
Simulation von Wurtzit-Nanostrukturen im Effective Bond-Orbital Modell

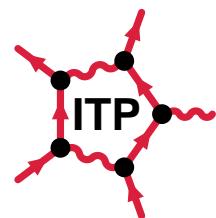
Diplomarbeit

von

Stefan Barthel

Eingereicht am 30.6.2009
im
Fachbereich 01 der Universität Bremen

1. Gutachter: Prof. Dr. Gerd Czycholl
2. Gutachter: Prof. Dr. Frank Jahnke



Inhaltsverzeichnis

Einleitung	vii
Teil A: Theoretische Überlegungen	5
1 Kristalle in Wurtzit-Struktur	5
1.1 Kristallstruktur und reziprokes Gitter	5
1.2 Symmetriepunkte und erste Brillouin-Zone	7
2 Quantenpunkte	9
2.1 Niederdimensionale Strukturen & Wachstumsmodi	9
2.2 Technologische Bedeutung & Realisierung	12
3 Ansätze zur Berechnung elektronischer Eigenschaften	15
3.1 Bloch-Theorem	15
3.2 Pseudopotential-Methode	17
3.3 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Modell und effektiver Massentensor	20
4 Das Effective Bond-Orbital Modell für die Wurtzit-Struktur	23
4.1 Modellansatz für Volumenmaterialien	24
4.2 Zweizentren-Näherung	27
4.3 Spin-Bahn-Wechselwirkung	31
4.4 Kristallfelder	32
4.5 EBOM-Matrix des hexagonalen Bravais-Gitters	33
4.6 Taylorentwicklung der Matrixelemente	36
4.7 Anpassung an $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Hamiltonmatrix	37
4.8 Anpassung an Eigenenergien der ersten Brillouin-Zone	38
5 Modellierung von Wurtzit-Nanostrukturen	41
5.1 Modellansätze für niederdimensionale Strukturen	41
5.1.1 Quantenpunkte	41
5.1.2 Quantendrähte	41
5.1.3 Quantenfilme	42
5.2 Randbedingungen	43

5.3	Spin-Bahn-Wechselwirkung und Kristallfelder	44
5.4	Polarisationseffekte in Wurtzit-Heterostrukturen	44
5.4.1	Verspannungsinduzierte Piezofelder	44
5.4.2	Spontane Polarisation	45
Teil B: Berechnung Elektronischer Eigenschaften		51
6	Materialparameter	51
7	Bandstrukturberechnungen für III-Nitride	53
7.1	$\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Modell	53
7.2	Effective Bond-Orbital Modell	55
7.3	Pseudopotential Rechnungen	58
8	InN/GaN Quantenpunkte	61
8.1	Modellgeometrie	61
8.2	Konvergenzverhalten der C_{6v} -Superzelle	63
8.3	Energetischer Einfluss der Parametrisierungen	65
8.4	Einteilchen-Wahrscheinlichkeitsdichten	66
8.4.1	Quantenpunkt-Zustände	67
8.4.2	Wetting-Layer-Zustände	70
8.5	Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung	72
8.6	Verschiedene Quantenpunktgrößen	74
8.7	Einfluss der spontanen Polarisation	77
9	InN/GaN Quantenfilme	81
9.1	Modellgeometrie	81
9.2	Subbandstrukturen	82
10	Gekoppelte Quantenpunktsysteme	87
10.1	Analogien zum H_2^+ -Molekülion & Modellgeometrie	87
10.2	Variation der Kopplungsstärke	89
10.2.1	Eigenenergien	89
10.2.2	Wahrscheinlichkeitsdichten	90
Zusammenfassung & Ausblick		93
Danksagung		97

Anhang	101
11 Hexagonales Bravais-Gitter	101
11.1 Koordinaten der nächsten Nachbarn	101
11.2 Koordinaten der übernächsten Nachbarn	101
12 Hamiltonoperator des Wurtzit-EBOM	103
12.1 Matrixelemente in Dreizentren-Integralen für das hexagonale Bravais-Gitter	103
12.2 Dreizentren-Integrale in modifizierter Zweizentren-Näherung	105
12.3 Analytische Ausdrücke für die Zweizentren-Integrale	108
13 Unitäre Basistransformation	109
14 Periodische Randbedingungen für allgemeine Symmetrien	111
15 Materialparameter	113
Abbildungsverzeichnis	115
Tabellenverzeichnis	117
Literaturverzeichnis	119

Einleitung

Halbleitertechnologie ist heutzutage ein als selbstverständlich angenommener ständiger Begleiter im Alltag vieler Menschen. Dabei war es ein langer Weg von der ersten Realisierung niederdimensionalen Strukturen im Jahre 1972 durch Esaki und Tsu bis zum heutigen Tage. Dieses Forschungsgebiet kann seitdem ein großes Wachstum verzeichnen, da die Anwendungsmöglichkeiten solcher Halbleiter-Heterostrukturen vielseitig sind. Elektronische und optische Eigenschaften lassen sich fast beliebig anpassen, so dass Quantenfilme, -drähte sowie Quantenpunkte sowohl aktuelle Arbeitsgebiete der Experimentalphysik als auch der theoretischen Physik sind. Solche Strukturen zeichnen sich durch einen Ladungsträgereinschluss auf atomarer Längenskala aus, daher sind zum theoretischen Verständnis der physikalisch vorherrschenden Effekte quantenmechanische Beschreibungen unerlässlich. Andererseits ist auch die experimentelle Realisierung von Leuchtdioden, Quantenpunktlasern, Einzelphotonenemittoren und nicht zuletzt die Herstellung eines elektrisch gepumpten Halbleiterlasers eine Herausforderung für sich, selbst wenn die epitaktischen Methoden immer ausgefeilter werden und die Strukturanalyse aufgrund des technologischen Fortschritts mehr Einsicht in die Formation solcher niederdimensionalen Strukturen gewährt.

Vom theoretischen Standpunkt aus gesehen sind für das grundsätzliche Verständnis die Kenntnis über die elektronischen Eigenschaften essentiell und das verwendete quantenmechanische Modell zur Beschreibung solcher Nanostrukturen muss auch physikalische Effekte wie Verspannungen, interne elektrische Felder, Legierungen und Vielteilcheneffekte sinnvoll beschreiben können, um quantitative Aussagen treffen zu können. Denkt man beispielsweise an GaN/AlN Quantenpunkte in Wurtzit-Struktur, die knapp unterhalb der Bandlücke von GaN im sichtbaren blauen Anteil des Spektrums emittieren, wird man niemals ein solches System korrekt beschreiben können, ohne auf den *Stark-Effekt* zu stoßen. Hier wird klar, wie bedeutend die Modellbildung ist, denn was nützt es den allgemeisten Hamiltonoperator in voller Genauigkeit zu behandeln, wenn am Ende doch nicht klar ist, wodurch ein beobachteter Effekt verursacht wird.

Gängige Ansätze zur Beschreibung von niederdimensionalen Strukturen und Berechnung von elektronischen Eigenschaften sind entweder $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Kontinuumsmodelle oder voll mikroskopische Ansätze, wie etwa das Pseudopotential Modell oder der Tight-Binding Ansatz. In dieser Arbeit soll daher ein Effective Bond-Orbital-Modell, welches zur Klasse der Tight-Binding Ansätze gehört, für die Wurtzit-Struktur entwickelt werden, da vom technologischen Aspekt her das III-Nitride Materialsystem in Wurtzit-Struktur in den letzten Jahren aktuelles Forschungs-

gebiet ist. Die $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -Legierungen lassen über Konzentrationsänderung ein direktes Verändern der Energielücke zu, so dass die Emissionwellenlänge solcher Nanostrukturen im sichtbaren Teil des Spektrums liegt und eingestellt werden kann. Das GaN/AlN Materialsystem wurde schon erwähnt und das noch wenig untersuchte InN/GaN System könnte den infraroten bzw. roten Teil des Spektrum abdecken sofern die epitaktischen Hürden erfolgreich überwunden werden. Ein weiterer Grund für die Entwicklung des Effective Bond-Orbital-Modell (EBOM) ist auch die schon erwähnte theoretische Modellbildung. In der Literatur existiert ein EBOM für die Zinkblende-Struktur, für Wurtzit dagegen (fast) nicht. Daher kann hier einerseits eine Lücke in der vorhandenen Literatur gestopft werden und andererseits wird sich zeigen, inwiefern eine semimikroskopische Beschreibung solcher Strukturen vergleichbare Ergebnisse produziert.

Aus dieser Motivation heraus sollte die Arbeit auch verstanden werden, an erster Stelle steht zunächst die erfolgreiche Modellbildung und an zweiter Stelle die Untersuchung des InN/GaN Materialsystems im Hinblick auf quantitative Aussagen. Natürlich mag einzuwenden sein, dass aufgrund fortwährend steigender Rechnerkapazität stets genauere Modelle zu verwenden sein können, aber auch deren Aussagekraft bleibt beschränkt, da jedem klar sein muss, dass alle theoretischen Berechnungen, seien sie *ab-initio* oder empirisch, nie den Anspruch auf absolute Exaktheit erfüllen können. Beispielsweise wird die Bandlücke von InN immernoch in der Literatur diskutiert, obwohl die gemachten Pseudopotentialrechnungen für dieses System den Anspruch von hoher Genauigkeit an sich selbst stellen.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert: In Teil A werden die Wurtzit-Kristallstruktur, die hier erwähnten theoretischen Modelle, die Realisierung und technologische Bedeutung von Quantenpunkten ausführlich erläutert. Ebenso erfolgt die Entwicklung des EBOM unter Berücksichtigung von relevanten physikalischen Effekten wie Spin-Bahn-Wechselwirkung und Kristallfeldern. Anschließend wird die Erweiterung dieses Modells für die Anwendung auf Halbleiter-Nanostrukturen aufgezeigt, wobei die in Wurtzit-Heterostrukturen auftretende Polarisierung über die Einheitszelle in das Modell mit eingeschlossen wird. Die dazu nötige Lösung der entsprechenden vollen Poisson-Gleichung des Systems wird auf einfache Weise erläutert. Weiterhin zeigt diese Arbeit komplette Ansätze zur Beschreibung von Volumenmaterialen, Quantenfilmen, -drähten und -punkten in Form von Gesamtwellenfunktionen und Matrixeigenwertproblemen. Im zweiten Teil B der Arbeit erfolgt die Diskussion der Ergebnisse und Einordnung in existierende Rechnungen aus der Literatur. Außerdem wird ausführlich eine Übersicht über existierende Parametersätze des InN/GaN Materialsystems gegeben und diskutiert. In den Ergebnissen werden explizit Volumenmaterial Bandstrukturen gezeigt, InN/GaN Quantenpunkte auf gebundene Zustände hin untersucht, sowie der Einfluss unterschiedlicher EBOM Parametrisierungen aufgezeigt. Ebenso wird der Änderung der Ergebnisse unter Verwendung von Spin-Bahn-Wechselwirkung oder Polarisierungseffekten diskutiert. Ergänzend dazu erfolgt die Berechnung von

Subbandstrukturen der im Wetting-Layer gebundenen Zustände über zwei unterschiedliche Ansätze und abschliessend wird ein System von lateral gekoppelten Quantenpunkten als Analogon zum H_2^+ -Molekülion berechnet. Die numerische Umsetzung aller Rechnungen für diese Arbeit wird in Matlab anhand eines parallelisierten selbstgeschriebenen Programmes erfolgen. Außerdem erfolgt die Berechnung auf einem in der Literatur bisher nicht verwendeten numerischen Gitter, welches Vorteile bringt aber auch eine anspruchsvollere programmiertechnische Umsetzung erfordert.

*Lilienthal, den 19.06.2009
Stefan Barthel*

Teil A: Theoretische Überlegungen

1 Kristalle in Wurtzit-Struktur

1.1 Kristallstruktur und reziprokes Gitter

Die konventionelle hexagonale Einheitszelle der Wurtzit-Struktur ist in Abb.(1.1) mit den Achsen \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 gezeigt.

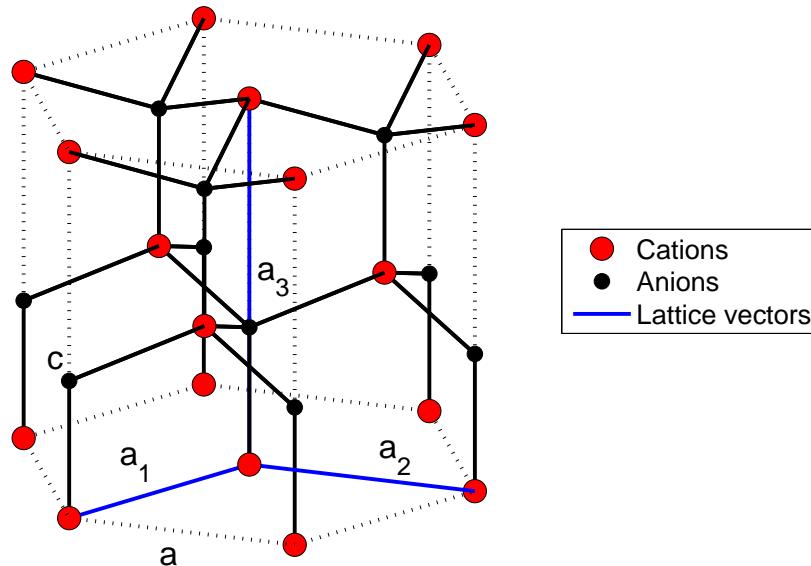


Abbildung 1.1: Konventionelle hexagonale Einheitszelle der Wurtzit-Struktur.

Für die Längen gilt: $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| \neq |\vec{a}_3|$. Die Winkel genügen dabei folgenden Relationen: $\sphericalangle(\vec{a}_1, \vec{a}_2) = 120^\circ$, $\sphericalangle(\vec{a}_2, \vec{a}_3) = \sphericalangle(\vec{a}_3, \vec{a}_1) = 90^\circ$. Die nicht-primitiven Gittervektoren sind in diesem Fall gegeben durch

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{-a}{2}, 0 \right), \vec{a}_2 = (0, a, 0), \vec{a}_3 = (0, 0, c), \quad (1.1)$$

wobei a die Gitterkonstante der Kanten des Hexagons in der Ebene und c die Gitterkonstante in z -Richtung ist. Für das ideale Verhältnis von c/a wird in [23] ein Wert von $\sqrt{8/3} \approx 1.633$ angegeben. In der Einheitszelle der Wurtzit-Struktur befinden sich vier Atome, je zwei Kationen und Anionen. Deren Basisvektoren

lauten in der oben angegebenen Basis $B = (\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$:

$$\vec{R}_1 = (0, 0, 0), \vec{R}_2 = \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} \right), \vec{R}_3 = \left(0, 0, \frac{3}{8} \right), \vec{R}_4 = \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{7}{8} \right). \quad (1.2)$$

Die Kationen befinden sich bei \vec{R}_1 und \vec{R}_2 , die Anionen dagegen bei \vec{R}_3 und \vec{R}_4 . Weiterhin ist jedes Kation tetraedrisch von 4 Anionen umgeben und umgekehrt. Die Wurtzit-Struktur kann also auf zwei unterschiedliche Arten konstruiert werden:

- a) Durch ein hexagonales Bravais-Gitter mit vieratomiger Basis.
- b) Durch eine *hexagonal close-packed* (hcp)-Struktur mit zweiatomiger Basis, welche aus zwei hexagonalen Bravais-Gittern besteht, die um $\vec{t} = \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} \right)$ mit Basis $B = (\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ zueinander verschoben sind.

In Abb.(1.2) ist zum Vergleich die konventionelle Einheitszelle des hexagonalen Bravais-Gitters gezeigt.

