur und der Ladungsträgerdichte im

umgebenden Halbleitermaterial sowie von der energetischen Struktur der Quantenpunkte. In diesem Zusammenhang kann außerdem die Wirkung verschiedener Anregungsmechanismen auf das Emissionsverhalten der Emittter untersucht werden. So werden resonante Anregungen etwa der p-Schale eines Quantenpunkt-Emitters, wie wir sie im Prinzip in Publikation I untersucht haben, zu anderen Korrelationen der Ladungsträger führen als der unabhängige Einfang von Elektronen und Löchern nach Anregung des Barrierenmaterials wie in Publikation II. Die Frage, inwiefern sich dies auf die Photonensstatistik des Emitters überträgt, kann systematisch untersucht werden. Hierbei kann gegebenenfalls bei der Berechnung der Streuraten auf eine Berücksichtigung der zusätzlichen, am jeweiligen Streuprozess unbeteiligten Ladungsträger verzichtet werden, um die Anzahl der Lindblad-Terme deutlich zu reduzieren. Eine mögliche Erweiterung der Theorie besteht darin, die Modell-Wellenfunktionen der Quantenpunkte an Wellenfunktionen aus einer Tight-Binding-Rechnung anzupassen, um einen direkten Zusammenhang zwischen den mikroskopisch berechneten dissipativen Eigenschaften und realistischen geometrischen und materiellen Eigenschaften der Quantenpunkte herzustellen [139].

Die Arbeiten über optische Eigenschaften von Monolagen-MoS₂ können direkt fortgesetzt werden, indem analog zum Absorptionsspektrum die Photolumineszenz (PL) des Materials mittels der Halbleiter-Lumineszenz-Gleichungen [140] untersucht wird. Hier ist insbesondere die Intensität der PL in Abhängigkeit von der relativen energetischen Lage der verschiedenen Leitungsbandminima von Interesse, für die in Publikation III bereits drei mögliche Konfigurationen diskutiert wurden. Auch die zeitaufgelöste PL kann betrachtet werden, eventuell unter Berücksichtigung realistischer Anregungssituationen, um den Quantenertrag der PL abzuschätzen. Aufbauend auf den ab-initio berechneten Einteilcheneigenschaften und Coulomb-Matrixelementen des Materials lassen sich systematisch weitere Korrelationen berücksichtigen, etwa durch eine mikroskopische Berechnung der Dephasierung und Ladungsträgerstreuung durch Coulomb-Wechselwirkung, die natürlicherweise in die Halbleiter-Bloch-Gleichungen (2.19) eingehen. Ebenso können optische Nichtlinearitäten betrachtet werden sowie analoge Korrelationsbeiträge durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Durch eine Erweiterung der Bewegungsgleichungen auf Vielteilchenerwartungswerte sind trionische und biexzitonische Beiträge zugänglich, wie sie bereits in der Literatur diskutiert wurden [141–143]. Letztlich kann die in Publikation III präsentierte Methode durch Vergrößerung der atomaren Basis auch auf kompliziertere Materialsysteme angewendet werden, um etwa exzitonische Eigenschaften von Van-der-Waals-Heterostrukturen zu untersuchen, welche besonders interessante und vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten bereitstellen.

Anhang

Kapitel A

Ergänzendes Material

A.1 Stromoperator in Tight-Binding-Darstellung

Wir betrachten zunächst einen allgemeinen Hamiltonoperator quasi-freier Elektronen auf einem Gitter,

$$H = \sum_{\substack{\mathbf{R}\mathbf{R}' \\ \alpha\alpha'}} t_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}^{\alpha\alpha'} c_{\mathbf{R}}^{\alpha\dagger} c_{\mathbf{R}'}^{\alpha'} . \quad (\text{A.1})$$

In diesem Bild kann mittels der sogenannten Peierls-Ersetzung ein elektromagnetisches Vektorpotential angekoppelt werden [144],

$$c_{\mathbf{R}}^{\alpha\dagger} \rightarrow c_{\mathbf{R}}^{\alpha\dagger} \exp\left(\frac{ie}{\hbar c} \int^{\mathbf{R}} d\mathbf{r} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)\right), \quad (\text{A.2})$$

sodass Elektron-Wellenfunktionen beim Hüpfen auf dem Gitter einen Phasenfaktor erhalten. Nehmen wir analog der Dipol-Näherung an, dass das Vektorpotential langsam veränderlich ist und damit die Struktur der Orbitale innerhalb einer Einheitszelle nicht auflöst, so ergibt sich für die Hüpf-Matrixelemente

$$t_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}^{\alpha\alpha'} \rightarrow t_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}^{\alpha\alpha'} \exp\left(\frac{ie}{\hbar c} \mathbf{A}(t) \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')\right). \quad (\text{A.3})$$

Man kann sich durch Betrachtung der Schrödingergleichung mit minimaler Kopplung an das elektromagnetische Potential zusammen mit der Kontinuitätsgleichung davon überzeugen, dass der Stromoperator eine Funktionalableitung des Hamiltonoperators nach dem Vektorpotential ist,

$$j_i = -\frac{1}{c} \frac{\delta H}{\delta A_i}, \quad (\text{A.4})$$

was im Grenzfall eines verschwindenden Vektorpotentials

$$j_i = -\frac{ie}{\hbar} \sum_{\substack{\mathbf{R}\mathbf{R}' \\ \alpha\alpha'}} t_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}^{\alpha\alpha'} (R_i - R'_i) c_{\mathbf{R}}^{\alpha\dagger} c_{\mathbf{R}'}^{\alpha'} \quad (\text{A.5})$$

liefert. Nach Wechsel in die Bloch-Basis und unter Verwendung des Tight-Binding-Hamiltonoperators (4.30) inklusive Spin-Orbit-Wechselwirkung lässt sich schließlich zeigen, dass für den Stromoperator

$$j_i = \frac{e}{\hbar} \sum_{\alpha\alpha'\mathbf{k}} \partial_{k_i} H_{\mathbf{k}}^{\text{TB},\alpha\alpha'} c_{\mathbf{k}}^{\alpha\dagger} c_{\mathbf{k}}^{\alpha'} \quad (\text{A.6})$$

gilt. Damit lauten die Matrixelemente

$$\mathbf{j}_{\mathbf{k}}^{\alpha\alpha'} = \frac{e}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} H^{\text{TB},\alpha\alpha'}(\mathbf{k}). \quad (\text{A.7})$$

A.2 Hartree-Renormierungen in Monolagen-MoS₂

Die in der Bloch-Basis Hartree-artigen Coulomb-Matrixelemente in MoS₂ erfordern die Auswertung der orbitalen Matrixelemente im Grenzfall großer Wellenlängen. Die Selbstenergie lautet gemäß Gleichungen (2.29) und (4.46) (ohne explizite Zeitabhängigkeit)

$$\Sigma_{\mathbf{k}}^{\text{H},\lambda\lambda'} = \sum_{\mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}'}^{\lambda'} \sum_{\alpha\beta} (c_{\alpha}^{\lambda}(\mathbf{k}))^* (c_{\beta}^{\lambda'}(\mathbf{k}'))^* c_{\beta}^{\lambda'}(\mathbf{k}') c_{\alpha}^{\lambda}(\mathbf{k}) \lim_{q \rightarrow 0} V_{\mathbf{q}}^{\alpha\beta\beta\alpha}, \quad (\text{A.8})$$

wobei sich die orbitalen Matrixelemente (siehe Publikation III) im Grenzfall folgendermaßen verhalten:

$$\lim_{q \rightarrow 0} V_{\mathbf{q}}^{\alpha\beta\beta\alpha} = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{e^2}{2\varepsilon_0} \left(\frac{1}{q} - K^{\alpha\beta} \right) \quad \text{mit} \quad K^{\alpha\beta} > 0. \quad (\text{A.9})$$