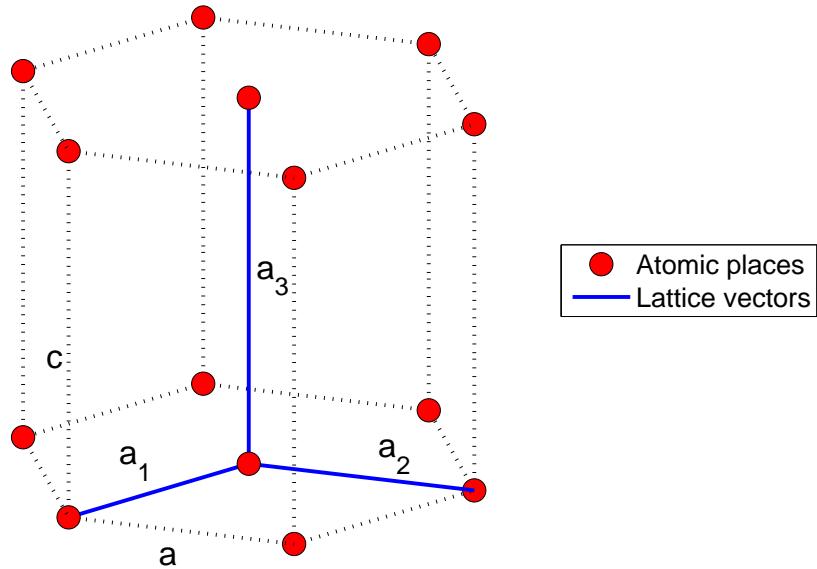


Abbildung 1.2: Konventionelle Einheitszelle des hexagonalen Bravais-Gitters.

1.2 Symmetriepunkte und erste Brillouin-Zone

Durch folgende Zuordnungsvorschrift,

$$\vec{b}_i = \frac{2\pi}{V_{pEZ}} (\vec{a}_j \times \vec{a}_k), \quad i, j, k \text{ zyklisch}, \quad (1.3)$$

mit dem Volumen der primitiven Einheitszelle als Normierung,

$$V_{pEZ} = |\vec{a}_i \cdot (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)|,$$

können den Einheitsvektoren \vec{a}_i des realen (oder direkten) Gitters neue orthogonale Einheitsvektoren \vec{b}_i zugeordnet werden, welche die Orthogonalitätsrelation

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

erfüllen und das sogenannte reziproke Gitter aufspannen. Alle Punkte des reziproken Gitters sind dann durch die Menge der Vektoren

$$\vec{G} = k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 + k_3 \vec{b}_3, \quad k_i \in \mathbb{N},$$

gegeben. Das Skalarprodukt eines beliebigen Gittervektors \vec{R}_n mit einem ebenfalls beliebigen reziprokem Gittervektor \vec{G} ist folglich immer ein ganzzahliges Vielfaches von 2π :

$$\vec{R}_n \cdot \vec{G} = 2\pi \sum_{i=1}^3 n_i k_i \quad n_i, k_i \in \mathbb{N}.$$

Somit sind auch alle Vektoren \vec{G} , die mit allen Gittervektoren \vec{R} nach Bildung des Skalarproduktes ein ganzzahliges Vielfaches von 2π ergeben, reziproke Gittervektoren. Im Falle der Wurtzit-Struktur ergeben sich die \vec{b}_i nach Gl.(1.3) zu:

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{4\pi}{\sqrt{3}a}, 0, 0 \right), \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a}, 0 \right), \vec{b}_3 = \left(0, 0, \frac{2\pi}{c} \right). \quad (1.4)$$

Der durch die \vec{b}_i aufgespannte Vektorraum (reziproker Raum oder k-Raum) ist folglich der Raum der Wellenvektoren oder auch der Fourier-Raum der Gitterpunkte und der bevorzugte Vektorraum in der Kristallstrukturanalyse. Weiterhin finden der reziproke Raum und insbesondere die Brillouin-Zonen, welche im nächsten Abschnitt betrachtet werden sollen, bei der Beschreibung der elektronischen Eigenschaften von Festkörpern Anwendung. Die erste Brillouin-Zone ist die Wigner-Seitz-Zelle (oder auch primitive Einheitszelle) des reziproken Gitters, d.h. das kleinstmögliche Volumen im reziproken Raum, welches durch wiederholtes Anwenden der Translationsoperation gesamten Raum ausfüllt, ganz analog zur Definition der primitiven Einheitszelle im Realraum.

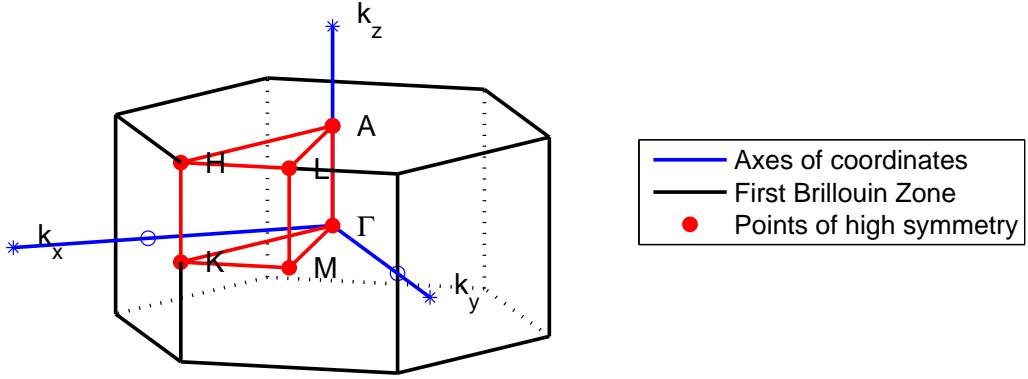


Abbildung 1.3: Erste Brillouin-Zone der Wurtzit-Struktur.

In Abb.(1.3) ist die erste Brillouin-Zone der Wurtzit-Struktur dargestellt, die ebenfalls die hexagonale Symmetrie des zugehörigen Bravais-Gitters aufweist. Zusätzlich sind spezielle Punkte hoher Symmetrie im k -Raum eingezeichnet, welche später bei der Berechnung von Bandstrukturen relevant werden. Daher findet sich in Tab.(1.1) sowohl eine kurze Auflistung ihrer Koordinaten im reziproken Raum, als auch in Entwicklungskoeffizienten nach reziproken Gittervektoren:

Symmetriepunkt	k_x	k_y	k_z	\vec{b}_1	\vec{b}_2	\vec{b}_3
Γ	0	0	0	0	0	0
K	$2\pi/\sqrt{3}a$	$2\pi/3a$	0	$1/3$	$1/3$	0
H	$2\pi/\sqrt{3}a$	$2\pi/3a$	π/c	$1/3$	$1/3$	$1/2$
M	$\pi/\sqrt{3}a$	π/a	0	0	$1/2$	0
L	$\pi/\sqrt{3}a$	π/a	π/c	0	$1/2$	$1/2$
A	0	0	π/c	0	0	$1/2$

Tabelle 1.1: Koordinaten von Punkten hoher Symmetrie in der ersten Brillouin-Zone der Wurtzit-Struktur.

2 Quantenpunkte

2.1 Niederdimensionale Strukturen & Wachstumsmodi

Bei Quantenpunkten findet ein Ladungsträgereinschluß in allen drei räumlichen Dimensionen statt, so dass diese Strukturen als nulldimensionale Nanostrukturen aufzufassen sind. Dabei wird die Kristallstruktur innerhalb des Quantenpunktes durch die entsprechende Kristallstruktur des Volumenmaterials bestimmt, allerdings geht die Periodizität des Systems durch die Quantenpunktobерfläche verloren. Aufgrund des dreidimensionalen Einschlußpotentials treten in der Zustandsdichte einer reinen nulldimensionalen Nanostruktur dann scharfe Linien auf, die den diskreten Energieniveaus der gebundenen Zustände entsprechen. Solche Nanostrukturen können auch in ein Umgebungsmaterial eingebettet bzw. mit einem anderen Material überwachsen werden. In Heterostrukturen werden weiterhin die Bandkanten aller beteiligten Materialen modifiziert, so dass ein Einschlusspotential für Elektronen und Löcher erzeugt wird. In Abb.(2.1) ist das Prinzip dargestellt, wobei E_g^A und E_g^B die Bandlücken des Quantenpunkt- und Umgebungsmaterials sind. Der Valenzbandversatz ΔE_v beschreibt dabei die relative Position der Valenzbandoberkanten und ist streng genommen ein geometrieabhängiger Parameter, wird aber meist als materialspezifischer konstanter Parameter verwendet, siehe z.B. [44] für Details.

Als nächstes soll das Wachstum eines dünnen Films aus Material A auf einem Substrat B erläutert werden, um dann anschliessend das Wachstum von Quantenpunkten zu erläutern. Das epitaktische Wachstum kann nun über drei verschiedene Wachstumsmodi realisiert werden:

1. **Frank-van-der-Merve-Wachstumsmodus (1949)**
2. **Vollmer-Weber-Wachstumsmodus (1926)**
3. **Stranski-Krastanov-Modus (SK) (1938)**

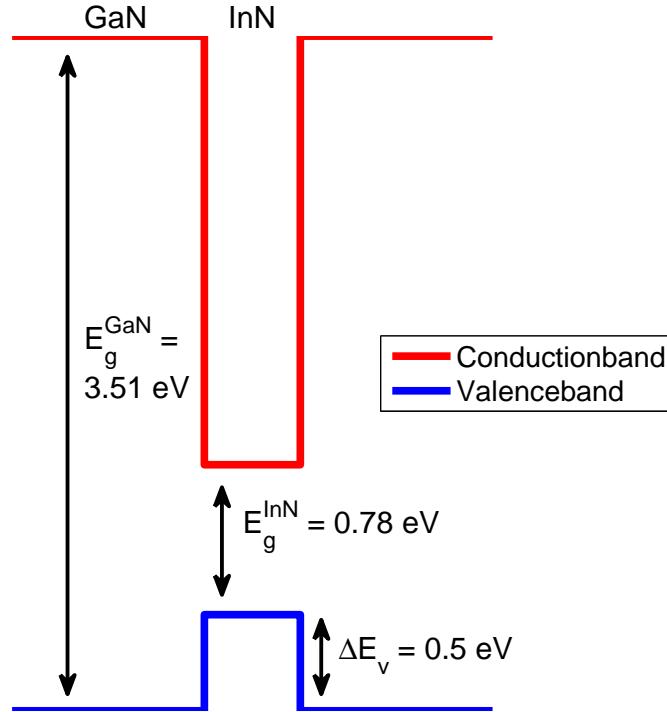


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Bandkanten einer Heterostruktur am Beispiel des InN/GaN Materialsystems.

Im ersten Wachstumsmodus tritt ein zweidimensionales Schicht-für-Schicht-Wachstum auf. D.h. es werden nacheinander vollständige abgeschlossene Monolagen gewachsen. Beim zweiten Modus liegt von Beginn an dreidimensionales Inselwachstum vor. Als Gründe können eine große Gitterfehlanpassung oder schlecht präparierte Oberflächen aufgeführt werden. Energetisch betrachtet ist dann die Summe aus Oberflächenenergie der Schicht und Grenzflächenenergie größer als die Oberflächenenergie des Substrats. Im dritten Wachstumsmodus tritt bei einer geringen Gitterfehlanpassung zunächst Schicht-für-Schicht-Wachstum auf, wobei so viel Verspannungsenergie gespeichert wird, dass es für das Gesamtsystem nach wenigen Monolagen energetisch günstiger ist, auf dieser zweidimensionalen Benetzungsschicht dreidimensionale Inseln auszubilden. Die dünne Benetzungsschicht wird auch als *Wetting-Layer* bezeichnet. Im Idealfall sind dann die dreidimensionalen Inseln so klein, dass ein entsprechender Ladungsträgereinschluss erfolgt ist. Der Gesamtenergiegewinn durch den Abbau von Verspannungen ist höher als die steigende Oberflächenenergie durch die Inselbildung.

Ein weiterer wichtiger Faktor ist die schon erwähnte Gitterfehlanpassung zwischen der epitaktischen Schicht *A* und dem Substrat *B*. Bei geringer Gitterfehlanpassung gibt es mindestens zwei Arten auf die ein dünner Film aus Material *A* auf Material *B* wachsen kann. Einerseits kann das Material *A* direkt auf den Atomen von *B* wachsen und die Gitterkonstante von *B* annehmen. In diesem Fall

ist der Film A verspannt und man spricht von **pseudomorphem** Wachstum. Die andere Möglichkeit ist natürlich, dass das Material A seine Gitterkonstante behält, was bekannterweise zu Ausbildung von Defekten führt, um den Unterschied in den Gitterkonstanten zu auszugleichen.

Der Stranski-Krastanow Wachstumsmodus ist, wie bereits erläutert, geeignet, um Nanostrukturen bzw. Quantenpunkte zu realisieren. Dazu muss die Gitterkonstante der epitaktischen Schicht A größer sein als vom Substrat B . Der Abbau von Verspannungen erfolgt dann durch spontanes Ausbilden von Inseln. Die Formation solcher Quantenpunkte wird auch als *selbstorganisiert* bezeichnet.

2.2 Technologische Bedeutung & Realisierung

Galliumnitrid (GaN) basierte Leuchtdioden und Laser sind sehr effektiv im violetten und blauen Spektralbereich, allerdings führt eine Erhöhung der Emissionswellenlänge durch den Einbau von Indium (In) in der aktiven Zone zum Abfall der Emissions-Effizienz. Daher wird die Realisierung von elektrisch gepumpten grünen Laserdioden erschwert. Der Leistungsverlust liegt an den starken internen elektrischen Feldern in Halbleitern aus in polarer Richtung gewachsenem GaN und dem daraus resultierenden *Stark-Effekt*, der die Elektronen und Löcher räumlich stärker trennt. Ein anderer Grund ist die spinodale und binodale Entmischung [15] in InGaN-Legierungen, was zu starken Inhomogenitäten in diesen Materialien führt. Das Wachstum von Quantenpunkten ist eine Möglichkeit diese Hürden zu umgehen, da wegen ihrer Größe und quasi Nulldimensionalität die Separation von Ladungsträgern signifikant reduziert wird. Zusätzlich bieten Quantenpunkte weitere Vorteile gegenüber aktiven Zonen in Lasern, wie etwa niedrige Schwellströme und einen kleinen Temperatursprung. Quantenpunkte wären ebenso für die Realisierung von elektrisch getriebenen Einzelphotonenemittern interessant.

Bisher wurden drei verschiedene Gruppen von Nitrid-Quantenpunkten realisiert, die nach der Emission im jeweiligen Spektralbereich klassifiziert werden können: $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$, $\text{GaN}/\text{Al}(\text{Ga})\text{N}$ und InN/GaN . Wird zunächst die Rotverschiebung des *Stark-Effektes* in der Betrachtung vernachlässigt, liegt die Emissionsenergie der Quantenpunkte über der Bandlücke des Quantenpunktmaterials aufgrund des Ladungsträgereinschlusses und verspannungsinduzierten Bandverbiegungen. Daher emittieren GaN/AlN Quantenpunkte im ultravioletten Spektralbereich, InGaN/GaN können für den sichtbaren Teil des Spektrums verwendet werden und InN/GaN sind vielversprechende Kandidaten, den Spektralbereich in den infraroten Bereich zu erweitern. Diese Betrachtung stimmt allerdings nicht mehr, wenn man die Rotverschiebung der Übergangsenergien in diesen Strukturen mitberücksichtigt, die durch die spontane und verspannungsinduzierte Polarisierung erzeugt wird. Für GaN/AlN Quantenpunkte wurde bereits über die Emission von Licht im sichtbaren Bereich unterhalb der Bandlücke von GaN berichtet [46], allerdings ist die technologische Nutzung schwer. Eine lange Emissionswellenlänge kann nur in Geräten mit sehr geringen Injektionsdichten genutzt werden wie beispielsweise in Einzelphotonenemittern. Bei höheren Anregungsdichten, wie etwa in Leuchtdioden oder Laserdioden, werden die internen elektrischen Felder durch die injizierten Ladungsträger aufgehoben und die Emissionswellenlänge verschiebt sich zurück zu höheren Energien. Bei niedrigen Anregungsdichten würden dann allerdings quantenpunktbaserte Anwendungen unter niedrigen Rekombinationsraten leiden, da die induzierten elektrischen Felder zu langen exzitonischen Lebensdauern führen, was diese praktisch wieder unbenutzbar macht. Ein Ausweg aus diesem Dilemma könnte das Wachstum solcher Strukturen in nichtpolarer Richtung sein, um die Auswirkungen der Rotverschiebung zu reduzieren.

Bisher ist auch das Wachstum von InN auf GaN nicht sehr gut verstanden. Ei-

ner der Gründe sind die unterschiedlichen Wachstumsbedingungen für InN und GaN: InN ist nur stabil bis zu Temperaturen von 530 °C und wird von NH₃ ab Temperaturen von 500 °C angeätzt. Hochwertiges GaN wird dagegen bei Temperaturen über 700 °C gewachsen. Aus diesen Gründen haben bisher nur wenige Gruppen überhaupt von InN-Wachstum auf GaN berichtet, z.B. [5], [20], [43], [35]. Allerdings waren keine der Strukturen klein genug, um Einschlusseffekte der Ladungsträger zu beobachten. Auch einer Berliner Gruppe [30] ist es gelungen, das Wachstum von InN Quantenpunkten auf GaN in *c*-Richtung bei metallorganischer Gasphasenepitaxie zu realisieren und berichten über InN-Strukturen mit Dichten von 10^{11} cm^{-2} und Quantenpunkthöhen von 2 nm und Durchmessern von 15 nm. In Abb.(2.2) sind einige AFM-Aufnahmen dieser Strukturen zu sehen.