Der $1/q$ -Beitrag spiegelt die langreichweitige Homogenität des Systems wider, während die Koeffizienten $K^{\alpha\beta}$ Abweichungen durch die spezifische Form der Orbitale beschreiben. Die Hartree-Renormierungen lassen sich somit schreiben als

$$\Sigma_{\mathbf{k}}^{\text{H},\lambda\lambda'} = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{e^2}{2\varepsilon_0 q} n^{\lambda'} - \Delta_{\mathbf{k}}^{\lambda\lambda'} \quad (\text{A.10})$$

mit der Ladungsträgerdichte $n^{\lambda'} = \sum_{\mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}'}^{\lambda'}$ und dem Korrekturterm

$$\Delta_{\mathbf{k}}^{\lambda\lambda'} = \frac{e^2}{2\varepsilon_0} \sum_{\mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}'}^{\lambda'} \sum_{\alpha\beta} |c_{\alpha}^{\lambda}(\mathbf{k})|^2 |c_{\beta}^{\lambda'}(\mathbf{k}')|^2 K^{\alpha\beta}. \quad (\text{A.11})$$

Im Elektron-Loch-Bild ergeben sich dann die Energieverschiebungen

$$\begin{aligned} \Delta_{\mathbf{k}}^e &= \Sigma_{\mathbf{k}}^{\text{H},ee} - \Sigma_{\mathbf{k}}^{\text{H},eh} = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{e^2}{2\varepsilon_0 q} n^e - \Delta_{\mathbf{k}}^{ee} - \frac{e^2}{2\varepsilon_0 q} n^h + \Delta_{\mathbf{k}}^{eh}, \\ \Delta_{\mathbf{k}}^h &= \Sigma_{\mathbf{k}}^{\text{H},hh} - \Sigma_{\mathbf{k}}^{\text{H},he} = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{e^2}{2\varepsilon_0 q} n^h - \Delta_{\mathbf{k}}^{hh} - \frac{e^2}{2\varepsilon_0 q} n^e + \Delta_{\mathbf{k}}^{he}. \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Im Falle gleicher Elektron- und Lochdichten, also bei globaler Ladungsneutralität im System, heben sich die singulären Beiträge gegenseitig weg und es bleiben die Korrekturterme übrig. Die resultierenden Hartree-Verschiebungen an jedem \mathbf{k} -Punkt lassen sich also verstehen durch die unterschiedliche Beimischung der Orbitale in Elektron- und Lochzuständen, was lokalen Ladungsinhomogenitäten in der Einheitszelle des realen Kristalls entspricht. Im Gegensatz hierzu haben wir in Kapitel 3 derartige Ladungsinhomogenitäten in der Benetzungsschicht ausgeschlossen, so dass die Benetzungszustände keine Hartree-Verschiebungen erfahren haben, während sie in Quantenpunkten durchaus auftreten konnten.

A.3 Absorption einer dünnen Schicht

Die frequenzabhängige Absorption der MoS₂-Monolage wird mittels einer semiklassischen Beschreibung von Licht berechnet, das durch eine dünne, von Vakuum umgebene Schicht propagiert. Ausgangspunkt ist die Wellengleichung des elektrischen Feldes [145]

$$\left[\Delta - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{\varepsilon_0} \text{grad div} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t), \quad (\text{A.13})$$

wobei die Polarisation sowohl resonante exzitonische als auch nichtresonante Hintergrundbeiträge enthält, $\mathbf{P} = \mathbf{P}_{\text{Ex}} + \mathbf{P}_B$. Fourier-Transformation bezüglich der lateralen Koordinaten liefert unter der Annahme, dass das elektrische Feld senkrecht zur Schicht propagiert und keine Polarisation in z -Richtung entsteht, eine eindimensionale Wellengleichung, die das laterale elektrische Feld mit der lateralen Polarisation verknüpft,

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] E(z, t) = -\mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} P(z, t). \quad (\text{A.14})$$

Wir vernachlässigen den Einfluss der Hintergrundpolarisation auf die Absorption und verwenden $P(z, t) = P(t)|\xi(z)|^2$ mit der makroskopischen exzitonischen Polarisation $P(t)$, die durch die Halbleiter-Bloch-Gleichungen beschrieben wird, und den Einschluss-Wellenfunktionen $\xi(z)$ der Monolage. Weiterhin drücken wir die Fourier-transformierte Polarisation durch eine lineare Suszeptibilität aus, $P(\omega) = \chi(\omega)E_{\text{eff}}(\omega)$, wobei $E_{\text{eff}}(\omega) = \int dz E(z, \omega)|\xi(z)|^2$ die effektive Feldkomponente ist, die mit der Schicht wechselwirkt. Da die Dicke der Monolage gering ist im Vergleich zur Wellenlänge des einfallenden elektrischen Feldes, können die Einschluss-Wellenfunktionen durch Delta-Funktionen genähert werden, $|\xi(z)|^2 = \delta(z - z_0)$. Somit erfüllt das elektrische Feld die Gleichung

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\omega^2}{c^2} \right] E(z, \omega) = \mu_0 \omega^2 \chi(\omega) \delta(z - z_0) E(z_0, \omega). \quad (\text{A.15})$$

Diese kann mit dem Ansatz $E_L(z) = \exp(i\omega/cz) + r \cdot \exp(-i\omega/cz)$ für das einfallende Feld und $E_R(z) = t \cdot \exp(i\omega/cz)$ für das auslaufende Feld gelöst werden, was die Reflektions- und Transmissionskoeffizienten $R = |r|^2 = |Y|^2/|1 - Y|^2$ bzw. $T = |t|^2 = 1/|1 - Y|^2$ liefert mit $Y = i\omega/(2c\varepsilon_0)\chi(\omega)$. Die Absorption ist dann gegeben durch den Ausdruck $\alpha = 1 - R - T$.

A.4 Plasmaabschirmung in der Bloch-Basis

Wir gehen von der spektralen Kadanoff-Baym-Gleichung des Plasmons in der Einteilchendarstellung (2.45) aus und verwenden die Polarisationfunktion (2.43) in statischer Näherung. Dies ergibt

$$W_{\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4}^r(t) = V_{\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4} + \sum_{\nu_5\nu_6} V_{\nu_1\nu_5\nu_6\nu_4} P_{\nu_5\nu_6}^r(t) W_{\nu_6\nu_2\nu_3\nu_5}^r(t), \quad (\text{A.16})$$

wobei wir aus Gründen der Übersichtlichkeit zu einem gemeinsamen Index $\nu = \{\mathbf{k}, \lambda\}$ zurückkehren. Für Bloch-Zustände gilt stets $V_{\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4} = V_{\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4} \delta_{\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_4, \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_2}$ und man kann folgende Relation beweisen [146]:

$$V_{\nu_1\nu_5\nu_6\nu_4} V_{\nu_6\nu_2\nu_3\nu_5} \delta_{\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_4, \mathbf{k}_6 - \mathbf{k}_5} \delta_{\mathbf{k}_6 - \mathbf{k}_5, \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_2} = V_{\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4} V_{\nu_6\nu_5\nu_6\nu_5} \delta_{\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_4, \mathbf{k}_6 - \mathbf{k}_5} \delta_{\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_4, \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_2}. \quad (\text{A.17})$$

Wir setzen nun die abgeschirmte Wechselwirkung selbst wieder auf der rechten Seite von Gleichung (A.16) ein, wobei wir die Quasiimpulserhaltung nicht explizit anschreiben,

$$\begin{aligned}
W_{\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4}^r(t) &= V_{\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4} + \sum_{\nu_5\nu_6} V_{\nu_1\nu_5\nu_6\nu_4} P_{\nu_5\nu_6}^r(t) \left\{ V_{\nu_6\nu_2\nu_3\nu_5} + \sum_{\nu'_5\nu'_6} V_{\nu_6\nu'_5\nu'_6\nu_5} P_{\nu'_5\nu'_6}^r(t) \times \right. \\
&\quad \left. \left\{ V_{\nu'_6\nu_2\nu_3\nu'_5} + \sum_{\nu''_5\nu''_6} V_{\nu'_6\nu''_5\nu''_6\nu'_5} P_{\nu''_5\nu''_6}^r(t) \left\{ V_{\nu''_6\nu_2\nu_3\nu''_5} + \dots \right\} \right\} \right\}. \tag{A.18}
\end{aligned}$$

Multipliziert man dies aus und wendet in jedem Term von rechts nach links hinreichend oft (n mal im $(n+1)$ -ten Term) die Relation (A.17) an, so lässt sich die unendliche Reihe wieder zusammenfassen zu

$$W_{\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4}^r(t) = V_{\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4} \left(1 + \tilde{P}(t) + (\tilde{P}(t))^2 + (\tilde{P}(t))^3 + \dots \right) = \frac{V_{\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4}}{1 - \tilde{P}(t)} \tag{A.19}$$

mit der modifizierten Polarisationsfunktion $\tilde{P}(t) = \sum_{\nu_5\nu_6} P_{\nu_5\nu_6}^r(t) V_{\nu_6\nu_5\nu_6\nu_5}$. Wir können also eine dielektrische Funktion definieren, die die Plasmaabschirmung beschreibt:

$$\varepsilon_{\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_4}(t) = 1 - \sum_{\nu_5\nu_6} P_{\nu_5\nu_6}^r(t) V_{\nu_6\nu_5\nu_6\nu_5} \delta_{\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_4, \mathbf{k}_6 - \mathbf{k}_5}. \tag{A.20}$$

Abschließend ergibt sich damit für beliebige Matrixelemente zwischen Bloch-Zuständen

$$W_{\mathbf{k}, \mathbf{k}' - \mathbf{q}, \mathbf{k}', \mathbf{k} - \mathbf{q}}^{r, \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4}(t) = V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}' - \mathbf{q}, \mathbf{k}', \mathbf{k} - \mathbf{q}}^{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4} \varepsilon_{\mathbf{q}}^{-1}(t), \quad \varepsilon_{\mathbf{q}}(t) = 1 - \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \frac{f_{\mathbf{k} - \mathbf{q}}^\lambda(t) - f_{\mathbf{k}}^\lambda(t)}{\varepsilon_{\mathbf{k} - \mathbf{q}}^\lambda - \varepsilon_{\mathbf{k}}^\lambda} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{k} - \mathbf{q}}^{\lambda \lambda \lambda \lambda}. \tag{A.21}$$

A.5 Integration auf der reduzierten Brillouin-Zone von Monolagen-MoS₂

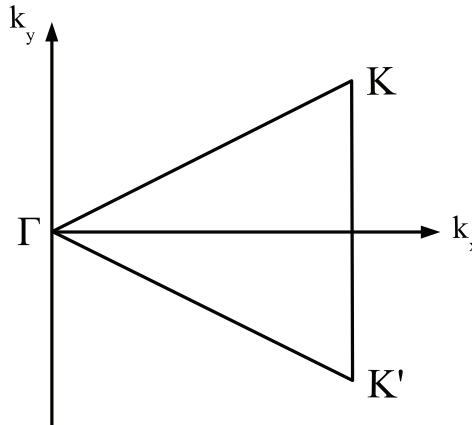


Abbildung E.1: Koordinatensystem, in dem über Funktionen auf der reduzierten Brillouin-Zone integriert wird, vgl. Abbildung 4.2.

Die numerische Integration über Funktionen auf der reduzierten Brillouin-Zone, etwa zur Berechnung der makroskopischen Polarisation (4.57) oder von Selbstenergie-Beiträgen (4.61), wird in kartesischen Koordinaten ausgeführt, wobei wir beide Koordinatenachsen äquidistant rastern. Wir wählen die Achsen so, dass die Symmetrielinie $K-K'$ auf dem Gitter liegt, siehe Abbildung E.1, und integrieren auf den Intervallen $k_x \in [0, K_x]$ und $k_y \in [-K_y, K_y]$. Weiterhin wählen wir die Anzahl der Gitterpunkte N_{k_x} in k_x -Richtung und N_{k_y} in k_y -Richtung so, dass die Symmetrieachsen $\Gamma-K$ und

Γ - K' auf dem Gitter liegen: $N_{k_y} = 2N_{k_x} - 1$. Die Punkte des so definierten zweidimensionalen Integrationsgitters, die in der reduzierten Brillouin-Zone liegen, legen die diskrete Einteilchenbasis fest, in der wir die Halbleiter-Bloch-Gleichungen lösen. Durch den entsprechenden Faktor in Gleichung (4.57) wird jeder Punkt der reduzierten Brillouin-Zone sechsfach gewichtet. Dies ist für Punkte innerhalb der reduzierten Brillouin-Zone korrekt, allgemeine Punkte auf dem Rand kommen hingegen nur dreimal in der vollen Brillouin-Zone vor, die Punkte Γ, K und K' sogar nur jeweils einmal. Dies ist mit entsprechenden Gewichtungsfaktoren für die Symmetriepunkte zu berücksichtigen.

Es soll nun die numerische Berechnung der Selbstenergie-Beiträge und insbesondere die Hebung der Coulomb-Singularität bei $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$ erläutert werden, welche in Matrixelementen ohne Plasmaabschirmung auftritt. Es ist zu beachten, dass bei der Berechnung der Renormierungen über die gesamte Brillouin-Zone zu integrieren ist, weshalb wir von dem entsprechenden Ausdruck aus Gleichung (4.61) ausgehen,

$$\begin{aligned} I_{\mathbf{k}} &= \sum_{\mathbf{k}' \in \text{BZ}_{\text{red}}} \psi_{\mathbf{k}'} \sum_{i=1}^6 V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'_i - \mathbf{G}} = \frac{A}{(2\pi)^2} \int_{\text{BZ}_{\text{red}}} d^2 \mathbf{k}' \psi_{\mathbf{k}'} \sum_{i=1}^6 V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'_i - \mathbf{G}} \\ &= \frac{A}{(2\pi)^2} \sum_{\{k'_x, k'_y\} \in \text{BZ}_{\text{red}}} \Delta_{k'_x} \Delta_{k'_y} \Delta_{\mathbf{k}', \text{symm}} \psi_{k'_x, k'_y} \sum_{i=1}^6 V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'_i - \mathbf{G}}. \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

Im ersten Schritt haben wir im thermodynamischen Limes die Summe über Wellenvektoren in ein Integral überführt, welches im zweiten Schritt gemäß der obigen Ausführungen diskretisiert wurde, sodass $\Delta_{k'_x} = k_{x, \text{max}} / (N_{k_x} - 1)$, $\Delta_{k'_y} = 2k_{y, \text{max}} / (N_{k_y} - 1)$. $\Delta_{\mathbf{k}', \text{symm}}$ bezeichnet die Faktoren zur Reduktion des Gewichtes der Symmetriepunkte. Wir setzen nun die Coulomb-Matrixelemente (4.46) ein, wobei wir alle Anteile außer dem $1/q$ -Faktor zu einer Funktion $g(\mathbf{k}, \mathbf{k}'_i - \mathbf{G})$ zusammenfassen, und zerlegen die Summe in einen Term $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'$ und einen Term $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$. Zudem nehmen wir an, dass alle Funktionen in g auf dem Intervall eines Gitterpunktes praktisch konstant sind,

$$\begin{aligned} I_{\mathbf{k}} &= \sum_{\{k'_x, k'_y\} \in \text{BZ}_{\text{red}}} \Delta_{k'_x} \Delta_{k'_y} \Delta_{\mathbf{k}', \text{symm}} \psi_{k'_x, k'_y} \sum_{i=1}^6 g(\mathbf{k}, \mathbf{k}'_i - \mathbf{G}) \frac{1}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'_i + \mathbf{G}|} \\ &= \sum_{\{k'_x, k'_y\} \in \text{BZ}_{\text{red}}} \Delta_{k'_x} \Delta_{k'_y} \Delta_{\mathbf{k}', \text{symm}} \psi_{k'_x, k'_y} \sum_{\substack{i=1, \\ \mathbf{k} \neq \mathbf{k}'_i - \mathbf{G}}}^6 g(\mathbf{k}, \mathbf{k}'_i - \mathbf{G}) \frac{1}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'_i + \mathbf{G}|} \\ &\quad + \Delta_{\mathbf{k}, \text{symm}} \psi_{k_x, k_y} g(\mathbf{k}, \mathbf{k}) \int_{k_x - \Delta_{k_x}/2}^{k_x + \Delta_{k_x}/2} dk'_x \int_{k_y - \Delta_{k_y}/2}^{k_y + \Delta_{k_y}/2} dk'_y \frac{1}{\sqrt{(k_x - k'_x)^2 + (k_y - k'_y)^2}}. \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