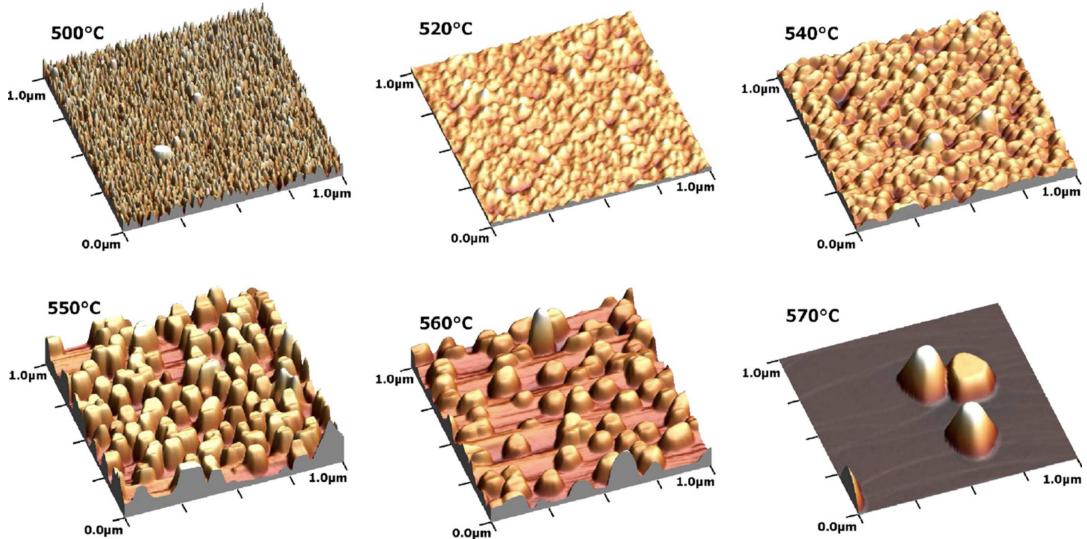


Abbildung 2.2: AFM Aufnahmen der InN/GaN Quantenpunkte aus [30].

Die Form von Quantenpunkten in der Wurtzit-Kristallstruktur ist meist durch abgeschnittene hexagonale Pyramiden gegeben, wie es auch GaN/AlN Quantenpunkte aus [46] zeigen. In Abb.(2.3) sind diese zum Vergleich in einer HRTEM Aufnahme gezeigt. Allerdings führt das Überwachsen (*capping*) von Quantenpunkten im InGaN-Materialsystem zur kompletten Dissoziation oder Formveränderung der Nanostruktur [33]. Somit sind konkrete Aussagen über Abmessungen und Form von überwachsenen InN/GaN Quantenpunkten schwer.

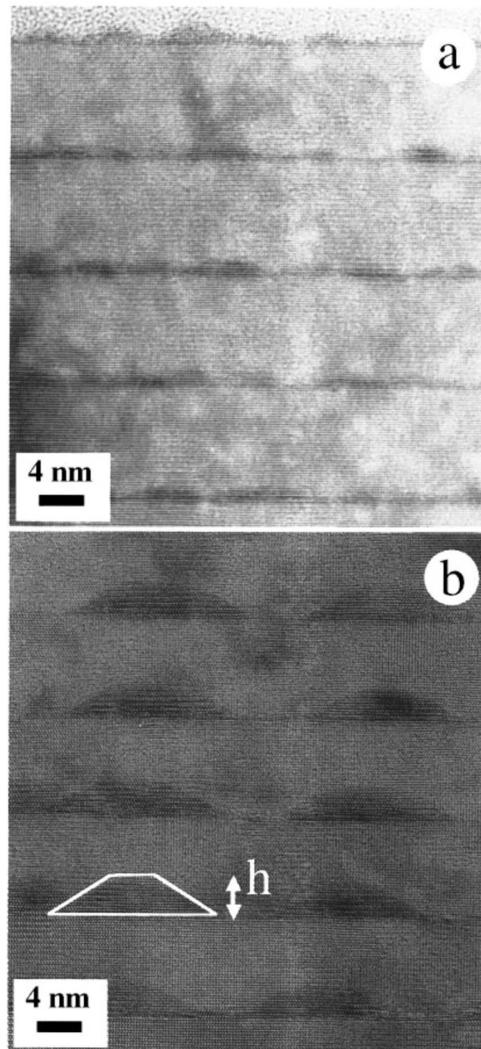


Abbildung 2.3: GaN/AlN Quantenpunkte aus [46].

3 Ansätze zur Berechnung elektronischer Eigenschaften

3.1 Bloch-Theorem

Betrachtet man ein einzelnes Elektron im periodischen Potential, sind die Eigenfunktionen $\psi_n(\vec{r})$ der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung zu bestimmen:

$$\hat{H}\psi_n(\vec{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right)\psi_n(\vec{r}) = \epsilon_n\psi_n(\vec{r}). \quad (3.1)$$

Das Potential $V(\vec{r})$ ist dabei translationsinvariant bezüglich der Gittervektoren \vec{R} :

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}). \quad (3.2)$$

Die die Translationen erzeugenden Operatoren $\hat{T}_{\vec{R}}$ sind für beliebige Funktionen $f(\vec{r})$ durch

$$\hat{T}_{\vec{R}}f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R}) \quad (3.3)$$

definiert und vertauschen folglich mit dem Hamiltonoperator \hat{H} :

$$[\hat{T}_{\vec{R}}, \hat{H}] = 0. \quad (3.4)$$

Die Eigenwerte $c(\vec{R})$ von $\hat{T}_{\vec{R}}$ zu den gemeinsamen Eigenfunktionen $\psi_n(\vec{r})$ sind gegeben durch:

$$c(\vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{R}}. \quad (3.5)$$

Folglich erfüllen die Eigenfunktionen des gitterperiodischen Hamiltonoperators die Relation:

$$\psi_n(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{R}}\psi_n(\vec{r}). \quad (3.6)$$

Die Eigenfunktionen können sich also von Einheitszelle zu Einheitszelle durch einen Phasenfaktor unterscheiden, so dass diese nicht unbedingt gitterperiodisch sind, wobei die Elektronendichte $|\psi_n(\vec{r})|^2$ wiederum gitterperiodisch wird. Weiterhin werden periodische Randbedingungen vorausgesetzt, damit die Endlichkeit des Systems berücksichtigt werden kann und die volle Translationsinvarianz erhalten bleibt. Durch die Endlichkeit werden die \vec{k} -Werte, welche auf die erste Brillouinzone beschränkt werden können, diskret.

Nun kann zu einer gemeinsamen Eigenfunktion von Hamilton- und Translationsoperator mit Eigenwert $e^{i\vec{k}\vec{R}}$ eine Funktion

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\vec{r}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3.7)$$

definiert werden, die dann ebenso gitterperiodisch ist. Somit lassen sich die normierten Eigenfunktionen eines Einteilchen-Hamiltonoperators mit gitterperiodischen Potential darstellen als, wobei V das Kristallvolumen bezeichnet:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \langle \vec{r} | n\vec{k} \rangle. \quad (3.8)$$

Die gitterperiodischen Faktoren $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ werden Bloch-Faktoren genannt und die Gl.(3.8) das Bloch-Theorem.

Letztendlich sind die Eigenfunktionen eines gitterperiodischen Hamiltonoperators für ein einzelnes Teilchen gegeben durch eine einhüllende ebene Welle, die durch den gitterperiodischen Bloch-Faktor moduliert wird. Somit können über den gesamten Kristall ausgedehnte Eigenzustände auf die erste Brillouin-Zone zurückgeführt werden.

3.2 Pseudopotential-Methode

Zu den fortgeschrittenen Techniken zur Berechnung von elektronischen Eigenchaften (z.B. Bandstrukturen) gehört die Pseudopotential Methode. Zum Verständnis dieser Methode muss man sich zuerst einmal das Konzept der Pseudopotentiale verständlich machen. Anhand der elektronischen Konfiguration von Atomen, die den zu betrachtenden Kristall formen, können die Elektronen in Kern-Elektronen und Valenz-Elektronen unterteilt werden. Die Elektronen der nur teilweise gefüllten Valenzschale sind bekannterweise für das Zustandekommen der Bindungen zu benachbarten Atomen verantwortlich. Bei beispielsweise tetraedrischer Anordnung im Kristall kann ein Elektron aus der äußersten *s*-Schale in die höhere *p*-Schale angeregt werden, so dass sich die bekannten *sp*³-Hybridorbitale ausbilden, wie sie z.B. für Kohlenstoff typisch und die für die tetraedrische Struktur in vielen organischen Molekülen verantwortlich sind. Diese Elektronen aus den äußersten Schalen können aufgrund der Abschirmung der vollen Kernladung durch die niedrigeren aufgefüllten Schalen als nahezu freie Elektronen betrachtet werden.

In der Kernregion müssen dann die elektronischen Valenz-Wellenfunktionen orthogonal zu den Kern-Wellenfunktionen sein, so dass der Überlapp gering oder null ist. Eine Lösung der Schrödinger-Gleichung ist dann wegen der dort vorherrschenden räumlichen Oszillationen der echten Wellenfunktion schwierig. Eine Möglichkeit besteht nun darin, die Wellenfunktion in einen einhüllenden Anteil, die sogenannte *Pseudo-Wellenfunktion* und in einen oszillierenden Anteil zu zerlegen. Die kinetische Energie des letzteren Anteils erzeugt eine effektive repulsives Potential für die Valenzelektronen nahe am Kern. Somit kann das starke echte Potential durch ein schwächeres effektives oder *Pseudopotential* approximiert werden. In Abb.(3.1) ist eine schematische Darstellung des atomaren Pseudopotentials von Silizium (Si) gezeigt. Die durchgezogene Linie ist ein *weiches* Pseudopotential, die gestrichelte Linie ein *hartes* Pseudopotential des Kerns.

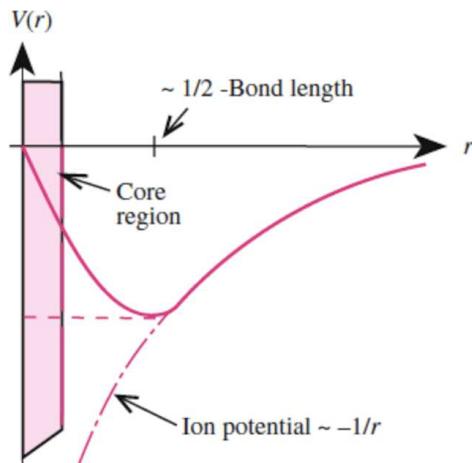


Abbildung 3.1: Atomares Pseudopotential von Si aus [49].

3 Ansätze zur Berechnung elektronischer Eigenschaften

Weil der einhüllende Anteil der Wellenfunktion von den Valenzelektronen in der Kernregion wenig ins Gewicht fällt, ist dieser recht unempfindlich gegenüber dem Pseudopotential am Kern und für große Abstände r nähert sich das Pseudopotential dem echten, nicht abgeschirmten Potential an. Eine mathematische Begründung des Pseudopotential Ansatzes wird in [12] gegeben und im Rahmen der Pseudopotentialnäherung werden die Valenz- und Leitungsbänder korrekt reproduziert während gleichzeitig die störenden und irrelevanten Kern-Zustände eliminiert werden. Im Pseudopotential Modell wird die Einteilchen Schrödinger-Gleichung durch die Pseudo-Wellengleichung ersetzt,

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}_i) \right) \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}_i) = E_{\vec{k}} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}_i), \quad (3.9)$$

mit Ψ als Pseudo-Wellenfunktion. Dies Gleichung ist eine gute Näherung für die echte Wellenfunktion ausserhalb des Kerns und kann daher für die Berechnung von physikalischen Eigenschaften von Halbleitern, die von den Valenz- und Leitungselektronen abhängen, benutzt werden. Weil die Pseudopotentiale schwache Störungen der freien Elektronen Bandstruktur sind, ist ein guter Diagonalsieungsansatz für Gl.(3.9) die Entwicklung von Ψ nach ebenen Wellen:

$$\Psi_{\vec{k}} = \sum_{\vec{g}} a_{\vec{g}} |\vec{k} + \vec{g}\rangle. \quad (3.10)$$

Hier sind die \vec{g} reziproke Gittervektoren und $|\vec{k}\rangle$ steht für eine ebene Welle mit Wellenvektor \vec{k} . Die Entwicklungskoeffizienten $a_{\vec{g}}$ und die Eigenenergien $E_{\vec{k}}$ sind dann durch die Lösung von folgender Säkulargleichung bestimmt:

$$\det \left| \left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E_{\vec{k}} \right] \delta_{\vec{k}, \vec{k} + \vec{g}} + \langle \vec{k} | V(\vec{r}) | \vec{k} + \vec{g} \rangle \right| = 0. \quad (3.11)$$

Die Matrixelemente des Pseudopotentials sind gegeben durch:

$$\langle \vec{k} | V(\vec{r}) | \vec{k} + \vec{g} \rangle = \left[\frac{1}{N} \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{g}\vec{R}} \right] \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V(\vec{r}) e^{-i\vec{g}\vec{r}} d\vec{r}. \quad (3.12)$$

Das Volumen der primitiven Einheitszelle wird mit Ω bezeichnet und die \vec{R} sind die Gittervektoren. Aufgrund der Summation über alle Gittervektoren ist das Matrixelement nur ungleich null für den Fall, dass \vec{g} ein reziproker Gittervektor ist. Somit werden diese indirekt über die Fourier-Transformation des Pseudopotentials definiert. Liegt ein Atoms pro Einheitszelle vor, werden diese Fourier-Komponenten *Pseudopotential-Formfaktoren* genannt. S dagegen mehrere Atome in der Einheitszelle vorhanden, wird für jedes Atom ein Formfaktor und ein Strukturfaktor definiert, der nur von der Position und vom Typ des Atoms abhängt.

Gl.(3.12) zeigt, dass das Pseudopotential die freien Elektronenzustände zu unterschiedlichen \vec{k} mischt. Falls diese Zustände entartet sind, kann diese Entartung durch das Pseudopotential aufgehoben werden, unter der Voraussetzung, dass der entsprechende Formfaktor ungleich von null ist. Die Ausbildung von Bandlücken in der freien Elektronen-Bandstruktur durch die Formfaktoren kann durch Bragg-Reflektion der ebenen Elektronen Wellenfunktionen am Kristallpotential mit Bildung von stehenden Wellen verstanden werden.

Es existieren nun zwei Ansätze zur Berechnung der Pseudopotential-Formfaktoren:

- **Empirische Pseudopotential-Methode (EPM):** Da die relevante Anzahl von Pseudopotential-Formfaktoren gering ist, werden diese an experimentelle Daten angepasst. Nachteil dieser Variante ist mitunter der notwendige experimentelle Datensatz zum jeweiligen Problem.
- **Selbstkonsistente oder ab-initio Pseudopotential Methode:** Bei dieser Variante werden die Formfaktoren von Grund auf numerisch ohne jede Art von experimentellen Daten berechnet. Als Ausgangspunkt werden atomare Pseudopotentiale und ein Modell für die Kristallstruktur verwendet. Vielteilchen-Effekte werden mitberücksichtigt und in der Regel mit Näherungen wie der **Dichte-Funktional-Theorie (DFT)** [25] berechnet, für deren Entwicklung zur Berechnung von elektronischen Strukturen es 1998 den Nobelpreis für Chemie gab. In dieser Näherung werden gute Ergebnisse für die Grundzustände erzielt, Bandlücken allerdings oftmals mit bis zu 1 eV unterschätzt. Die Nachteile der LDA können vom Quasiteilchen-Ansatz [22] verbessert werden.

Der Pseudopotential-Ansatz ist ebenfalls in einer frühen Arbeit [9] für Diamant- und Zinkblende-Strukturen erläutert. In der aktuellen Literatur werden Pseudopotential-Rechnungen oft aufgrund ihrer Genauigkeit als Referenz verwendet, um Parameter des $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Modells (effektive Massen, Luttinger- bzw. Valenzbandparameter) daran anzupassen. Dazu wird einerseits der EPM Ansatz verwendet [19], [14] oder [48] bzw. die DFT-LDA Methode, wie in [41], [42]. Andererseits finden sich auch Arbeiten, die über die hier vorgestellten Ansätze & Näherungen der DFT hinausgehen [34]. Ebenso werden Pseudopotential-Modelle zur Simulation von Zinkblende-Nanostrukturen eingesetzt [3] oder beispielsweise [45].

3.3 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Modell und effektiver Massentensor

Im $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Modell kann die Bandstruktur über die ganze Brillouin-Zone hinweg von den Bandlücken am Γ -Punkt und den optischen Matrixelementen extrapoliert werden. Weiterhin können mit diesem Modell analytische Ausdrücke für die Band-Dispersion und die effektiven Massen um Punkte hoher Symmetrie erhalten werden.

Ausgehend von der Einteilchen-Schrödinger-Gleichung Gl.(3.1) kann unter Verwendung der Bloch-Wellenfunktionen Gl.(3.8) eine Gleichung für die Bloch Faktoren $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ hergeleitet werden:

$$\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{\hbar \vec{k} \cdot \vec{p}}{m} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V \right) u_{n\vec{k}} = E_{n\vec{k}} u_{n\vec{k}}. \quad (3.13)$$

Am Γ -Punkt vereinfacht sich Gl.(3.13) zu:

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V \right) u_{n\vec{0}} = E_{n\vec{0}} u_{n\vec{0}}. \quad (3.14)$$

Ähnliche Gleichungen lassen sich natürlich für jeden beliebigen Punkt $\vec{k} = \vec{k}_0$ erhalten und da die Funktionen $u_{n\vec{0}}$ periodisch sind, ist Gl.(3.14) wesentlich einfacher zu lösen als Gl.(3.13). Die zugehörigen Lösungen bilden ebenso einen kompletten und orthonormalen Satz von Basisfunktionen (VONS). Sind nun $E_{n\vec{0}}$ und $u_{n\vec{0}}$ bekannt, so können die Terme $\hbar \vec{k} \cdot \vec{p}/m$ und $\hbar^2 k^2/2m$ als Störungen in Gl.(3.13) entweder mit entarteter oder nichtentarteter Störungstheorie behandelt werden. Diese Vorgehensweise zur Berechnung der Bandstruktur ist als $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Modell bekannt und in der Festkörpertheorie sehr geläufig. Die Methode funktioniert am Besten für kleine Werte von k , da die Störterme proportional zu k sind. Allgemein ist das Modell in der Lage, die Bandstruktur für jeden Punkt \vec{k}_0 über die Entwicklung von Gl.(3.13) um \vec{k}_0 , sofern die Wellenfunktionen bzw. Matrixelemente des Impulsoperators $\hat{\vec{p}}$ und die Energien bei \vec{k}_0 bekannt sind, zu erhalten.

Beispielsweise kann mit dem $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Modell die Dispersion und effektive Masse eines nichtentarteten Leitungsbandes und eines dreifach entarteten, p -artigen Bandes berechnet werden. Der nichtentartete Fall ist für das Leitungsbandminimum in Halbleitern mit direkter Bandlücke in Zinkblende und Wurtzit-Struktur anwendbar und der entartete Fall ist ein Modell für die oberen Valenzbänder in vielen Halbleitern mit Diamant-, Zinkblende- oder Wurtzit-Struktur.

In [49] finden sich beide Fälle für die Zinkblende-Struktur als Einstieg gut erklärt und in [16] ist eine anspruchsvollere theoretische Herleitung des $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Modells dargestellt. Weiterhin wird dort auch genauer zwischen dem *Luttinger-Kohn* Modell und dem *Kane* Modell differenziert. An dieser Stelle wollen wir aber auf weitere Details nicht eingehen, da diese Arbeit kein $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Modell entwickelt bzw. mikroskopische Ansätze verwendet. Allerdings soll das Konzept der effektiven

Masse noch eingeführt werden, so dass die Berechnung eines nichtentarteten Bandes aus [49] im Folgenden aufgegriffen wird.

Wird angenommen, dass die Bandstruktur ein Extremum bei der Energie $E_{n\vec{0}}$ hat und das zugehörige Band an dieser Energie nicht entartet ist, so können mit üblicher nichtentarteter Störungstheorie die Eigenfunktionen $u_{n\vec{k}}$ und Eigenwerte $E_{n\vec{k}}$ an einem benachbarten Punkt \vec{k} bis zur zweiten Ordnung in k durch die ungestörten Wellenfunktionen $u_{n\vec{0}}$ und Energien $E_{n\vec{0}}$ entwickelt werden indem die Terme aus Gl.(3.13), die k enthalten, als Störung betrachtet werden:

$$u_{n\vec{k}} = u_{n\vec{0}} + \frac{\hbar}{m} \sum_{n' \neq n} \frac{\langle u_{n\vec{0}} | \vec{k} \cdot \vec{p} | u_{n'\vec{0}} \rangle}{E_{n\vec{0}} - E_{n'\vec{0}}}. \quad (3.15)$$

$$E_{n\vec{k}} = E_{n\vec{0}} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle u_{n\vec{0}} | \vec{k} \cdot \vec{p} | u_{n'\vec{0}} \rangle|^2}{E_{n\vec{0}} - E_{n'\vec{0}}}. \quad (3.16)$$

Aufgrund der Tatsache, dass $E_{n\vec{0}}$ als extremal angenommen wurde, verschwinden alle in k linearen Terme. Für kleine k -Werte ist es nun üblich, die Energien als

$$E_{n\vec{k}} = E_{n\vec{0}} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (3.17)$$

auszudrücken, wobei m^* als die *effektive Masse* des Bandes definiert ist. Durch Vergleich erhält man auch folgenden Ausdruck für die effektive Masse:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m} + \frac{1}{m^2 k^2} \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle u_{n\vec{0}} | \vec{k} \cdot \vec{p} | u_{n'\vec{0}} \rangle|^2}{E_{n\vec{0}} - E_{n'\vec{0}}}. \quad (3.18)$$

Streng genommen gilt allerdings, wie aus [13] zu entnehmen:

$$\left(\frac{1}{m^*(n)} \right)_{\alpha\alpha'} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_{n\vec{k}}}{\partial k_\alpha \partial k_{\alpha'}} = \frac{1}{m} \delta_{\alpha\alpha'} + \frac{2}{m^2} \sum_{n' \neq n} \frac{\langle u_{n\vec{0}} | p_\alpha | u_{n'\vec{0}} \rangle \langle u_{n'\vec{0}} | p'_\alpha | u_{n\vec{0}} \rangle}{E_{n\vec{0}} - E_{n'\vec{0}}}. \quad (3.19)$$

D.h. die effektive Masse des Bandes n ist im Allgemeinen anisotrop und ein Tensor zweiter Stufe. Dennoch kann Gl.(3.18) benutzt werden, um die effektive Masse eines nichtentarteten Bandes zu berechnen und zeigt, dass ein Elektron im Festkörper eine Masse unterschiedlich zu einem freien Elektron besitzt aufgrund der Kopplung zwischen elektronischen Zuständen aus unterschiedlichen Bändern über den $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Term. Zusammenfassend handelt es sich bei $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Modellen folglich um nichtmikroskopische Kontinuumsmodelle, die die Bandstruktur um den Γ -Punkt in der Form gut beschreiben, dass Bandlücken und Dispersionen bis zur zweiten Ordnung korrekt sind. Allerdings lassen sich physikalische Effekte wie etwa Verspannungen und Polarisationsfelder leicht implementieren [47].

In der Literatur existieren zur Berechnung elektronischer Eigenschaften von Wurtzit- Volumenmaterialien bzw. Nanostrukturen verschiedene Varianten der

3 Ansätze zur Berechnung elektronischer Eigenschaften

$\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Modelle, einerseits 8-Band Ansätze mit Spin-Bahn-Wechselwirkung und voller Valenzband-Leitungsband Kopplung [47], anderseits 4-Band Ansätze ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung [2] und entkoppelte Modelle mit der Effektivmassen Näherung für die Leitungsbänder unter Verwendung eines 6-Band Hamiltonoperators für die entkoppelten Valenzbänder [17]. Die jeweilige Anwendung bzw. Gültigkeit der Ansätze hängt vom Materialsystem ab bzw. von der Größe der Bandlücke und Spin-Bahn Aufspaltung und von der Valenzband-Leitungsband-Kopplung. Wir werden in Kapitel 6.2 dieses Problem im Detail erörtern, wenn Teile eines für unser Problem passenden $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Hamiltonoperators explizit in das zu entwickelnde Effective Bond-Orbital Modell eingehen.

4 Das Effective Bond-Orbital Modell für die Wurtzit-Struktur

Das Effective Bond-Orbital-Modell (EBOM) kann als Hybridmodell zwischen $\vec{k} \cdot \vec{p}$ - und mikroskopischen Tight-Binding-Modellen [4] & [40] angesehen werden, da es die Vorteile beider Methoden kombiniert und die Tight-Binding-Parameter auf aus der $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Theorie bekannte Größen zurückführt. Eine gute Übersicht über mikroskopische Modelle wie etwa das Tight-Binding Modell gibt auch [6] und das für diese Arbeit zum Vergleich herangezogene Tight-Binding Modell ist in [37] zu finden.

$\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Ansätze ermöglichen lediglich die Beschreibung einiger Bänder um das Zentrum der Brillouin-Zone, in dem Sinne, dass die Bandlücken und die Dispersionen bis zur zweiten Ordnung korrekt sind. Empirische Tight-Binding-Ansätze sind von der Berechnung her aufwändiger, können aber nach Belieben an verschiedene Punkte der ersten Brillouin-Zone angepasst werden.

Die Grundidee des EBOM ist dabei unter anderem die Verwendung einer minimalen Anzahl von bindenden Orbitalen zur möglichst genauen Beschreibung der Bandstruktur. Ein bindendes Orbital ist dabei definiert als eine geeignete Linearkombination von effektiven Orbitalen in einer Einheitszelle, welche die beste Beschreibung der Valenzband-Zustände um das Zentrum der Brillouin-Zone liefert. Andererseits wird im EBOM nur die Gitterstruktur berücksicht und die atomare Basis vernachlässigt, so dass die effektiven Orbitale an den Gitterplätzen \vec{R} lokalisiert sind.

Ein erstes 8-Band-fcc-EBOM für Übergitter wurde in [8] präsentiert und eine verbesserte Version mit Kopplungen an Übernächste-Nachbarn in [26] bzw. als Buch [27]. Jedoch behandeln beide Arbeiten keine Wurtzit-Strukturen, sondern Halbleiter in Zinkblende-Struktur. Lediglich in [10] wurde ein 8-Band-Bond-Orbital-Modell für Wurtzit-Halbleiter mit Kopplungen an Nächste-Nachbarn vorgestellt, welches sich allerdings als nicht reproduzierbar herausstellte.

In diesem Kapitel soll eine neue EBOM-Parametrisierung für Halbleiter in Wurtzit-Struktur in zwei verschiedenen Detailstufen entwickelt werden.

4.1 Modellansatz für Volumenmaterialen

Ausgehend von einem Tight-Binding Modell ist die Gesamtwellenfunktion aus lokalisierten Orbitalen an unterschiedlichen Gitterplätzen anzusetzen. Auf diese Weise wird für die Beschreibung der elektronischen Eigenschaften automatisch zu einem gewissen Grad die mikroskopische Struktur des zu Grunde liegenden Festkörpers berücksichtigt. Ebenso liegt eine einfache physikalische Interpretation für die Tight-Binding-Matrixelemente vor: Sie repräsentieren die Übergangswahrscheinlichkeitsamplitude des Elektrons zu benachbarten Gitterplätzen.

Nach der Darstellung von [37] sind die lokalisierten Basiszustände $|\vec{R}, \alpha, \nu, \sigma\rangle$ nach Einheitszelle \vec{R} (bzw. Gitterplatz), Art des zugehörigen Atoms α , Orbitaltyp ν und Spin σ zu unterscheiden. Weiterhin wird vorausgesetzt, dass

- eine geringe Anzahl von Basiszuständen pro Einheitszelle ausreicht, um die elektronische Bandstruktur zu beschreiben
- und der Überlapp der stark lokalisierten atomaren Orbitale rapide mit der Entfernung abfällt.

Weiterhin sind für die Beschreibung der höchsten Valenz- und niedrigsten Leitungsbänder die äußersten atomaren Orbitale anzusetzen, da die inneren Elektronen das elektrische Feld aller anderen Atome nur schwach spüren bzw. abgeschirmt werden.

Im Effective Bond-Orbital Modell fallen nun zusätzlich die Kationen und Anionen zusammen, so dass die volle mikroskopische Auflösung der atomaren Basis eines Tight-Binding Modells auf das zugehörige Bravais-Gitter reduziert wird. So mit gehen in die Eigenfunktionen nur noch sogenannte effektive Orbitale $|\vec{R}, \nu, \sigma\rangle$ ein.

Ausgangspunkt für die Schrödinger Gleichung ist ein aus Kation und Anion gebildetes effektives Orbital am Ort \vec{R}_n :

$$\hat{H}^{eff} |\vec{R}_n, \nu, \sigma\rangle = \varepsilon^{eff} |\vec{R}_n, \nu, \sigma\rangle. \quad (4.1)$$

Der effektive Hamiltonoperator ist somit gegeben durch:

$$\hat{H}^{eff} = \frac{\hat{p}^2}{2m_0} + V^0(\vec{R}_n). \quad (4.2)$$

Dabei handelt es sich bei $V^0(\vec{R}_n)$ um das effektive Potential am Ort \vec{R}_n , welches durch die Kombination von Kation und Anion erzeugt wird. Aufgrund aller dieser anderen Potentiale im Kristallverbund werden die Wellenfunktionen modifiziert. Der daraus resultierende Einteilchen-Hamiltonoperator des periodischen Systems lautet dann:

$$\hat{H} = \hat{H}^{eff} + \sum_{l \neq n} V^0(\vec{R}_l). \quad (4.3)$$

Beim zweiten Term handelt es sich um die Überlagerung aller anderen effektiven Potentiale. Somit liegt dann für jeden Wellenvektor \vec{k} das Problem

$$\hat{H}|\psi\rangle = \varepsilon|\psi\rangle \quad (4.4)$$

vor. Als elektronische Wellenfunktionen zur Lösung von Gl.(4.4) wird im Rahmen des Ansatzes als Näherung eine Linearkombination von effektiven atomaren Orbitalen verwendet. Aufgrund der Translationsinvarianz des Kristalls müssen aus diesen Orbitalen sogenannte Bloch-Summen oder Bloch-Funktionen gebildet werden:

$$|\psi\rangle = \sum_{\nu,\sigma} c_{\nu,\sigma} \sqrt{\frac{V_0}{V}} \sum_n e^{i\vec{k}\vec{R}_n} |\vec{R}_n, \nu, \sigma\rangle, \quad \vec{k} \in 1.\text{BZ}. \quad (4.5)$$

$$= \sum_{\nu,\sigma} c_{\nu,\sigma} |\phi_{\nu,\sigma}\rangle. \quad (4.6)$$

Die Gitterplätze sind durch die \vec{R}_n gegeben und V_0 bezeichnet das Volumen der Einheitszelle, sowie V das Volumen des kompletten Systems. ν steht für den Orbitaltyp (z.B. s - oder p -artig) und σ (\uparrow, \downarrow) für den zugehörigen Spin. Die Summation über n bildet die Bloch-Summen aus den effektiven atomaren Orbitalen und die Summation über ν und σ dagegen die Linearkombination aus den translationsinvarianten Bloch-Summen mit den Entwicklungskoeffizienten $c_{\nu,\sigma}$. Unter Verwendung der Wellenfunktion $|\psi\rangle$ für die Schrödinger Gleichung Gl.(4.4) und Multiplikation mit $\langle\phi_{\nu',\sigma'}|$ erhält man folgende Matrixgleichung:

$$\langle\phi_{\nu',\sigma'}|\hat{H}|\psi\rangle = \sum_{\nu,\sigma} \frac{V_0}{V} \sum_{n,m} e^{i\vec{k}(\vec{R}_n - \vec{R}_m)} \langle\vec{R}_m, \nu', \sigma'|\hat{H}|\vec{R}_n, \nu, \sigma\rangle \cdot c_{\nu,\sigma} \quad (4.7)$$

$$= \varepsilon \sum_{\nu,\sigma} \frac{V_0}{V} \sum_{n,m} e^{i\vec{k}(\vec{R}_n - \vec{R}_m)} \langle\vec{R}_m, \nu', \sigma'|\vec{R}_n, \nu, \sigma\rangle \cdot c_{\nu,\sigma} \quad (4.8)$$

Es liegt also ein generalisiertes Eigenwertproblem für jedes \vec{k} vor, d.h. die Eigenenergien ε und Eigenvektoren $c_{\nu,\sigma}$ sind \vec{k} -abhängig. An sich sollte der Überlapp zwischen elektronischen Wellenfunktionen, die mehr als zwei effektive Atome voneinander entfernt sind, klein sein. Weiterhin sind die Basisorbitale zu verschiedenen Gitterplätzen im Allgemeinen nicht orthogonal zueinander und daher auch die Bloch-Summen nicht.