Das k'_y -Integral lässt sich analytisch lösen,

$$\int_{k_y - \Delta_{k_y}/2}^{k_y + \Delta_{k_y}/2} dk'_y \frac{1}{\sqrt{(k_x - k'_x)^2 + (k_y - k'_y)^2}} = \ln \left[\frac{\Delta_{k_y}/2 + \sqrt{(k_x - k'_x)^2 + \Delta_{k_y}^2/4}}{-\Delta_{k_y}/2 + \sqrt{(k_x - k'_x)^2 + \Delta_{k_y}^2/4}} \right]. \quad (\text{A.24})$$

Die Integration über k'_x kann man dann auf einem feinen, angepassten Gitter ausführen, um die verbleibende logarithmische Singularität korrekt zu behandeln. Der gesamte Selbstenergie-Beitrag lässt sich durch die Einführung effektiver Matrixelemente $M_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ auf eine kompakte Form bringen,

$$\begin{aligned} I_{\mathbf{k}} &= \sum_{\mathbf{k}' \in \text{BZ}_{\text{red}}} M_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \psi_{\mathbf{k}'}, \\ M_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} &= \begin{cases} \Delta_{k'_x} \Delta_{k'_y} \Delta_{\mathbf{k}', \text{symm}} \sum_{i=1}^6 g(\mathbf{k}, \mathbf{k}'_i - \mathbf{G}) \frac{1}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'_i + \mathbf{G}|}, & \mathbf{k} \neq \mathbf{k}'_i - \mathbf{G} \\ \Delta_{\mathbf{k}, \text{symm}} g(\mathbf{k}, \mathbf{k}) J, & \text{sonst} \end{cases}, \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

wobei J das Integral über die Singularität bezeichnet. Man kann sich davon überzeugen, dass für $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$ die Funktionen $g(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ einen von \mathbf{k} unabhängigen Wert annehmen, sodass dies, bis auf die Symmetriefaktoren, auch für die diagonalen Matrixelemente in Gleichung (A.25) gilt.

Kapitel B

Publikationsliste

Publikationen in Zeitschriften mit Peer-Review-Verfahren

- I A. Steinhoff, P. Gartner, M. Florian und F. Jahnke,
Treatment of carrier scattering in quantum dots beyond the Boltzmann equation,
Phys. Rev. B, **85**,205144 (2012)
- II A. Steinhoff, H. Kurtze, P. Gartner, M. Florian, D. Reuter, A. D. Wieck, M. Bayer und F. Jahnke,
Combined influence of Coulomb interaction and polarons on the carrier dynamics in InGaAs quantum dots,
Phys. Rev. B, **88**,205309 (2013)
- III A. Steinhoff, M. Rösner, F. Jahnke, T. O. Wehling und C. Gies,
Influence of excited carriers on the optical and electronic properties of MoS₂,
Nano Lett., **14**,3743 (2014)
- IV M. Florian, P. Gartner, A. Steinhoff, C. Gies und F. Jahnke,
Coulomb-assisted cavity feeding in nonresonant optical emission from a quantum dot,
Phys. Rev. B, **89**,161302 (2014)

Publikationen in Konferenzbänden

- A. Steinhoff, P. Gartner und F. Jahnke,
Configuration-picture description of quantum-dot carrier scattering for the interaction with LO phonons,
Journal of Physics: Conf. Series, **427**,012004 (2013)

Kapitel C

Darstellung des Eigenanteils an den Publikationen

An der Abfassung sämtlicher für die vorliegende kumulative Dissertation verwendeten Publikationen waren neben dem Kandidaten selbst weitere Autoren beteiligt. Im Folgenden werden der Eigenanteil des Kandidaten sowie die Beiträge der Koautoren dargestellt.

Publikation I

Der Kandidat hat sämtliche numerische Rechnungen durchgeführt, die zu den in der Publikation gezeigten Ergebnissen führten, wobei zur Optimierung der numerischen Implementierung der Coulomb-Matrixelemente Matthias Florian beigetragen hat. Der Kandidat hat außerdem unter Betreuung durch Paul Gartner und Frank Jahnke ausgehend von der zitierten Literatur die Theorie inklusive der analytischen Ergebnisse und der numerisch zu lösenden Gleichungen ausgearbeitet. Die Interpretation der analytischen und numerischen Ergebnisse erfolgte durch sämtliche Autoren in Zusammenarbeit, ebenso wie die Schriftlegung der Publikation.

Publikation II

Der Kandidat hat wiederum sämtliche numerische Rechnungen durchgeführt, wobei Matthias Florian maßgeblich an der Entwicklung eines adaptiven Algorithmus' zur Lösung der spektralen Kadanoff-Baym-Gleichungen beteiligt war, welcher die Rechnungen stark optimiert hat. Die theoretischen Grundlagen, insbesondere der Ansatz zur Kombination von Konfigurationsbild und Quasiteilchen-Renormierungen, wurde vom Kandidaten zusammen mit Paul Gartner, Matthias Florian und Frank Jahnke ausgearbeitet. Die Proben, an denen die experimentellen Ergebnisse erzielt wurden, wurden von Dirk Reuter und Andreas Wieck bereitgestellt. Die experimentellen Messungen wurden von Hannes Kurtze und Manfred Bayer durchgeführt. Die Interpretation der Ergebnisse erfolgte in Zusammenarbeit durch die Autoren von der Universität Bremen und der Technischen Universität Dortmund, ebenso wie die Schriftlegung der Publikation.

Publikation III

Der Kandidat hat die numerischen Rechnungen zu den optischen Eigenschaften von MoS₂ durchgeführt. Ihnen liegen Ab-initio-Berechnungen der elektronischen Eigenschaften zugrunde, welche von Malte Rösner und Tim Wehling in Abstimmung mit dem Kandidaten durchgeführt wurden. Die Entwicklung der Methode zur Kombination von Ab-initio-Rechnungen und Vielteilchentheorie erfolgte durch sämtliche Autoren in Zusammenarbeit, ebenso wie die Interpretation der Ergebnisse und die Schriftlegung der Publikation.

Literaturverzeichnis

- [1] Kroemer, H. (1963). A proposed class of hetero-junction injection lasers. *Proceedings of the IEEE*, **51**(12), 1782–1783.
- [2] Dingle, R. und Henry, C. (1976). Quantum effects in heterostructure lasers.
- [3] Chow, W. W. und Jahnke, F. (2013). On the physics of semiconductor quantum dots for applications in lasers and quantum optics. *Progress in Quantum Electronics*, **37**(3), 109–184.
- [4] Ekimov, A. und Onushchenko, A. (1981). Quantum size effect in 3-dimensional microscopic semiconductor crystals. *Jetp Letters*, **34**(6), 345–349.
- [5] Reed, M. A., Randall, J. N., Aggarwal, R. J., Matyi, R. J., Moore, T. M., und Wetsel, A. E. (1988). Observation of discrete electronic states in a zero-dimensional semiconductor nanostructure. *Physical Review Letters*, **60**(6), 535–537.
- [6] Kirstaedter, N., Ledentsov, N., Grundmann, M., Bimberg, D., Ustinov, V., Ruvimov, S., Maximov, M., Kopev, P., Alferov, Z., Richter, U., Werner, P., Gosele, U., und Heydenreich, J. (1994). Low-threshold, large T_0 injection-laser emission from (InGa)As quantum dots. *Electronics Letters*, **30**(17), 1416–1417.
- [7] Asada, M., Miyamoto, Y., und Suematsu, Y. (1986). Gain and the threshold of three-dimensional quantum-box lasers. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **22**(9), 1915–1921.
- [8] Arakawa, Y. und Sakaki, H. (1982). Multidimensional quantum well laser and temperature dependence of its threshold current. *Applied Physics Letters*, **40**(11), 939–941.
- [9] Newell, T. C., Bossert, D. J., Stintz, A., Fuchs, B., Malloy, K. J., und Lester, L. F. (1999). Gain and linewidth enhancement factor in InAs quantum-dot laser diodes. *IEEE Photonics Technology Letters*, **11**(12), 1527–1529.
- [10] Kim, S. M., Wang, Y., Kever, M., und Harris, J. S. (2004). High-frequency modulation characteristics of 1.3- μm InGaAs quantum dot lasers. *IEEE Photonics Technology Letters*, **16**(2), 377–379.
- [11] Chow, W. W., Lorke, M., und Jahnke, F. (2011). Will quantum dots replace quantum wells as the active medium of choice in future semiconductor lasers? *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, **17**(5), 1349–1355.
- [12] Malic, E., Bormann, M. J. P., Hoevel, P., Kuntz, M., Bimberg, D., Knorr, A., und Schoell, E. (2007). Coulomb damped relaxation oscillations in semiconductor quantum dot lasers. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, **13**(5), 1242–1248.
- [13] Kim, J. E., Malic, E., Richter, M., Wilms, A., und Knorr, A. (2010). Maxwell-Bloch equation approach for describing the microscopic dynamics of quantum-dot surface-emitting structures. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **46**(7), 1115–1126.
- [14] Majer, N., Lüdge, K., Gomis-Bresco, J., Dommers-Völkel, S., Woggon, U., und Schöll, E. (2011). Impact of carrier-carrier scattering and carrier heating on pulse train dynamics of quantum dot semiconductor optical amplifiers. *Applied Physics Letters*, **99**(13), 131102.