Mit einer sogenannten Löwdin-Transformation lässt sich aber der Übergang zu einer orthogonalen Basis bewerkstelligen. Die resultierenden Löwdin-Orbitale ($|\vec{R}_{\perp}, \nu\rangle$) sind ebenso lokalisiert und erhalten die ursprüngliche Symmetrie des Orbitals, aus dem sie hervorgingen. Lediglich die Überlapp-Matrix muss in der originalen Basis positiv-definit sein

$$\frac{V_0}{V} \sum_{n,m} e^{i\vec{k}(\vec{R}_n - \vec{R}_m)} \langle\vec{R}_m, \nu', \sigma'|\vec{R}_n, \nu, \sigma\rangle > 0, \quad (4.9)$$

um eine Transformation durchführen zu können. Details hierzu sind [28] zu entnehmen.

Im Folgenden wird also eine Löwdin-orthogonalisierte Basis angenommen, so dass sich die Überlapp-Matrixelemente zu

$$\frac{V_0}{V} \sum_{n,m} e^{i\vec{k}(\vec{R}_n - \vec{R}_m)} \langle \vec{R}_m, \nu', \sigma' | \vec{R}_n, \nu, \sigma \rangle = \delta_{m,n} \delta_{\nu',\nu} \delta_{\sigma',\sigma} \quad (4.10)$$

ergeben und die Schrödinger Gleichung die Form eines gewöhnlichen Eigenwertproblems erhält:

$$\sum_{\nu,\sigma} \frac{V_0}{V} \sum_{n,m} e^{i\vec{k}(\vec{R}_n - \vec{R}_m)} \langle \vec{R}_m, \nu', \sigma' | \hat{H} | \vec{R}_n, \nu, \sigma. \rangle \cdot c_{\nu,\sigma} = \varepsilon \cdot c_{\nu,\sigma} \quad (4.11)$$

Dann lauten die EBOM-Matrixelemente:

$$\langle \phi_{\nu',\sigma'} | \hat{H} | \phi_{\nu,\sigma} \rangle = \frac{V_0}{V} \sum_{n,m} e^{i\vec{k}(\vec{R}_n - \vec{R}_m)} \langle \vec{R}_m, \nu', \sigma' | \hat{H} | \vec{R}_n, \nu, \sigma. \rangle \quad (4.12)$$

Wird jetzt noch \vec{R}_m zu null gewählt und über alle Nachbarn $\vec{R}_i = \vec{R}_n - \vec{R}_m$ summiert, ergibt sich mit dem zusätzlichen Faktor $\frac{V}{V_0}$ eine etwas simplere Form:

$$\langle \phi_{\nu',\sigma'} | \hat{H} | \phi_{\nu,\sigma} \rangle = \sum_i e^{i\vec{k}\vec{R}_i} \langle \vec{0}, \nu', \sigma' | \hat{H} | \vec{R}_i, \nu, \sigma. \rangle \quad (4.13)$$

Dabei bestimmen die Symmetrieeigenschaften des Kristalls zusammen mit den Symmetrien der Basiszustände, welche Matrixelemente verschwinden oder gleich sind. Für die EBOM-Parameter sollen nun folgende Abkürzungen verwendet werden:

$$\langle \vec{0}, \nu' | \hat{H} | \vec{R}_i, \nu \rangle = E_{\nu',\nu}(\vec{R}_i). \quad (4.14)$$

Die sogenannten *on-site*-Elemente zwischen identischen effektiven Orbitalen auf demselben Gitterplatz $E_{\nu,\nu}(\vec{0})$ repräsentieren die orbitalen Energien, die aufgrund der effektiven Potentiale im Kristallverbund renormiert und verschoben werden. Die Nichtdiagonal-Elemente beschreiben dagegen die Kopplung zwischen unterschiedlichen Orbitalen an unterschiedlichen Gitterplätzen und werden *hopping*-Elemente genannt, da sie die Übergangswahrscheinlichkeit eines Elektrons für die Bewegung von einem zum anderen Gitterplatz beschreiben.

Zur Berechnung der EBOM-Matrix werden die Matrixelemente als Parameter aufgefasst, die dabei an charakteristische bzw. empirische Eigenschaften der Volumenmaterial-Bandstruktur angepasst werden.

4.2 Zweizentren-Näherung

Die im EBOM (und im LCAO-Ansatz) auftretenden Dreizentren-Integrale

$$\langle 0, \nu' | \hat{H} | \vec{R}_i, \nu \rangle \quad (4.15)$$

mit den Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_0} + V^0(\vec{R}_i) + \sum_{l \neq i} V^0(\vec{R}_l) = \frac{\hat{p}^2}{2m_0} + \underbrace{V^0(\vec{R}_i) + V^0(0)}_{\text{Zweizentren-Anteil}} + \underbrace{\sum_{l \neq i \neq 0} V(\vec{R}_l)}_{\text{Dreizentren-Anteil}}$$

können nach [40] in der sogenannten Zweizentren-Näherung vernachlässigt werden, da die Übergangsmatrixelemente empirisch angepasst werden. Der Begriff Dreizentren-Integrale wird deshalb verwendet, weil das Orbital $\langle 0, \nu' |$ am Ort $\vec{R} = 0$ lokalisiert ist, dagegen $|\vec{R}_i, \nu\rangle$ am Ort $\vec{R}_i \neq 0$ und in der Summe über die Potentiale aller anderen Gitterplätze im Kristall die Orte $\vec{R}_l \neq \vec{R}_i$ auftreten, d.h. im Skalarprodukt liefern mindestens immer drei verschiedene Orte einen Beitrag.

Berücksichtigung findet also nur das als kugelsymmetrisch angenommene Potential an den Orten, an denen auch die zu berücksichtigenden Orbitale lokalisiert sind, so dass das auf diese Weise genäherte Potential axialsymmetrisch zur Verbindungsgeraden \vec{R}_i der zwei Gitterplätze ist. Die sich so ergebenden Integrale sind dann vom Typ her vergleichbar mit solchen, die in einem zweiatomigen Molekül auftreten sollten und der Verbindungsvektor $\vec{d} = \vec{R}_i$ entspricht der Drehachse.

Die atomaren Orbitale (bzw. effektiven Orbitale im EBOM) $|\vec{R}_n, \nu\rangle$ können bekannterweise als Produkt aus einer radialen Wellenfunktion und einer Kugelflächenfunktion $Y_{lm}(\theta, \phi)$ ausgedrückt werden und sofern das Koordinatensystem so gewählt wird, dass die z -Achse parallel zum Verbindungsvektor \vec{d} steht, besitzt der Hamiltonoperator des Systems Rotationssymmetrie bezüglich \vec{d} . Daher hängt dieser nicht vom Winkel ϕ ab und für die Matrixelemente gilt:

$$\langle \vec{0}, \nu | H | \vec{R}_i, \nu \rangle \sim e^{i(m' - m)\phi}. \quad (4.16)$$

Somit verschwinden die Matrixelemente für $m \neq m'$ als Auswahlregel.

Jede der nach Löwdin orthogonalisierten Orbitale $|\vec{R}_i, \nu\rangle$ kann daher als eine Summe von Funktionen mit Bezug zu dieser Drehachse ausgedrückt werden und im Falle von sp -Bindungen, d.h. $|\nu\rangle = \{|s\rangle, |p_x\rangle, |p_y\rangle, |p_z\rangle\}$, kann auf diese Art eine nun eine Funktion $|\vec{R}_i, \nu\rangle$, die die Symmetrie eines atomaren p -Orbitals mit $l = 1$ besitzt, als eine Linearkombination aus Funktionen von $|p_\sigma\rangle$ und $|p_{\pi\pm}\rangle$ angesetzt werden, wobei sich σ und π auf die Drehimpulskomponenten m bezüglich der Drehachse beziehen.

$$|p_a\rangle = a_{\parallel}|p_\sigma\rangle + a_{\perp}|p_\pi\rangle. \quad (4.17)$$

Nach Gl.(4.16) ergibt sich also nur ein nichtverschwindender Beitrag, wenn $|\vec{R}_i, \nu\rangle$ und $|\vec{0}, \nu'\rangle$ jeweils beide eine der σ , π_+ oder π_- Komponenten besitzen. Dabei sollte nicht vergessen werden, dass die $|\vec{R}_i, \nu\rangle$ aufgrund der Löwdin Orthogonalisierung nur die Symmetrieeigenschaften der effektiven atomaren Orbitale besitzen.

Dieses Konzept, welches für Moleküle eingeführt wurde, kann auf einfache Weise auf Kristalle erweitert werden und die Kristallstruktur beeinflusst natürlich den Überlapp der atomaren Orbitale. Betrachten wir beispielsweise eine tetraedrische Koordination, wie sie in Wurtzit vorliegt, so ist jedes Atom von vier nächsten Nachbarn umgeben und alle Verbindungsvektoren \vec{d}_n sind unterschiedlich. Daher ist die Wahl der z -Achse parallel zu \vec{d}_n nicht sehr vorteilhaft. Wir wählen stattdessen ein kartesisches Koordinatensystem $\{e_x, e_y, e_z\}$, so dass die $Y_{lm}(\theta, \phi)$ der Orbitale bezüglich dieses starren Koordinatensystems definiert werden können, d.h. im Falle von sp -Bindungen sind die effektiven Orbitale entlang der kartesischen Koordinatenachsen orientiert. Dadurch lassen sich die Koeffizienten a_{\parallel} und a_{\perp} durch richtungskosinusartige Terme ausdrücken. Mit (l, m, n) als Anteil des Richtungskosinus in (x, y, z) -Richtung des Verbindungsvektors $\vec{d} = \vec{R}_i$ zwischen beiden beteiligten Gitterplätzen gelten folgende Zerlegungen in Zweizentren-Integrale $V_{nn'}$:

$$\begin{aligned}
 \langle 0, s | \hat{H} | \vec{R}_i, s \rangle &= V_{ss}^{\sigma} \\
 \langle 0, s | \hat{H} | \vec{R}_i, p_x \rangle &= l \cdot V_{sp}^{\sigma} \\
 \langle 0, p_x | \hat{H} | \vec{R}_i, p_x \rangle &= l^2 \cdot V_{pp}^{\sigma} + (1 - l^2) \cdot V_{pp}^{\pi} \\
 \langle 0, p_x | \hat{H} | \vec{R}_i, p_y \rangle &= lm \cdot (V_{pp}^{\sigma} - V_{pp}^{\pi}) \\
 \langle 0, p_x | \hat{H} | \vec{R}_i, p_z \rangle &= ln \cdot (V_{pp}^{\sigma} - V_{pp}^{\pi}) \\
 &\vdots
 \end{aligned} \tag{4.18}$$

Die komplette Zerlegungstabelle ist [40] zu entnehmen, allerdings sind alle anderen Zerlegungen für diese Arbeit irrelevant oder ergeben sich aus den oben angegebenen durch Vertauschung oder Umbenennung der Indizes. In Abb.(4.1) ist die Zerlegung in Zweizentren-Integrale noch einmal gezeigt. Die Integrale $V_{nn'}$ sind natürlich alle abhängig vom Abstand zwischen den Gitterplätzen, so dass für Nächste-Nachbarn andere Integrale vorliegen als für Übernächste-Nachbarn. Daher ist eine Indizierung nach Abstand $|R_i|$ unerlässlich. In [27] oder [49] findet sich die Zweizentren-Näherung für die Zinkblende-Struktur beispielhaft vorgeführt. Durch Verwendung der Zweizentren-Näherung ist allerdings nicht automatisch gewährleistet, dass die Anpassung aller Matrixelemente an die zur Verfügung stehenden empirischen Parameter gelingt. Daher muss je nach Problemstellung ausprobiert werden, ob die Näherung einen Vorteil bringt oder nicht.

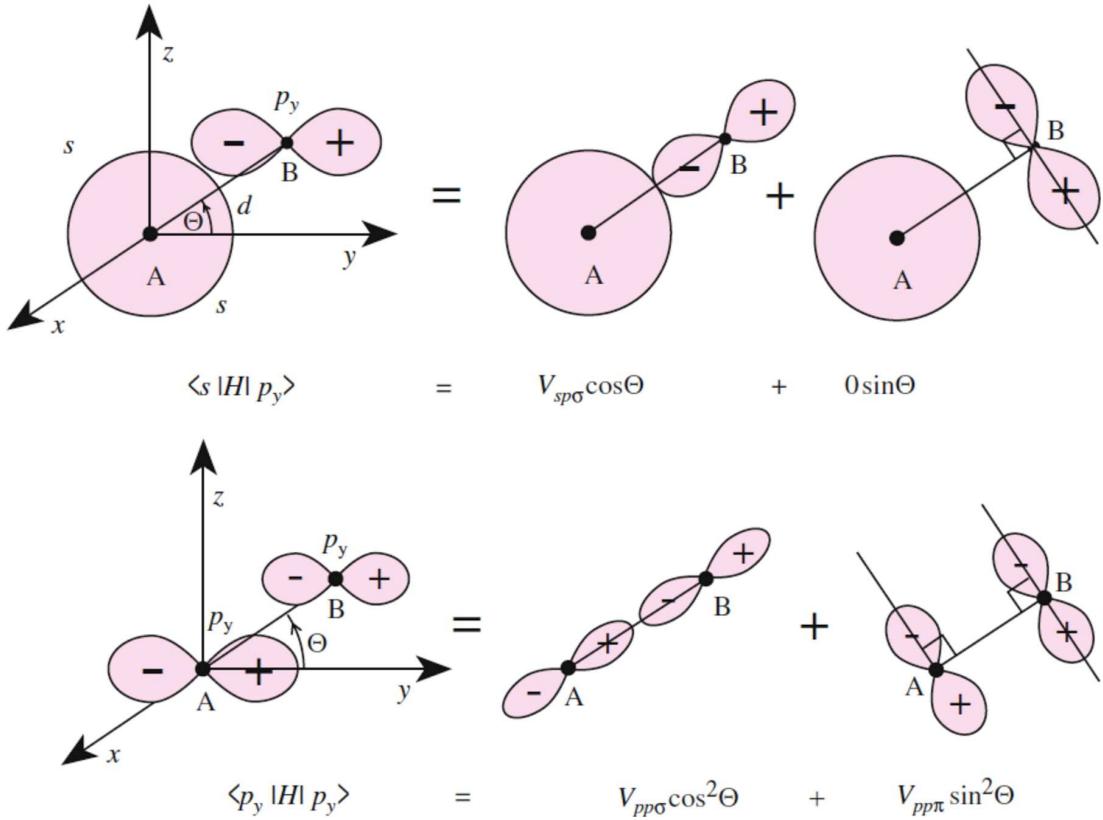


Abbildung 4.1: Zerlegung der Dreizentren-Integrale aus [49].

Für diese Arbeit soll allerdings eine leicht abgewandelte Form der Zweizentren-Näherung verwendet werden, so dass jeweils separat für die folgenden Beiträge im Skalarprodukt Gl.(4.15) genähert wird:

- $|\nu'\rangle = \{|s\rangle, |p_x\rangle, |p_y\rangle\}$ und $|\nu\rangle = \{|s\rangle, |p_x\rangle, |p_y\rangle\}$
- $|\nu'\rangle = \{|s\rangle, |p_x\rangle, |p_y\rangle\}$ und $|\nu\rangle = \{|p_z\rangle\}$
- $|\nu'\rangle = \{|p_z\rangle\}$ und $|\nu\rangle = \{|p_z\rangle\}$

In Tab.(4.1) findet sich eine Gegenüberstellung der unterschiedlichen Näherungen in Bezug auf die Anzahl der freien Übergangsmatrixelemente.

Parametrisierung	Dreizentren	Zweizentren	diese Arbeit
Nächste-Nachbarn	21	10	12
Übernächste-Nachbarn	67	26	34

Tabelle 4.1: Anzahl der im EBOM auftretenden Integrale.

Die in dieser Arbeit verwendete Notation für die modifizierte Variante lautet somit:

$$V_{\nu\nu'}(\mu\mu')^{(\sigma/\pi)}(|R_i|) \quad (4.19)$$

Die Indizes μ und μ' stehen für die Gitterkonstanten der jeweiligen Koordinatenachsen, an denen die Orbitale p_x , p_y und p_z orientiert sind. Durch diese zusätzlichen Indizes ist die Unterscheidung der drei oben aufgeführten Fälle gewährleistet. Die anderen Indizes ν bzw. ν' bezeichnen den Orbitaltyp (s - oder p -artig) und $|R_i|$ ist der Abstand zwischen den koppelnden Gitterplätzen. Die kompletten EBOM-Parameter in Zweizentren-Näherung sind im Anhang aufgelistet. Als Beispiel sollen nun die EBOM-Matrixelemente für $\vec{R} = (\frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{a}{2}, c)$ eines übernächsten-Nachbar-Atoms des hexagonalen Bravais-Gitters in dieser erweiterten Notation gezeigt werden:

$$\begin{aligned} \langle 0, s | \hat{H} | \vec{R}, s \rangle &= V_{ss}^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) \\ \langle 0, s | \hat{H} | \vec{R}, p_x \rangle &= \frac{\sqrt{3}a}{2\sqrt{a^2 + c^2}} \cdot V_{sp}(a)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) \\ \langle 0, s | \hat{H} | \vec{R}, p_y \rangle &= \frac{a}{2\sqrt{a^2 + c^2}} \cdot V_{sp}(a)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) \\ \langle 0, s | \hat{H} | \vec{R}, p_z \rangle &= \frac{c}{\sqrt{a^2 + c^2}} \cdot V_{sp}(c)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) \\ \langle 0, p_x | \hat{H} | \vec{R}, p_x \rangle &= \frac{3a^2 \cdot V_{pp}(aa)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) + (a^2 + 4c^2) \cdot V_{pp}(aa)^\pi(\sqrt{a^2 + c^2})}{4(a^2 + c^2)} \\ \langle 0, p_y | \hat{H} | \vec{R}, p_y \rangle &= \frac{a^2 \cdot V_{pp}(aa)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) + (3a^2 + 4c^2) \cdot V_{pp}(aa)^\pi(\sqrt{a^2 + c^2})}{4(a^2 + c^2)} \\ \langle 0, p_z | \hat{H} | \vec{R}, p_z \rangle &= \frac{c^2 \cdot V_{pp}(cc)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) + a^2 \cdot V_{pp}(cc)^\pi(\sqrt{a^2 + c^2})}{a^2 + c^2} \\ \langle 0, p_x | \hat{H} | \vec{R}, p_y \rangle &= \frac{\sqrt{3}a^2 \cdot (V_{pp}(aa)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) - V_{pp}(aa)^\pi(\sqrt{a^2 + c^2}))}{4(a^2 + c^2)} \\ \langle 0, p_x | \hat{H} | \vec{R}, p_z \rangle &= \frac{\sqrt{3}ac \cdot (V_{pp}(ac)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) - V_{pp}(ac)^\pi(\sqrt{a^2 + c^2}))}{2(a^2 + c^2)} \\ \langle 0, p_y | \hat{H} | \vec{R}, p_z \rangle &= \frac{ac \cdot (V_{pp}(ac)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) - V_{pp}(ac)^\pi(\sqrt{a^2 + c^2}))}{2(a^2 + c^2)} \end{aligned} \quad (4.20)$$

4.3 Spin-Bahn-Wechselwirkung

In der bisherigen Darstellung des EBOM wurde der Spinindex für die Spin-Bahn-Wechselwirkung unterdrückt, d.h. die Basisfunktionen $\{|s\rangle, |p_x\rangle, |p_y\rangle, |p_z\rangle\}$ sind noch Spin-entartet. Im Folgenden soll die Spin-Bahn-Wechselwirkung als Kopplung zwischen p -Orbitalen am selben Gitterplatz berücksichtigt bzw. eingeführt werden, da der Zustand $|s\rangle$ im Gegensatz zu $|p\rangle$ mit $l = 1$ zu $l = 0$ gehört und folglich nicht aufspaltet. Zur Erinnerung: Der mögliche Gesamtdrehimpuls j eines Elektrons ist auf $j = [l+s, l+s-1, l+s-2, \dots, |l-s|]$ beschränkt und nimmt $2(l+s)+1$ Werte an. Dabei ist hier $l = [0, 1]$ die Bahndrehimpulsquantenzahl und $s = \frac{1}{2}$ die Spinquantenzahl. In dieser Arbeit wird die Methode nach [7] verwendet, d.h. zur EBOM-Matrix $\underline{\underline{H}}$ wird die Hamiltonmatrix der Spin-Bahn-Wechselwirkung $\underline{\underline{H}}^{so}$ addiert analog zum Tight-Binding Formalismus:

$$\underline{\underline{H}}^{so} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i\lambda & 0 & 0 & 0 & 0 & \lambda \\ 0 & i\lambda & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -i\lambda \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\lambda & i\lambda & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\lambda & 0 & 0 & i\lambda & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i\lambda & 0 & -i\lambda & 0 & 0 \\ 0 & \lambda & i\lambda & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.21)$$

Zu dieser Darstellung gelangt man nach [27] durch Betrachtung der Wirkung des atomaren Spin-Bahn-Operators [39], dessen Herleitung an dieser Stelle nicht gezeigt werden soll, auf die sp^3 -Basis:

$$\hat{H}_{so}^{Atom} = \frac{1}{2m^2c^2r} \frac{1}{r} \frac{\partial V_{Atom}}{\partial r} \hat{L}\hat{s}. \quad (4.22)$$

Nichtverschwindende Beiträge liegen dann für folgende und deren adjungierte Terme vor, siehe dazu beispielsweise auch [38]:

$$\begin{aligned} \langle p_x \pm | \hat{H}_{so}^{Atom} | p_z \mp \rangle &= \pm \lambda, \\ \langle p_x \pm | \hat{H}_{so}^{Atom} | p_y \pm \rangle &= \mp i\lambda, \\ \langle p_y \pm | \hat{H}_{so}^{Atom} | p_z \mp \rangle &= -i\lambda. \end{aligned} \quad (4.23)$$

Der Parameter λ wird dabei so gewählt, dass die zuvor entarteten Zustände zu $J = \frac{3}{2}$ und $J = \frac{1}{2}$ genau um Δ_{so} , die Aufspaltung am Γ -Punkt, auseinanderliegen, so dass erstere um $\frac{1}{3}\Delta_{so}$ angehoben und letztere, die sogenannten Split-Off-Zustände, um $\frac{2}{3}\Delta_{so}$ abgesenkt werden. Somit ist λ gegeben durch:

$$\lambda = \frac{\Delta_{so}}{3}. \quad (4.24)$$

Abschließend muss nur noch die Hamiltonmatrix der Spin-Bahn-Wechselwirkung zur EBOM-Matrix des Volumenmaterials, die im Spin blockdiagonal ist bzw. in der Basis $\{|s\uparrow\rangle, |p_x\uparrow\rangle, |p_y\uparrow\rangle, |p_z\uparrow\rangle, |s\downarrow\rangle, |p_x\downarrow\rangle, |p_y\downarrow\rangle, |p_z\downarrow\rangle\}$ aufzustellen ist, addiert werden:

$$\underline{\underline{H}}^{final} = \begin{pmatrix} \underline{\underline{H}} & 0 \\ 0 & \underline{\underline{H}} \end{pmatrix} + \underline{\underline{H}}^{so}. \quad (4.25)$$

4.4 Kristallfelder

Ein weiterer Effekt, der die Eigenenergien verändert, ist die sogenannte Kristallfeldaufspaltung. Nach [23] spüren die Elektronen der äußersten Schale das stark inhomogene elektrische Feld, das von den Nachbarionen ausgeht. Dieses inhomogene elektrische Feld wird kristallelektrisches Feld oder kurz Kristallfeld genannt. Dabei führt die Wechselwirkung der Ionen mit dem Kristallfeld zu zwei Effekten:

- Die Kopplung zwischen Drehimpulsvektor \vec{L} und Spin \vec{S} wird weitgehend aufgehoben, so dass eine Charakterisierung der Zustände nach Gesamtdrehimpuls J nicht mehr möglich ist.
- Die $2l + 1$ Unterniveaus zu einem gegebenen l , die im freien Ion entartet sind, können durch das Kristallfeld aufgespalten werden: Befindet sich z.B. nach [23] ein Atom mit Bahndrehimpuls $l = 1$ in einem einachsigen Kristallfeld zweier positiver Ionen auf der z -Achse, dann sind die $2l + 1$ Unterniveaus des freien Atoms entartet. Im Kristall jedoch hat das Atom eine geringere Energie, wenn die Elektronenwolke den positiven Ionen nahe ist oder wenn sie sich zwischen beiden befindet. Die zugehörigen Zustände werden als p_x -, p_y - und p_z -Orbitale bezeichnet. Liegt wie im Beispiel hier ein axialsymmetrisches Feld vor, sind die p_x - und p_y -Orbitale entartet und liegen energetisch höher. Das p_z -Orbital hingegen liegt energetisch tiefer. Wenn nun kein axialsymmetrisches Feld vorliegt, besitzen alle drei Zustände unterschiedliche Energie.

Bei Wurtzit-Strukturen ist, wie bereits erläutert, jedes Kation tetraedrisch von vier Anionen umgeben, und aufgrund der Anisotropie zwischen a und c -Achse werden die Entartungen der Valenzbandzustände durch die zusätzliche Kristallfeldaufspaltung Δ_{cr} aufgehoben. Der Grund für die Entstehung des Kristallfeldes ist wiederum nach [21] die Abweichung vom idealen c/a -Verhältnis in der Einheitszelle der Wurtzit-Struktur. Aufgrund des teilweise ionischen Charakters der GaN Bindung und des Fehlens von Inversionssymmetrie ergibt sich ein Netto-Dipolmoment über die Zelle, was wiederum zu einem internen Kristallfeld und Polarisationsladungen führt.

Nach [24] ist diese Aufspaltung für Wurtzit-Halbleiter jedoch gering und separiert das p_z -Orbital von den p_x - und p_y -Orbitalen.

In dieser Arbeit soll der Effekt ebenfalls berücksichtigt werden und geht als Parameter Δ_{cr} ein, der als Matrix $\underline{\underline{H}}^{cr}$ zur EBOM-Matrix $\underline{\underline{H}}$ addiert wird:

$$\underline{\underline{H}}^{cr} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Delta_{cr} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta_{cr} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.26)$$

Die Kristallfeldaufspaltung wird also diagonal zu den Eigenenergien der Zustände $|p_x\rangle$ und $|p_y\rangle$ addiert und hebt diese um Δ_{cr} an, so dass $\underline{\underline{H}}^{cr}$ blockdiagonal zur Tight-Binding-Matrix mit Spin- Bahn-WW hinzuzufügen ist:

$$\underline{\underline{H}}^{final} = \begin{pmatrix} \underline{\underline{H}} & 0 \\ 0 & \underline{\underline{H}}^{cr} \end{pmatrix} + \underline{\underline{H}}^{so} + \begin{pmatrix} \underline{\underline{H}}^{cr} & 0 \\ 0 & \underline{\underline{H}}^{cr} \end{pmatrix}. \quad (4.27)$$

4.5 EBOM-Matrix des hexagonalen Bravais-Gitters

Für das zu entwickelnde EBOM der Wurtzit-Struktur werden unter Verwendung einer finiten sp^3 -Basis

$$|\nu\rangle = \{|s\rangle, |p_x\rangle, |p_y\rangle, |p_z\rangle\} \quad (4.28)$$

aus einem s -artigen und drei p -artigen effektiven Löwdin-orthogonalisierten Orbitalen die EBOM-Matrixelemente nach Gl.(4.13) für das hexagonale Bravais-Gitter berechnet.

Dabei ist es üblich, die Menge der Kopplungsvektoren $\{\vec{R}_i\}$ sinnvoll zu beschränken. Beispielsweise ist die Kopplung an Nächste-Nachbarn für ein empirisches Tight-Binding Modell der Wurtzit-Struktur ausreichend [37] um eine realistische Bandstruktur mit entsprechenden Bandbreiten zur Beschreibung der höchsten Valenz- und niedrigsten Leitungsbänder zu erhalten. Im EBOM ist der Satz an Basisfunktionen dagegen verringert, weil Kationen und Anionen zusammenfallen. Aus diesem Grund werden zwei verschiedene Parametrisierungen vorgenommen, um zu untersuchen inwieweit eine Kopplung an Nächste-Nachbarn im EBOM für die Wurtzit-Struktur ausreichend ist:

- Kopplungen an acht Nächste-Nachbarn (FNN-Parametrisierung).
- Kopplungen an acht Nächste-Nachbarn und an 26 Übernächste-Nachbarn (SNN-Parametrisierung).

Die Menge der $\{\vec{R}_i\}$ ist in Abb.(4.2) dargestellt und im Anhang in Tab.(11.1) sowie Tab.(11.2) explizit aufgelistet. Damit die Rechnungen übersichtlich bleiben, werden für die Koordinaten die Abkürzungen

$$\xi := \frac{k_x a}{2}, \quad \eta := \frac{k_y a}{2}, \quad \rho := \frac{k_z c}{2} \quad (4.29)$$

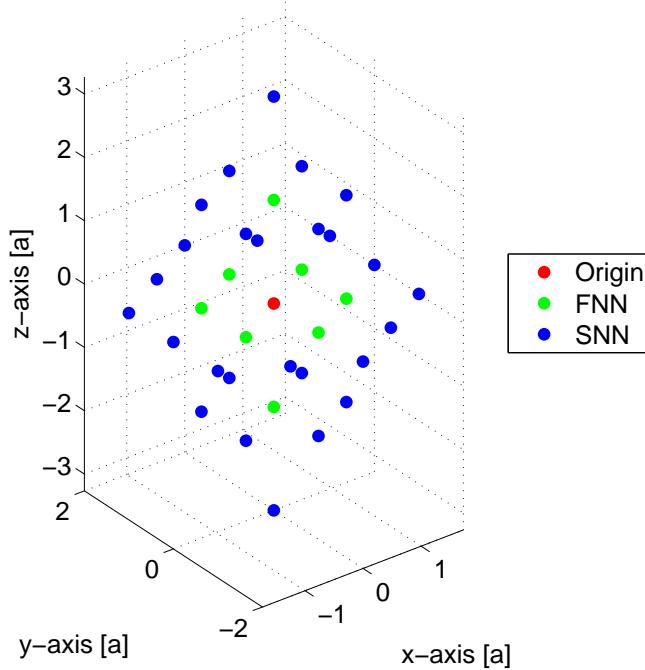


Abbildung 4.2: Berücksichtigte Kopplungsrichtungen.