- [15] Gomis-Bresco, J., Dommers, S., Temnov, V. V., Woggon, U., Laemmlin, M., Bimberg, D., Malic, E., Richter, M., Schöll, E., und Knorr, A. (2008). Impact of Coulomb scattering on the ultrafast gain recovery in InGaAs quantum dots. *Physical Review Letters*, **101**(25), 256803.
- [16] Borri, P., Cesari, V., und Langbein, W. (2010). Measurement of the ultrafast gain recovery in InGaAs/GaAs quantum dots: Beyond a mean-field description. *Physical Review B*, **82**(11), 115326.
- [17] Yokoyama, H., Nishi, K., Anan, T., Yamada, H., Brorson, S. D., und Ippen, E. P. (1990). Enhanced spontaneous emission from GaAs quantum wells in monolithic microcavities. *Applied Physics Letters*, **57**(26), 2814–2816.
- [18] Vahala, K. J. (2003). Optical microcavities. *Nature*, **424**(6950), 839–846.
- [19] Lodahl, P., Floris van Driel, A., Nikolaev, I. S., Irman, A., Overgaag, K., Vanmaekelbergh, D., und Vos, W. L. (2004). Controlling the dynamics of spontaneous emission from quantum dots by photonic crystals. *Nature*, **430**(7000), 654–657.
- [20] Nomura, M., Kumagai, N., Iwamoto, S., Ota, Y., und Arakawa, Y. (2009). Photonic crystal nanocavity laser with a single quantum dot gain. *Optics Express*, **17**(18), 15975.
- [21] Nomura, M., Kumagai, N., Iwamoto, S., Ota, Y., und Arakawa, Y. (2010). Laser oscillation in a strongly coupled single-quantum-dot–nanocavity system. *Nature Physics*, **6**(4), 279–283.
- [22] Ritter, S., Gartner, P., Gies, C., und Jahnke, F. (2010). Emission properties and photon statistics of a single quantum dot laser. *Optics Express*, **18**(10), 9909.
- [23] Gies, C., Florian, M., Gartner, P., und Jahnke, F. (2011). The single quantum dot-laser: lasing and strong coupling in the high-excitation regime. *Optics Express*, **19**(15), 14370.
- [24] Reithmaier, J. P., Sek, G., Löffler, A., Hofmann, C., Kuhn, S., Reitzenstein, S., Keldysh, L. V., Kulakovskii, V. D., Reinecke, T. L., und Forchel, A. (2004). Strong coupling in a single quantum dot–semiconductor microcavity system. *Nature*, **432**(7014), 197–200.
- [25] Michler, P., Imamoglu, A., Mason, M. D., Carson, P. J., Strouse, G. F., und Buratto, S. K. (2000). Quantum correlation among photons from a single quantum dot at room temperature. *Nature*, **406**(6799), 968–970.
- [26] Pelton, M., Santori, C., Vučković, J., Zhang, B., Solomon, G. S., Plant, J., und Yamamoto, Y. (2002). Efficient source of single photons: A single quantum dot in a micropost microcavity. *Physical Review Letters*, **89**(23), 233602.
- [27] Mohan, A., Felici, M., Gallo, P., Dwir, B., Rudra, A., Faist, J., und Kapon, E. (2010). Polarization-entangled photons produced with high-symmetry site-controlled quantum dots. *Nature Photonics*, **4**(5), 302–306.
- [28] Salter, C. L., Stevenson, R. M., Farrer, I., Nicoll, C. A., Ritchie, D. A., und Shields, A. J. (2010). An entangled-light-emitting diode. *Nature*, **465**(7298), 594–597.
- [29] Moreau, E., Robert, I., Gérard, J. M., Abram, I., Manin, L., und Thierry-Mieg, V. (2001). Single-mode solid-state single photon source based on isolated quantum dots in pillar microcavities. *Applied Physics Letters*, **79**(18), 2865–2867.
- [30] Solomon, G. S., Pelton, M., und Yamamoto, Y. (2001). Single-mode spontaneous emission from a single quantum dot in a three-dimensional microcavity. *Physical Review Letters*, **86**(17), 3903–3906.
- [31] Heindel, T., Kessler, C. A., Rau, M., Schneider, C., Fürst, M., Hargart, F., Schulz, W.-M., Eichfelder, M., Roßbach, R., Nauerth, S., Lermer, M., Weier, H., Jetter, M., Kamp, M., Reitzenstein, S., Höfling, S., Michler, P., Weinfurter, H., und Forchel, A. (2012). Quantum key distribution using quantum dot single-photon emitting diodes in the red and near infrared spectral range. *New Journal of Physics*, **14**(8), 083001.