und für die EBOM-Matrixelemente

$$\begin{aligned} \langle \phi_s | \hat{H} | \phi_s \rangle &=: (s, s), \\ \langle \phi_s | \hat{H} | \phi_{p_x} \rangle &=: (s, p_x), \\ &\vdots \end{aligned} \quad (4.30)$$

sowie für die EBOM-Parameter bzw. Dreizentren-Integrale

$$\begin{aligned} \langle 0, s | \hat{H} | \vec{R}_i, s \rangle &=: E_{ss}(\sqrt{3}\bar{1}0) \quad \text{falls} \quad \vec{R}_i = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, -1, 0), \\ \langle 0, s | \hat{H} | \vec{R}_i, s \rangle &=: E_{ss}(020) \quad \text{falls} \quad \vec{R}_i = \frac{a}{2}(0, 2, 0), \\ \langle 0, s | \hat{H} | \vec{R}_i, s \rangle &=: E_{ss}(00\bar{2}) \quad \text{falls} \quad \vec{R}_i = \frac{c}{2}(0, 0, -2), \\ &\vdots \end{aligned} \quad (4.31)$$

verwendet, wobei der Spinindex aufgrund der Übersichtlichkeit unterdrückt wird. Um Rechenfehler generell zu vermeiden, wird Gl.(4.13) analytisch mit Maple berechnet. Das entsprechende Skript erlaubt es, beliebige EBOM-Matrixelemente mit Dreizentren-Integralen aufzustellen. Das bedeutet, alle Gitter sind theoretisch berechenbar, da nur die Menge an Ortsvektoren $\{\vec{R}_i\}$ für die Kopplungsrichtungen übergeben werden muss. Weiterhin werden allgemeine räumliche Symmetrien

ausgenutzt [49], von denen hier die drei Grundtypen auszugsweise aufgelistet sind, um die Anzahl der EBOM-Parameter verringern zu können:

$$\begin{aligned}
 E_{ss}(\sqrt{3}\bar{1}0) &= E_{ss}(\sqrt{3}\bar{1}0) = E_{ss}(\overline{\sqrt{3}}10) = E_{ss}(\overline{\sqrt{3}}\bar{1}0), \\
 &\vdots \\
 E_{sx}(\sqrt{3}\bar{1}0) &= E_{sx}(\sqrt{3}\bar{1}0) = -E_{sx}(\overline{\sqrt{3}}10) = -E_{sx}(\overline{\sqrt{3}}\bar{1}0), \\
 &\vdots \\
 E_{xy}(\sqrt{3}\bar{1}0) &= -E_{xy}(\sqrt{3}\bar{1}0) = -E_{xy}(\overline{\sqrt{3}}10) = E_{xy}(\overline{\sqrt{3}}\bar{1}0). \quad (4.32)
 \end{aligned}$$

Im Anhang sind die auf diese Weise berechneten EBOM-Matrixelemente aufgelistet. An dieser Stelle wird nur exemplarisch das Matrixelement (s, y) gezeigt:

$$\begin{aligned}
 (s, y) &= E_{sy}(\sqrt{3}\bar{1}0) \cdot 4i \sin(\eta) \cos(\xi\sqrt{3}) \\
 &+ E_{sy}(020) \cdot 2i \sin(2\eta) \\
 &+ E_{sy}(\sqrt{3}\bar{1}2) \cdot 8i \cos(\xi\sqrt{3}) \sin(\eta) \cos(2\rho) \\
 &+ E_{sy}(022) \cdot 4i \sin(2\eta) \cos(2\rho)) \\
 &+ E_{sy}(2 \cdot \sqrt{3}20) \cdot 4i \sin(2\eta) \cos(2\sqrt{3}\xi) \\
 &+ E_{sy}(\sqrt{3}\bar{3}0) \cdot 4i \cos(\sqrt{3}\xi) \sin(3\eta) \\
 &+ E_{sy}(040) \cdot 2i \sin(4\eta). \quad (4.33)
 \end{aligned}$$

Dennoch ist die Anzahl der EBOM-Parameter mit 67 Elementen immer noch viel zu groß, um später alle durch experimentell zugängliche Größen (effektive Valenz- und Leitungsbandmassen, Energien, etc.) auszudrücken. Daher wird die schon diskutierte Zweizentren-Näherung aus [40] verwendet, um eine akzeptable Anzahl von freien Parametern zu erhalten. Die Anzahl der effektiven Parameter reduziert sich, da die neu auftretenden Zweizentren-Integrale mehrfach mit unterschiedlichen Vorfaktoren in verschiedenen EBOM-Matrixelementen auftreten.

Die komplette EBOM-Matrix in Zweizentren-Näherung soll hier nicht gezeigt werden, da die Terme sehr unübersichtlich sind. Stattdessen wird an dieser Stelle

exemplarisch das Matrixelement (s, y) dargestellt:

$$\begin{aligned}
 (s, y) = & \frac{1}{2} \cdot V_{sp}(a)^\sigma(a) \cdot 4i \sin(\eta) \cos(\xi\sqrt{3}) \\
 + & V_{sp}(a)^\sigma(a) \cdot 2i \sin(2\eta) \\
 + & V_{sp}(a)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) \cdot \frac{a}{2\sqrt{a^2 + c^2}} \cdot 8i \cos(\xi\sqrt{3}) \sin(\eta) \cos(2\rho) \\
 + & V_{sp}(a)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) \cdot \frac{a}{\sqrt{a^2 + c^2}} \cdot 4i \sin(2\eta) \cos(2\rho) \\
 + & \frac{1}{2} \cdot V_{sp}(a)^\sigma(2a) \cdot 4i \sin(2\eta) \cos(2\sqrt{3}\xi) \\
 + & \frac{3}{2} \cdot V_{sp}(a)^\sigma(\sqrt{3}a) \cdot 4i \cos(\sqrt{3}\xi) \sin(3\eta) \\
 + & V_{sp}(a)^\sigma(2a) \cdot 2i \sin(4\eta).
 \end{aligned} \tag{4.34}$$

Es fällt sofort auf, dass anstelle von sieben Dreizentren-Integralen nur noch vier Zweizentren-Integrale benötigt werden.

4.6 Taylorentwicklung der Matrixelemente

Um die freien Parameter in der EBOM-Matrix in Form von Zweizentren-Integralen auf aus der $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Theorie bekannte Größen (effektive Leitungs- und Valenzbandmassen, Kane-Parameter, Luttinger-ähnliche Parameter) zurückzuführen, muss diese Matrix in eine Form gebracht werden, die formal mit einer $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Hamiltonmatrix identisch ist, so dass ein Vergleich zwischen beiden Matrizen möglichst viele Bestimmungsgleichungen liefert.

Zu diesem Zweck wird die Tight-Binding-Matrix (der Übersichtlichkeit halber mit Dreizentren-Integralen) in eine Taylor-Reihe bis zur 2. Ordnung um $\vec{k} = 0$ entwickelt. Dann sind beide Matrizen formal komplett identisch, so dass die Matrixelemente paarweise verglichen werden können.

Die Taylorreihe $T(\vec{x})$ in mehreren Veränderlichen einer Funktion $f(\vec{x})$ um den Entwicklungspunkt \vec{a} mit Differentialoperator D^α ist bekannterweise gegeben durch:

$$T(\vec{x}) = \sum_{|\alpha| \geq 0} \frac{D^\alpha f(\vec{a})}{\alpha!} (\vec{x} - \vec{a})^\alpha. \tag{4.35}$$

Im Falle der Tight-Binding- bzw. EBOM-Matrixelemente aus Gl.(4.13) verwenden wir die Taylorreihe für jene die Dispersion erzeugende komplexe Exponentialfunktion, was auf folgende Gleichung führt:

$$\langle \phi_{\nu', \sigma'} | \hat{H} | \phi_{\nu, \sigma} \rangle = \sum_{\vec{R}_j} \sum_{\alpha} \frac{(ik\vec{R}_j)^\alpha}{\alpha!} \langle 0, \nu' | \hat{H} | \vec{R}_j, \nu \rangle. \tag{4.36}$$

Ob zuerst die Taylorreihe gebildet und darauffolgend über alle Nachbarn \vec{R}_j summiert wird oder mit umgekehrter Reihenfolge, ist prinzipiell egal, da der Differentialoperator D^α zu den linearen Operatoren gehört. Als Beispiel soll an dieser Stelle nur das Matrixelement (s, s) aufgeführt werden, und auf die komplette Darstellung aller Matrixelemente wird ebenso verzichtet, da die Rechnung trivial ist:

$$\begin{aligned}
 (s, s) = & E_{ss}(000) + 4E_{ss}(\sqrt{3}10) + 2E_{ss}(040) + 2E_{ss}(004) \\
 & + 2E_{ss}(020) + 4E_{ss}(2 \cdot \sqrt{3}20) + 2E_{ss}(2 \cdot \sqrt{3}00) + 2E_{ss}(002) \\
 & + 4E_{ss}(\sqrt{3}30) + 4E_{ss}(022) + 8E_{ss}(\sqrt{3}12) \\
 & + \left(-4E_{ss}(\sqrt{3}12)c^2 - 2E_{ss}(022)c^2 - 4E_{ss}(004)c^2 - E_{ss}(002)c^2 \right) \cdot kz^2 \\
 & + \left(-E_{ss}(020)a^2 - E_{ss}(\sqrt{3}12)a^2 - 2E_{ss}(022)a^2 - \frac{1}{2}E_{ss}(\sqrt{3}10)a^2 \right. \\
 & \left. - 4E_{ss}(040)a^2 - \frac{9}{2}E_{ss}(\sqrt{3}30)a^2 - 2E_{ss}(2 \cdot \sqrt{3}20)a^2 \right) \cdot ky^2 \\
 & + \left(-\frac{3}{2}E_{ss}(\sqrt{3}10)a^2 - 3E_{ss}(\sqrt{3}12)a^2 - \frac{3}{2}E_{ss}(\sqrt{3}30)a^2 \right. \\
 & \left. - 6E_{ss}(2 \cdot \sqrt{3}20)a^2 - 3E_{ss}(2 \cdot \sqrt{3}00)a^2 \right) \cdot kx^2. \tag{4.37}
 \end{aligned}$$

4.7 Anpassung an $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Hamiltonmatrix

Ein weiteres Problem für den korrekten Vergleich zwischen Taylor entwickelter EBOM-Matrix und einer $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Hamiltonmatrix stellt der verwendete Satz von Basisfunktionen dar. Damit ein Vergleich erfolgreich sein kann, müssen beide Basen identisch sein, auch in der Reihenfolge der Basisfunktionen. Mitunter kann es nötig sein, einen Basiswechsel von den Kugelflächenfunktionen $|l, m\rangle$ in die sp^3 -Basis vorzunehmen, daher findet sich im Anhang eine kurze Erläuterung der entsprechenden Transformation.

Die Wahl der zur Anpassung zu verwendeten $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Hamiltonmatrix ist keine triviale Frage ohne Literaturkenntnis und Wissen um den $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Formalismus. Beispielsweise führt die Entkopplung in einen 2-Band Effektivmassen-Hamiltonoperator für die Leitungsbänder und einen 6-Band $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Hamiltonoperator für die Valenzbänder zu einer signifikanten Überschätzung der Einteilchen Elektron-Energien im $In_x Ga_{1-x} N/GaN$ -Materialsystem für Quantenpunkte und damit auch zu überschätzten Übergangsenergien der Exzitonen [47]. Das InN/GaN Materialsystem zeichnet sich durch eine vergleichsweise geringe Bandlücke aus, so dass für die Anpassung ein $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Hamilton aus einem 8-Band Ansatz mit Spin-Bahn-Wechselwirkung und voller Valenzband-Leitungsband Kopplung [47] verwendet werden soll, um auch den Einfluss des Dipolmatrixelementes zwischen Valenz- und Leitungsband korrekt berücksichtigen zu können.

Der direkte Vergleich der $\vec{k} \cdot \vec{p}$ - und bis zur zweiten Ordnung entwickelten EBOM Matrixelemente liefert 17 Bestimmungsgleichungen in den Dreizentren-Integralen und weitere vier Gleichungen können durch Berechnung des analytischen Ausdrückes der Eigenwerte am Γ -Punkt erhalten werden. Diese 21 Gleichungen werden vorzugsweise in einem Computeralgebrasystem unter Verwendung der vorgestellten modifizierten Zweizentren-Näherung für die Zweizentren-Integrale gelöst und bilden dann die Nächste-Nachbar Parametrisierung (FNN) des EBOM, wobei sich einige Zweizentren-Integrale bzw. auch Bestimmungsgleichungen als identisch aufgrund von Symmetrien oder Entartungen erweisen können. Es stellt sich heraus, dass letztendlich alle zwölf Zweizentren-Integrale durch alle zwölf empirischen Größen ausdrückbar sind. Explizit gehen folgende $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Parameter und Eigenenergien ein:

- Bandlücke am Γ -Punkt: $E_g = \Gamma_1^c - \Gamma_6^v$, wobei $\Gamma_6^v = 0$ gewählt wird, d.h. alle Energien werden relativ zur Valenzbandoberkante gemessen.
- Kane-Parameter E_p^{\parallel} und E_p^{\perp} , die in Beziehung zu den Dipol-Matrixelementen stehen.
- Effektive Elektronenmassen m_e^{\parallel} und m_e^{\perp} .
- Valenzbandparameter $\{A_1, A_2, A_3, A_4, A_5, A_6\}$, die unter anderem in Beziehung zu den effektiven Massen der A -, B - und C -Lochbänder in Wurtzit stehen, analog zu den Luttinger Parametern der Zinkblende-Struktur.

Lediglich an den Parameter A_7 kann nicht angepasst werden, da dieser im $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Hamiltonoperator linear in k_x bzw. k_y auftaucht, diesbezügliche Terme aber in der Taylor-Entwicklung nicht vorkommen. Auf die Auswirkungen dieses Parameters wird später in der Diskussion der Ergebnisse eingegangen. Im Anhang findet sich die FNN-Parametrisierung wieder.

4.8 Anpassung an Eigenenergien der ersten Brillouin-Zone

Für die Parametrisierung mit Kopplungen an übernächste Nachbarn (SNN) soll zusätzlich an folgende Eigenenergien (relativ zu Γ_6^v) an Punkten hoher Symmetrie in der ersten Brillouin-Zone angepasst werden.

- A -Punkt: $A_{1,3}^c, A_{5,6}^v, A_{1,3}^v$.
- L -Punkt: $L_{1,3}^c, L_{1,3}^v, L_{2,4}^v, L_{1,3'}^v$.
- M -Punkt: $M_1^c, M_4^v, M_3^v, M_1^v$.
- H -Punkt: $H_3^c, H_3^v, H_{3'}^v$.

4.8 Anpassung an Eigenenergien der ersten Brillouin-Zone

Die der irreduziblen Darstellung entsprechenden Bezeichnungen der Energien sind aus [48] entnommen. Zum besseren Verständnis des nun folgenden Gedankenganges sollte Tab.(4.2) betrachtet werden.

	FNN	SNN
Eigenwertberechnung an Symmetriepunkten	4	20 (= 4 + 16)
Direkter Vergleich der Matrixelemente	17	18
Gesamtzahl der Gl.	21	38
Gesamtzahl der Gl. nach Zweizentren-Näherung	12	32
Anzupassende Zweizentren-Integrale	12	34
Verfügbare empirische Parameter	12	26
Angepasste Zweizentren-Integrale	12	26

Tabelle 4.2: Übersicht über die Anzahl der Bestimmungsgleichungen, empirischen Parameter und Zweizentren-Integrale

Durch die Berechnung der analytischen Ausdrücke für die Eigenenergien an den oben aufgelisteten Symmetriepunkten können weitere 16 Bestimmungsgleichungen erhalten werden, die dann ergänzend in das zu lösende Gleichungssystem eingehen. Natürlich muss auch ein erneuter Vergleich mit der $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Hamiltonmatrix erfolgen, aus der sich nun 18 statt nur 17 Gleichungen ergeben. Leider liegen trotz der Anzahl von insgesamt 38 Gleichungen aufgrund von Entartungen und der modifizierten Zwei-Zentren Näherung nur effektiv 32 Bestimmungsgleichungen für die Bestimmung der 34 Zwei-Zentren Integrale vor. Letztendlich lassen sich dann auch nur 26 Zwei-Zentren Integrale durch empirische Parameter ausdrücken und alle anderen mussten zu null gewählt werden, damit eine Lösung existiert, was nicht verwunderlich ist, da auch insgesamt nur 26 empirische Parameter (16 Eigenenergien und zehn $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Parameter) vorliegen. Eine zusätzliche Genauigkeitssteigerung wäre nur durch eine weitere Anpassung an die Energien des K -Punktes zu erwarten. Im Anhang ist die komplette SNN-Parametrisierung aufgelistet.

5 Modellierung von Wurtzit-Nanostrukturen

5.1 Modellansätze für niederdimensionale Strukturen

Bei der Modellierung von Halbleiter-Nanostrukturen tritt im Allgemeinen der Verlust von Translationsinvarianz in bestimmten Raumrichtungen auf, da es sich um Heterostrukturen handelt. Somit muss für jedes Symmetrieproblem ein geeigneter Ansatz für die Gesamtwellenfunktion gefunden werden, was auf unterschiedliche Hamiltonmatrizen führt. Im Folgenden sollen nur die Ansätze und Ergebnisse für die Matrixeigenwertprobleme ohne Rechnung gezeigt werden, da diese völlig analog zu Kapitel 5.1 durchzuführen sind.