- [32] Inoshita, T. und Sakaki, H. (1997). Density of states and phonon-induced relaxation of electrons in semiconductor quantum dots. *Physical Review B*, **56**(8), R4355–R4358.
- [33] Král, K. und Khás, Z. (1998). Electron self-energy in quantum dots. *Physical Review B*, **57**(4), R2061–R2064.
- [34] Seebeck, J., Nielsen, T. R., Gartner, P., und Jahnke, F. (2005). Polarons in semiconductor quantum dots and their role in the quantum kinetics of carrier relaxation. *Physical Review B*, **71**(12), 125327.
- [35] Schuh, K., Gartner, P., und Jahnke, F. (2013). Combined influence of carrier-phonon and Coulomb scattering on the quantum-dot population dynamics. *Physical Review B*, **87**(3), 035301.
- [36] Schäfer, W. und Wegener, M. (2002). *Semiconductor Optics and Transport Phenomena: From Fundamentals to Current Topics*. Springer, Berlin ; New York.
- [37] Wilson, J. und Yoffe, A. (1969). Transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of observed optical, electrical and structural properties. *Advances in Physics*, **18**(73), 193.
- [38] Yoffe, A. (1973). Layer compounds. *Annual Review of Materials Science*, **3**(1), 147–170.
- [39] Yoffe, A. (1993). Low-dimensional systems - quantum-size effects and electronic-properties. *Advances in Physics*, **42**(2), 173–266.
- [40] Christy, R. I. (1980). Sputtered MoS₂ lubricant coating improvements. *Thin Solid Films*, **73**(2), 299–307.
- [41] Wahl, K. J. und Singer, I. L. (1995). Quantification of a lubricant transfer process that enhances the sliding life of a MoS₂ coating. *Tribology Letters*, **1**(1), 59–66.
- [42] Fleischauer, P. D. und Bauer, R. (1988). Chemical and structural effects on the lubrication properties of sputtered MoS₂ films. *Tribology Transactions*, **31**(2), 239–250.
- [43] Park, T. Y., Nam, I.-S., und Kim, Y. G. (1997). Kinetic analysis of mixed alcohol synthesis from syngas over K/MoS₂ catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **36**(12), 5246–5257.
- [44] Valle, M. D., Cruz-Reyes, J., Avalos-Borja, M., und Fuentes, S. (1998). Hydrodesulfurization activity of MoS₂ catalysts modified by chemical exfoliation. *Catalysis Letters*, **54**(1-2), 59–63.
- [45] Tye, C. T. und Smith, K. J. (2006). Catalytic activity of exfoliated MoS₂ in hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation and hydrogenation reactions. *Topics in Catalysis*, **37**(2-4), 129–135.
- [46] Kwon, J.-H., Ahn, H.-J., Jeon, M.-S., Kim, K.-W., Ahn, I.-S., Ahn, J.-H., Wang, G., und Ryu, H.-S. (2010). The electrochemical properties of Li/TEGDME/MoS₂ cells using multi-wall carbon nanotubes as a conducting agent. *Research on Chemical Intermediates*, **36**(6-7), 749–759.
- [47] Zhang, C., Wu, H. B., Guo, Z., und Lou, X. W. D. (2012). Facile synthesis of carbon-coated MoS₂ nanorods with enhanced lithium storage properties. *Electrochemistry Communications*, **20**, 7–10.
- [48] Novoselov, K. S., Fal'ko, V. I., Colombo, L., Gellert, P. R., Schwab, M. G., und Kim, K. (2012). A roadmap for graphene. *Nature*, **490**(7419), 192–200.
- [49] Geim, A. K. (2009). Graphene: Status and prospects. *Science*, **324**(5934), 1530–1534.
- [50] Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., und Geim, A. K. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, **81**(1), 109–162.
- [51] Elias, D. C., Gorbachev, R. V., Mayorov, A. S., Morozov, S. V., Zhukov, A. A., Blake, P., Pomarenko, L. A., Grigorieva, I. V., Novoselov, K. S., Guinea, F., und Geim, A. K. (2011). Dirac cones reshaped by interaction effects in suspended graphene. *Nature Physics*, **7**(9), 701–704.

- [52] Mayorov, A. S., Gorbachev, R. V., Morozov, S. V., Britnell, L., Jalil, R., Ponomarenko, L. A., Blake, P., Novoselov, K. S., Watanabe, K., Taniguchi, T., und Geim, A. K. (2011). Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature. *Nano Letters*, **11**(6), 2396–2399.
- [53] Lin, M.-W., Ling, C., Zhang, Y., Yoon, H. J., Cheng, M. M.-C., Agapito, L. A., Kioussis, N., Widjaja, N., und Zhou, Z. (2011). Room-temperature high on/off ratio in suspended graphene nanoribbon field-effect transistors. *Nanotechnology*, **22**(26), 265201.
- [54] Balog, R., Jørgensen, B., Nilsson, L., Andersen, M., Rienks, E., Bianchi, M., Fanetti, M., Lægsgaard, E., Baraldi, A., Lizzit, S., Sljivancanin, Z., Besenbacher, F., Hammer, B., Pedersen, T. G., Hofmann, P., und Hornekær, L. (2010). Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption. *Nature Materials*, **9**(4), 315–319.
- [55] Zhang, Y., Tang, T.-T., Girit, C., Hao, Z., Martin, M. C., Zettl, A., Crommie, M. F., Shen, Y. R., und Wang, F. (2009). Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene. *Nature*, **459**(7248), 820–823.
- [56] Mak, K. F., Lee, C., Hone, J., Shan, J., und Heinz, T. F. (2010). Atomically thin MoS₂: a new direct-gap semiconductor. *Physical Review Letters*, **105**(13), 136805.
- [57] Radisavljevic, B., Radenovic, A., Brivio, J., Giacometti, V., und Kis, A. (2011). Single-layer MoS₂ transistors. *Nature Nanotechnology*, **6**(3), 147–150.
- [58] Lee, C., Yan, H., Brus, L. E., Heinz, T. F., Hone, J., und Ryu, S. (2010). Anomalous lattice vibrations of single- and few-layer MoS₂. *ACS Nano*, **4**(5), 2695–2700.
- [59] Alem, N., Erni, R., Kisielowski, C., Rossell, M. D., Gannett, W., und Zettl, A. (2009). Atomically thin hexagonal boron nitride probed by ultrahigh-resolution transmission electron microscopy. *Physical Review B*, **80**(15), 155425.
- [60] Bissessur, R., Heising, J., und Hirpo, W. (1996). Toward pillared layered metal sulfides. intercalation of the chalcogenide clusters Co₆Q₈(PR₃)₆ (Q = S, Se, and Te and r = alkyl) into MoS₂. *Chemistry of Materials*, **8**(2), 318–320.
- [61] Joensen, P., Frindt, R. F., und Morrison, S. R. (1986). Single-layer MoS₂. *Materials Research Bulletin*, **21**(4), 457–461.
- [62] Eda, G., Yamaguchi, H., Voiry, D., Fujita, T., Chen, M., und Chhowalla, M. (2011). Photoluminescence from chemically exfoliated MoS₂. *Nano Letters*, **11**(12), 5111–5116.
- [63] Lee, Y.-H., Zhang, X.-Q., Zhang, W., Chang, M.-T., Lin, C.-T., Chang, K.-D., Yu, Y.-C., Wang, J. T.-W., Chang, C.-S., Li, L.-J., und Lin, T.-W. (2012). Synthesis of large-area MoS₂ atomic layers with chemical vapor deposition. *Advanced Materials*, **24**(17), 2320–2325.
- [64] Zhan, Y., Liu, Z., Najmaei, S., Ajayan, P. M., und Lou, J. (2012). Large-area vapor-phase growth and characterization of MoS₂ atomic layers on a SiO₂ substrate. *Small*, **8**(7), 966–971.
- [65] Liu, K.-K., Zhang, W., Lee, Y.-H., Lin, Y.-C., Chang, M.-T., Su, C.-Y., Chang, C.-S., Li, H., Shi, Y., Zhang, H., Lai, C.-S., und Li, L.-J. (2012). Growth of large-area and highly crystalline MoS₂ thin layers on insulating substrates. *Nano Letters*, **12**(3), 1538–1544.
- [66] Ganatra, R. und Zhang, Q. (2014). Few-layer MoS₂: a promising layered semiconductor. *ACS Nano*, **8**(5), 4074–4099.
- [67] Geim, A. K. und Grigorieva, I. V. (2013). Van der Waals heterostructures. *Nature*, **499**(7459), 419–425.
- [68] Britnell, L., Gorbachev, R. V., Jalil, R., Belle, B. D., Schedin, F., Mishchenko, A., Georgiou, T., Katsnelson, M. I., Eaves, L., Morozov, S. V., Peres, N. M. R., Leist, J., Geim, A. K., Novoselov, K. S., und Ponomarenko, L. A. (2012). Field-effect tunneling transistor based on vertical graphene heterostructures. *Science*, **335**(6071), 947–950.

- [69] Bertolazzi, S., Brivio, J., und Kis, A. (2011). Stretching and breaking of ultrathin MoS₂. *ACS Nano*, **5**(12), 9703–9709.
- [70] Pu, J., Yomogida, Y., Liu, K.-K., Li, L.-J., Iwasa, Y., und Takenobu, T. (2012). Highly flexible MoS₂ thin-film transistors with ion gel dielectrics. *Nano Letters*, **12**(8), 4013–4017.
- [71] He, Q., Zeng, Z., Yin, Z., Li, H., Wu, S., Huang, X., und Zhang, H. (2012). Fabrication of flexible MoS₂ thin-film transistor arrays for practical gas-sensing applications. *Small*, **8**(19), 2994–2999.
- [72] Alharbi, F., Bass, J. D., Salhi, A., Alyamani, A., Kim, H.-C., und Miller, R. D. (2011). Abundant non-toxic materials for thin film solar cells: Alternative to conventional materials. *Renewable Energy*, **36**(10), 2753–2758.
- [73] Beal, A. R., Hughes, H. P., und Liang, W. Y. (1975). The reflectivity spectra of some group VA transition metal dichalcogenides. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **8**(24), 4236.
- [74] Chandra, S., Singh, D. P., Srivastava, P. C., und Sahu, S. N. (1984). Electrodeposited semiconducting molybdenum selenide films. II. optical, electrical, electrochemical and photoelectrochemical solar cell studies. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **17**(10), 2125.
- [75] Yin, Z., Li, H., Li, H., Jiang, L., Shi, Y., Sun, Y., Lu, G., Zhang, Q., Chen, X., und Zhang, H. (2012). Single-layer MoS₂ phototransistors. *ACS Nano*, **6**(1), 74–80.
- [76] Peng, X. G., Schlamp, M. C., Kadavanich, A. V., und Alivisatos, A. P. (1997). Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility. *Journal of the American Chemical Society*, **119**(30), 7019–7029.
- [77] Hines, M. A. und Guyot-Sionnest, P. (1996). Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-Capped CdSe nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry*, **100**(2), 468–471.
- [78] Lee, K.-H., Lee, J.-H., Kang, H.-D., Han, C.-Y., Bae, S. M., Lee, Y., Hwang, J. Y., und Yang, H. (2014). Highly fluorescence-stable blue CdZnS/ZnS quantum dots against degradable environmental conditions. *Journal of Alloys and Compounds*, **610**, 511–516.
- [79] Cheiwchanamngij, T. und Lambrecht, W. R. L. (2012). Quasiparticle band structure calculation of monolayer, bilayer, and bulk MoS₂. *Physical Review B*, **85**(20), 205302.
- [80] Ramasubramaniam, A. (2012). Large excitonic effects in monolayers of molybdenum and tungsten dichalcogenides. *Physical Review B*, **86**(11), 115409.
- [81] Qiu, D. Y., da Jornada, F. H., und Louie, S. G. (2013). Optical spectrum of MoS₂: many-body effects and diversity of exciton states. *Physical Review Letters*, **111**(21), 216805.
- [82] Hüser, F., Olsen, T., und Thygesen, K. S. (2013). How dielectric screening in two-dimensional crystals affects the convergence of excited-state calculations: Monolayer MoS₂. *Physical Review B*, **88**(24), 245309.
- [83] Wehling, T. O., Şaşıoğlu, E., Friedrich, C., Lichtenstein, A. I., Katsnelson, M. I., und Blügel, S. (2011). Strength of effective Coulomb interactions in graphene and graphite. *Physical Review Letters*, **106**(23), 236805.
- [84] Fetter, A. L. (1973). Electrodynamics of a layered electron gas. I. single layer. *Annals of Physics*, **81**(2), 367–393.
- [85] Kotov, V. N., Uchoa, B., Pereira, V. M., Guinea, F., und Castro Neto, A. H. (2012). Electron-electron interactions in graphene: Current status and perspectives. *Reviews of Modern Physics*, **84**(3), 1067–1125.
- [86] Kadanoff, L. P. und Baym, G. (1962). *Quantum statistical mechanics: Green's function methods in equilibrium and nonequilibrium problems*. W.A. Benjamin.
- [87] Danielewicz, P. (1984). Quantum theory of nonequilibrium processes, I. *Annals of Physics*, **152**(2), 239–304.

- [88] Korenman, V. (1966). Nonequilibrium quantum statistics; application to the laser. *Annals of Physics*, **39**(1), 72.
- [89] Binder, R. und Koch, S. W. (1995). Nonequilibrium semiconductor dynamics. *Progress in Quantum Electronics*, **19**(4–5), 307–462.
- [90] Henneberger, K. und May, V. (1986). Nonequilibrium green's functions and kinetic equations for highly excited semiconductors: I. General considerations. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, **138**(3), 537–556.
- [91] Henneberger, K., Manzke, G., May, V., und Zimmermann, R. (1986). Nonequilibrium green's functions and kinetic equations for highly excited semiconductors: II. Application to the study of nonlinear optical and transport properties of the many-exciton system. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, **138**(3), 557–572.
- [92] Haug, H. (2007). *Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semiconductors*. Springer, Berlin ; New York, 2. Auflage.
- [93] Kremp, D. (2005). *Quantum Statistics of Nonideal Plasmas*. Springer, Berlin ; New York.
- [94] Banyai, L., Vu, Q. T., Mieck, B., und Haug, H. (1998). Ultrafast quantum kinetics of time-dependent RPA-screened Coulomb scattering. *Physical Review Letters*, **81**(4), 882–885.
- [95] Köhler, H. S. und Binder, R. (1997). The interplay of electron-phonon and electron-electron scattering within the two-time Green's function description. *Contributions to Plasma Physics*, **37**(2-3), 167–172.
- [96] Gartner, P., Seebeck, J., und Jahnke, F. (2006). Relaxation properties of the quantum kinetics of carrier–LO-phonon interaction in quantum wells and quantum dots. *Physical Review B*, **73**(11), 115307.
- [97] Lipavský, P., Špička, V., und Velický, B. (1986). Generalized Kadanoff-Baym ansatz for deriving quantum transport equations. *Physical Review B*, **34**(10), 6933–6942.
- [98] Tso, H. C. und Horing, N. J. M. (1991). Exact functional differential variant of the generalized Kadanoff-Baym ansatz. *Physical Review B*, **44**(4), 1451–1457.
- [99] Špička, V., Velický, B., und Kalvová, A. (2005a). Long and short time quantum dynamics: I. Between Green's functions and transport equations. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **29**(1–2), 154–174.
- [100] Špička, V., Velický, B., und Kalvová, A. (2005b). Long and short time quantum dynamics: II. Kinetic regime. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **29**(1–2), 175–195.
- [101] Špička, V., Velický, B., und Kalvová, A. (2005c). Long and short time quantum dynamics: III. Transients. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **29**(1–2), 196–212.
- [102] Haug, H. und Koch, S. W. (1994). *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors*. World Scientific Pub Co, Singapore, 3. Auflage.
- [103] Czycholl, G. (2008). *Theoretische Festkörperphysik - Von den klassischen Modellen zu modernen Forschungsthemen*. Springer, 3. Auflage.
- [104] Masumoto, Y. und Takagahara, T. (2002). *Semiconductor Quantum Dots: Physics, Spectroscopy and Applications*. Springer Science+Business Media.
- [105] Michler, P. (2003). *Single Quantum Dots: Fundamentals, Applications and New Concepts*. Springer Science+Business Media.
- [106] Seifert, W., Carlsson, N., Miller, M., Pistol, M. E., Samuelson, L., und Wallenberg, L. R. (1996). In-situ growth of quantum dot structures by the Stranski-Krastanow growth mode. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, **33**(4), 423–471.

- [107] Bastard, G. (1988). *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures*. Les Éditions de Physique.
- [108] Zory, P. S. (1993). *Quantum Well Lasers*. Academic Press.
- [109] Wojs, A., Hawrylak, P., Fafard, S., und Jacak, L. (1996). Electronic structure and magneto-optics of self-assembled quantum dots. *Physical Review B*, **54**(8), 5604–5608.
- [110] Nielsen, T. R., Gartner, P., und Jahnke, F. (2004). Many-body theory of carrier capture and relaxation in semiconductor quantum-dot lasers. *Physical Review B*, **69**(23), 235314.
- [111] Schuh, K. (2012). *Vielteilcheneffekte in Halbleiterquantenpunkten: Ladungsträgerdynamik und optische Eigenschaften*. Dissertation, Universität Bremen.
- [112] Mahan, G. D. (2000). *Many-Particle Physics*. Springer Science+Business Media.
- [113] Nielsen, T. R., Gartner, P., Lorke, M., Seebeck, J., und Jahnke, F. (2005). Coulomb scattering in nitride-based self-assembled quantum dot systems. *Physical Review B*, **72**(23), 235311.
- [114] Lorke, M. (2009). *Optical gain and laser properties of semiconductor quantum-dot systems*. Dissertation, Universität Bremen.
- [115] Sauvage, S., Boucaud, P., Lobo, R. P. S. M., Bras, F., Fishman, G., Prazeres, R., Glotin, F., Ortega, J. M., und Gérard, J.-M. (2002). Long polaron lifetime in InAs/GaAs self-assembled quantum dots. *Physical Review Letters*, **88**(17), 177402.
- [116] Carmichael, H. (1999). *Statistical Methods in Quantum Optics 1: Master Equations and Fokker-Planck Equations*. Springer Science+Business Media.
- [117] May, V. und Kühn, O. (2008). *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*. John Wiley & Sons.
- [118] Lindblad, G. (1976). On the generators of quantum dynamical semigroups. *Communications in Mathematical Physics*, **48**(2), 119–130.
- [119] Baer, N., Gartner, P., und Jahnke, F. (2004). Coulomb effects in semiconductor quantum dots. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, **42**(2), 231–237.
- [120] Aulbur, W. G., Jönsson, L., und Wilkins, J. W. (1999). Quasiparticle calculations in solids. In H. Ehrenreich und F. Spaepen, Hrsg., *Solid State Physics*, **54**, 1–218. Academic Press.
- [121] Friedrich, C., Blügel, S., und Schindlmayr, A. (2010). Efficient implementation of the GW approximation within the all-electron FLAPW method. *Physical Review B*, **81**(12), 125102.
- [122] Deslippe, J., Samsonidze, G., Strubbe, D. A., Jain, M., Cohen, M. L., und Louie, S. G. (2012). BerkeleyGW: a massively parallel computer package for the calculation of the quasiparticle and optical properties of materials and nanostructures. *Computer Physics Communications*, **183**(6), 1269–1289.
- [123] Kotliar, G. und Vollhardt, D. (2004). Strongly correlated materials: Insights from dynamical mean-field theory. *Physics Today*, **57**(3), 53–59.
- [124] Duffy, P., Chong, D. P., Casida, M. E., und Salahub, D. R. (1994). Assessment of Kohn-Sham density-functional orbitals as approximate Dyson orbitals for the calculation of electron-momentum-spectroscopy scattering cross sections. *Physical Review A*, **50**(6), 4707–4728.
- [125] Marzari, N., Mostofi, A. A., Yates, J. R., Souza, I., und Vanderbilt, D. (2012). Maximally localized Wannier functions: Theory and applications. *Reviews of Modern Physics*, **84**(4), 1419–1475.
- [126] Mostofi, A. A., Yates, J. R., Lee, Y.-S., Souza, I., Vanderbilt, D., und Marzari, N. (2008). wannier90: A tool for obtaining maximally-localised Wannier functions. *Computer Physics Communications*, **178**(9), 685–699.

- [127] Landau, L. D., Lifschitz, E. M., und Kühnel, A. (1991). *Lehrbuch der theoretischen Physik, Bd.4 Quantenelektrodynamik*. Deutsch (Harri), Berlin.
- [128] Mourad, D. (2010). *Empirische Tight-Binding-Modellierung geordneter und ungeordneter Halbleiterstrukturen*. Dissertation, Universität Bremen.
- [129] Schulz, S., Mourad, D., und Czycholl, G. (2009). Multiband description of the optical properties of zinblend nitride quantum dots. *Physical Review B*, **80**(16), 165405.
- [130] Cornwell, J. F. (1969). *Group theory and electronic energy bands in solids*. North-Holland Pub. Co.
- [131] Schwabl, F. (2007). *Quantenmechanik (QM I) - Eine Einführung*. Springer, 7. Auflage.
- [132] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., und Jorio, A. (2008). *Group Theory - Application to the Physics of Condensed Matter*. Springer.
- [133] Allen, L., Barnett, S. M., und Padgett, M. J. (2003). *Optical Angular Momentum*. CRC Press.
- [134] Cao, T., Wang, G., Han, W., Ye, H., Zhu, C., Shi, J., Niu, Q., Tan, P., Wang, E., Liu, B., und Feng, J. (2012). Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulphide. *Nature Communications*, **3**, 887.
- [135] Zeng, H., Dai, J., Yao, W., Xiao, D., und Cui, X. (2012). Valley polarization in MoS₂ monolayers by optical pumping. *Nature Nanotechnology*, **7**(8), 490–493.
- [136] Mak, K. F., He, K., Shan, J., und Heinz, T. F. (2012). Control of valley polarization in monolayer MoS₂ by optical helicity. *Nature Nanotechnology*, **7**(8), 494–498.
- [137] Lorke, M., Nielsen, T. R., Seebeck, J., Gartner, P., und Jahnke, F. (2006). Influence of carrier-carrier and carrier-phonon correlations on optical absorption and gain in quantum-dot systems. *Physical Review B*, **73**(8), 085324.
- [138] Schuh, K., Seebeck, J., Lorke, M., und Jahnke, F. (2009). Rabi oscillations in semiconductor quantum dots revisited: Influence of LO-phonon collisions. *Applied Physics Letters*, **94**(20), 201108.
- [139] Goldmann, E., Lorke, M., Frauenheim, T., und Jahnke, F. (2014). Negative differential gain in quantum dot systems: Interplay of structural properties and many-body effects. *Applied Physics Letters*, **104**(24), 242108.
- [140] Kira, M. (2011). *Semiconductor Quantum Optics*. Cambridge University Press, Cambridge ; New York.
- [141] Sie, E. J., Lee, Y.-H., Frenzel, A. J., Kong, J., und Gedik, N. (2013). Biexciton formation in monolayer MoS₂ observed by transient absorption spectroscopy. *arXiv:1312.2918 [cond-mat]*.
- [142] Mak, K. F., He, K., Lee, C., Lee, G. H., Hone, J., Heinz, T. F., und Shan, J. (2013). Tightly bound trions in monolayer MoS₂. *Nature Materials*, **12**(3), 207–211.
- [143] Ross, J. S., Wu, S., Yu, H., Ghimire, N. J., Jones, A. M., Aivazian, G., Yan, J., Mandrus, D. G., Xiao, D., Yao, W., und Xu, X. (2013). Electrical control of neutral and charged excitons in a monolayer semiconductor. *Nature Communications*, **4**, 1474.
- [144] Tomczak, J. M. und Biermann, S. (2009). Optical properties of correlated materials: Generalized Peierls approach and its application to VO₂. *Physical Review B*, **80**(8), 085117.
- [145] Jahnke, F. (1996). *A many-body theory for laser emission and excitonic effects in semiconductor microcavities*.
- [146] Verdenhalven, E., Binder, R., Knorr, A., und Malić, E. (2013). Derivation of the screened Bloch equations and application to carbon nanostructures. *Chemical Physics*, **413**, 3–10.

Danksagung

Zuallererst möchte ich mich herzlich bei Prof. Dr. Frank Jahnke für die hervorragende Betreuung während der Promotion und bereits zuvor während des Studiums bedanken. Paul Gartner gilt mein Dank für unzählige fruchtbare Diskussionen über Fragen der theoretischen Physik und auch für eine angenehme, kollegiale Atmosphäre.

Prof. Dr. Tim Wehling danke ich für die bereitwillige Übernahme des zweiten Gutachtens und für die gute und produktive Zusammenarbeit zum Thema MoS_2 , die sich hoffentlich fortsetzen wird.

Ein besonderer Dank gilt meinen Kollegen Christopher Gies, Matthias Florian, Elias Goldmann und Kolja Schuh, die stets für ein angenehmes Arbeitsumfeld sorgten und auch nach Feierabend für den einen oder anderen Spaß zu haben waren.

Stefan Barthel und Michael Lorke danke ich für hilfreiche Diskussionen und Malte Rösner für die enge Zusammenarbeit zum Thema MoS_2 .

Dank geht auch an Manfred Bayer für die Ermöglichung der experimentell-theoretischen Zusammenarbeit zum Thema Ladungsträgerdynamik.

Andreas Beuthner und Klaus Bowe gebührt mein Dank für die technische Unterstützung.

Christopher Gies und Matthias Florian danke ich außerdem für das Korrekturlesen dieser Dissertation.

Zuletzt danke ich meiner Familie, ohne deren Unterstützung all dies nicht möglich gewesen wäre, und ganz besonders Meike, die mir immer zur Seite gestanden hat, wenn die Arbeit überhand nahm.