5.1.1 Quantenpunkte

Speziell Quantenpunkte, die im Rahmen dieser Arbeit simuliert werden sollen, besitzen in keiner Raumrichtung Translationsinvarianz. Daher kann die Gesamtwellenfunktion als Linearkombination aus an den Gitterplätzen \vec{R}_n lokalisierten effektiven Orbitalen angesetzt werden:

$$|\psi\rangle = \sum_{\nu,\sigma} c_{\nu,\sigma} |\vec{R}_n, \nu, \sigma\rangle. \quad (5.1)$$

Die Bildung von Bloch-Summen der effektiven Orbitale fällt weg. Die Hamiltonmatrix der Nanostruktur für die Gitterplätze \vec{R}_m bzw. \vec{R}_n ergibt sich somit nach kurzer Rechnung zu:

$$H_{m,\nu',\sigma';n,\nu,\sigma} = \langle \vec{R}_m, \nu', \sigma' | \hat{H} | \vec{R}_n, \nu, \sigma \rangle. \quad (5.2)$$

5.1.2 Quantendrähte

Charakteristisch für Quantendrähte ist der Verlust von Translationsinvarianz in zwei Raumrichtungen. Obwohl diese im Rahmen der Arbeit nicht untersucht werden, sollen die generellen Überlegungen der Vollständigkeit wegen ebenso gezeigt werden. Wir nehmen daher Translationsinvarianz in z -Richtung an. Die Gesamtwellenfunktion ist daher durch Bildung von Bloch-Summen bezüglich dieser

Raumrichtung zu konstruieren und lässt sich nach $\vec{k}^{\parallel} = (0, 0, k_z)$ klassifizieren:

$$|\psi\rangle = \sum_{\nu, \sigma} c_{\nu, \sigma} \sqrt{\frac{L_0}{L}} \sum_{\vec{R}_n^{\parallel}} e^{i\vec{k}^{\parallel} \cdot \vec{R}_n^{\parallel}} |\vec{R}_n^{\perp} + \vec{R}_n^{\parallel}, \nu, \sigma\rangle, \quad \vec{k}^{\parallel} \in 1.\text{BZ}. \quad (5.3)$$

Es findet somit eine Zerlegung der Gitterplatzvektoren $\vec{R}_n = \vec{R}_n^{\perp} + \vec{R}_n^{\parallel}$ mit Bildung der Bloch-Summen bezüglich der z -Ebenen, d.h. \vec{R}_n^{\parallel} statt. $\sqrt{L_0/L}$ sorgt für die Normierung der Wellenfunktion. Auf diese Weise ergibt sich ein Matrixeigenwertproblem für die Gitterplätze \vec{R}_m^{\perp} bzw. \vec{R}_n^{\perp} in der zu simulierenden xy -Ebene:

$$H_{m, \nu', \sigma'; n, \nu, \sigma} = \sum_{\vec{R}_j^{\parallel}} e^{i\vec{k}^{\parallel} \cdot \vec{R}_j^{\parallel}} \langle \vec{R}_m^{\perp}, \nu', \sigma' | \hat{H} | \vec{R}_n^{\perp} + \vec{R}_j^{\parallel}, \nu, \sigma \rangle. \quad (5.4)$$

Summiert wird hier über alle benachbarten Kopplungsrichtungen \vec{R}_j^{\parallel} in z -Richtung zur gegebenen Position in der $x - y$ -Ebene.

5.1.3 Quantenfilme

Bei Quantenfilmen liegt im Allgemeinen in einer Raumrichtung keine Translationsinvarianz mehr vor. Im Folgenden nehmen wir in z -Richtung eine verschwindende Translationsinvarianz an, dieser Fall tritt z.B. bei der Simulation des Wetting-Layers für polare, in c -Richtung gewachsene Quantenpunkte in Wurtzit auf. Der Verlust der Translationsinvarianz findet hier also in Wachstumsrichtung statt. Die Gesamtwellenfunktion muss somit Bloch-Summen bezüglich der $x - y$ -Ebene enthalten:

$$|\psi\rangle = \sum_{\nu, \sigma} c_{\nu, \sigma} \sqrt{\frac{A_0}{A}} \sum_{\vec{R}_n^{\perp}} e^{i\vec{k}^{\perp} \cdot \vec{R}_n^{\perp}} |\vec{R}_n^{\parallel} + \vec{R}_n^{\perp}, \nu, \sigma\rangle, \quad \vec{k}^{\perp} \in 1.\text{BZ}. \quad (5.5)$$

Die Wellenfunktion lässt sich folglich nach $\vec{k}^{\perp} = (k_x, k_y, 0)$ klassifizieren. \vec{R}_n^{\perp} bezeichnet die zu simulierenden z -Ebenen der Nanostruktur und der Faktor $\sqrt{A_0/A}$ sorgt für die Normierung bei Summation über alle zugehörigen Kopplungsrichtungen \vec{R}_n^{\perp} in xy -Richtung zu der jeweiligen z -Ebene \vec{R}_n^{\parallel} . Dieser Ansatz führt letztendlich auf folgendes Matrixeigenwertproblem für die Ebenen \vec{R}_m^{\parallel} bzw. \vec{R}_n^{\parallel} :

$$H_{m, \nu', \sigma'; n, \nu, \sigma} = \sum_{\vec{R}_j^{\perp}} e^{i\vec{k}^{\perp} \cdot \vec{R}_j^{\perp}} \langle \vec{R}_m^{\parallel}, \nu', \sigma' | \hat{H} | \vec{R}_n^{\parallel} + \vec{R}_j^{\perp}, \nu, \sigma \rangle. \quad (5.6)$$

Die Summation wird hier über alle benachbarten Kopplungsrichtungen \vec{R}_j^{\perp} in $x - y$ -Richtung zur jeweiligen z -Ebene ausgeführt.

5.2 Randbedingungen

Bei der numerischen Simulation von Nanostrukturen wird die Geometrie des Problems endlich gewählt, d.h. die Berechnung erfolgt auf einer Superzelle mit zumindest in einer Raumrichtung endlichen Abmessungen. Die Frage ist nun, wie die Ränder behandelt werden sollen, da sich an der Rändern bzw. Oberflächen der Superzelle unphysikalische lokalisierte Zustände, sogenannte Oberflächenzustände ausbilden können. Eine Möglichkeit diese artifiziellen Oberflächenzustände zu vermeiden, ist einerseits die Absättigung der Bindungen am Rand [37] oder das Einführen von periodischen Randbedingungen.

Sofern eine Absättigung der Bindungen mit starren Randbedingungen als Methode gewählt wird, ist die Superzelle entsprechend groß zu wählen, damit die elektronischen Wellenfunktion, die in der Nanostruktur lokalisiert sein sollen, am Rand hinreichend abgefallen sind. In dieser Arbeit soll allerdings der andere Weg beschritten werden, da sich der energetische Einfluß der periodischen Randbedingungen durch ein künstliches periodisches Fortsetzen der Superzelle als gering erwiesen hat [32]. Der Vorteil von Verwendung periodischer Randbedingungen liegt nun darin, dass ein störender Einfluss der Ränder nicht mehr vorhanden ist und die Superzelle im Vergleich kleiner gewählt werden kann.

Für die Behandlung von Wurtzit-Strukturen bietet sich die Verwendung einer hexagonalen Superzelle mit C_{6v} -Symmetrie an, um die durch den EBOM-Ansatz hervorgerufene C_{6v} -Symmetrie des Problems zu erhalten. Dieser Ansatz sollte eine Verbesserung gegenüber den bisher verwendeten C_{4v} -symmetrischen Superzellen für Wurtzit-Probleme liefern, die die Symmetrie des Problems künstlich verändern [37] können.

Die Implementation von periodischen Randbedingungen in kubischer Symmetrie ist als eher simpel zu erachten im Vergleich zu hexagonaler Symmetrie. Daher muss ein funktionierender Algorithmus zur Berechnung periodischer Kopplungsrichtungen für prinzipiell beliebige Geometrien & Größen der Superzelle entwickelt werden, sofern der Raum mit der Superzelle periodisch ausgefüllt werden kann. Die in dieser Arbeit entwickelte mathematische Grundlage über simple Vektorrechnung wird im Anhang erklärt.

5.3 Spin-Bahn-Wechselwirkung und Kristallfelder

Die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung und der Kristallfeldaufspaltung findet ganz ähnlich zur Implementation bei Volumenmaterialien statt. Die jeweiligen Matrizen $\underline{\underline{H}}^{so}$ und $\underline{\underline{H}}^{cr}$ werden der zur jeweiligen Nanostruktur zugehörigen Hamiltonmatrix $\underline{\underline{H}}$ additiv hinzugefügt:

$$\begin{aligned} \langle \vec{R}_m, \nu', \sigma' | \hat{H} | \vec{R}_n, \nu, \sigma \rangle_{final} &= \langle \vec{R}_m, \nu', \sigma' | \hat{H} | \vec{R}_n, \nu, \sigma \rangle \\ &+ \left\{ \begin{pmatrix} \underline{\underline{H}}^{cr} & 0 \\ 0 & \underline{\underline{H}}^{cr} \end{pmatrix} + \underline{\underline{H}}^{so} \right\} \delta_{m,n}. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Physikalisch spiegelt die δ -Relation die Berücksichtigung der beiden Effekte bei Kopplung von gleichen Gitterplätzen im Falle von Quantenpunkten, von gleichen Säulen bei Quantendrähten bzw. gleichen Schichten bei Quantenfilmen wieder.

5.4 Polarisationseffekte in Wurtzit-Heterostrukturen

In diesem Abschnitt sollen kurz weitere wichtige physikalische Effekte diskutiert werden, die essentiell zur korrekten Beschreibung von Nanostrukturen bzw. speziell von Wurtzit Heterostrukturen notwendig sind, aber im Rahmen dieser Arbeit nur teilweise berücksichtigt werden.

5.4.1 Verspannungsinduzierte Piezofelder

Generell treten beim Wachstum von Halbleiter-Heterostrukturen Verspannungen aufgrund unterschiedlicher Gitterkonstanten der Konstituenten auf. Der Abbau dieser Verspannungen äußert sich durch variierende Bindungswinkel und Bindungslängen in der Nanostruktur. Somit sind einerseits die EBOM-Matrixelemente geeignet zu modifizieren, da Abweichungen der \vec{R}_n vom idealen hexagonalen Bravais-Gitter zu erwarten sind. Hinzu kommt erschwerend die Tatsache, dass die Abweichungen vom idealen Gitter unbekannt sind und, sofern mikroskopisch genau gearbeitet werden soll, erst das Verspannungsfeld berechnet werden muss, was an sich ein eigenes nicht triviales Problem darstellt.

Weiterhin tritt durch das Verspannungsfeld der Effekt der verspannungsinduzierten Polarisierung auf. Da die Ladungsschwerpunkte im Gitter aufgrund der unterschiedlichen Bindungswinkel und Bindungslängen nicht mehr aufeinander fallen, werden über die Nanostruktur hinweg Dipolmomente $\vec{p}_i(\vec{r})$ induziert, die zu einer nichtverschwindenden Polarisationsladungsdichte $\rho_{st}(\vec{r})$ führen:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{P}(\vec{r}) = -\rho_{st}(\vec{r}) \quad (5.8)$$

Über die Poisson-Gleichung ist diese mit einem elektrostatischen Potential $\Phi_{st}(\vec{r})$ verknüpft,

$$\Delta\Phi_{st}(\vec{r}) = \frac{\rho_{st}(\vec{r})}{\epsilon_0\epsilon_r(\vec{r})} - \frac{1}{\epsilon_r(\vec{r})}\nabla\Phi_{st}(\vec{r})\nabla\epsilon_r(\vec{r}), \quad (5.9)$$

was zu einem räumlich variierenden Beitrag zur potentiellen Energie $V_{st}(\vec{r})$ führt:

$$V_{str}(\vec{r}) = -e_0 \cdot \Phi_{st}(\vec{r}). \quad (5.10)$$

Dieser zusätzliche energetische Beitrag modifiziert das Einschlusspotential der Nanostruktur und somit die Eigenenergien sowie Wellenfunktionen. Die Berücksichtigung im Hamiltonoperator kann analog zur Kristallfeldaufspaltung behandelt werden, also mit einem gitterplatzdiagonalen additiven Beitrag. Der erste Term aus Gl.(5.9) ist die echte dreidimensionale Ladungsdichte, der zweite hingegen spiegelt die Oberflächenladungsdichte der Polarisation aufgrund der räumlichen Inhomogenität der Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_r(\vec{r})$ wieder. Allerdings soll im Folgenden der Beitrag des zweiten Termes als vernachlässigbar angesehen werden.

In dieser Arbeit wird aber auf den Effekt der verspannungsinduzierten Polarisation verzichtet, da für eine exakte mikroskopische Beschreibung das Verspannungsfeld der Wurtzit-Struktur berechnet werden muss, was an sich eine anspruchsvollere Aufgabe darstellt. Ebenso würde die Berechnung des Verspannungsfeldes auf dem hexagonalen Bravais-Gitter zu einem Feld mit zu hoher Symmetrie führen, besser geeignet wäre ein echtes Wurtzit Verspannungsfeld, welches dann auf das hexagonale Gitter interpoliert wird.

5.4.2 Spontane Polarisation

Auf ähnliche Weise äußert sich der Effekt der spontanen Polarisation in Wurtzit-Heterostrukturen. Da das ideale Verhältnis zwischen c - und a -Achse $u = \sqrt{8/3}$ in der Realität abweicht, ergibt sich über die Wurtzit- Einheitszelle eine Netto-Dipolmoment, da wieder eine Trennung der Ladungsschwerpunkte erfolgt. Allerdings sind Kristalle in der Natur elektrisch neutral, so dass Gl.(5.11) nur an Grenzflächen in Wurtzit-Heterostrukturen zu einem nichtverschwindenden Beitrag der spontanen Polarisationsladungsdichte ρ_{sp} führt. Im Falle von Wurtzit ist $\vec{P} \sim e_z$, so dass dieser Effekt über das zugehörige Potential $\Phi_{sp}(\vec{r})$ zu einer stärkeren Lokalisierung der elektronischen Wellenfunktion für die Elektronen in positiver z -Richtung an der Grenzfläche der Heterostruktur und für die Löcher in negativer z -Richtung an der Grenzfläche führen sollte.

Für die Berechnung der zusätzlichen potentiellen Energie der Polarisation wird mit $\vec{P} = P_{sp} \cdot e_z$ zunächst

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{P}(\vec{r}) = -\rho_{sp}(\vec{r}) \quad (5.11)$$

berechnet und dann

$$\Delta\Phi_{sp}(\vec{r}) = \frac{\rho_{sp}(\vec{r})}{\epsilon_0\epsilon_r(\vec{r})} \quad (5.12)$$

gelöst. Anschließend ergibt sich der energetische Beitrag zu

$$V_{sp}(\vec{r}) = -e_0 \cdot \Phi_{sp}(\vec{r}). \quad (5.13)$$

Sollten in späteren Rechnungen auch die verspannungsinduzierte Polarisation mitberücksichtigt werden, so ist $\rho(\vec{r}) = \rho_{st}(\vec{r}) + \rho_{sp}(\vec{r})$ zu setzen. Diese Energien modifizieren dann nach [37] die gitterplatzdiagonalen Hopping-Matrixelemente:

$$\langle \vec{R}_m, \nu', \sigma' | \hat{H} | \vec{R}_n, \nu, \sigma \rangle_{Pol} = \langle \vec{R}_m, \nu', \sigma' | \hat{H} | \vec{R}_n, \nu, \sigma \rangle + V_{sp}(\vec{r}) \delta_{mn} \delta_{\nu' \nu} \delta_{\sigma' \sigma} \quad (5.14)$$

Für die numerische Lösung von Gl.(5.12) kann der Laplace-Operator intuitiv folgendermaßen approximiert bzw. diskretisiert werden:

$$\Delta \Phi_{sp}(\vec{r}) \approx \sum_{\alpha} \frac{\Phi_{sp}(\vec{r} + h_{\alpha} \vec{v}_{\alpha}) - 2\Phi_{sp}(\vec{r}) + \Phi_{sp}(\vec{r} - h_{\alpha} \vec{v}_{\alpha})}{h_{\alpha}^2} \quad (5.15)$$

Wir verwenden also die symmetrisierte Form der Richtungsableitung (auch bekannt als Gâteaux-Differential) zweiter Ordnung, was auf ein lineares Gleichungssystem in Matrixform führt. Die Menge der Einheitsvektoren \vec{v}_{α} mit zugehörigem Normierungsfaktor h_{α} , in deren Richtung die Ableitung ausgeführt werden soll, läuft prinzipiell aufgrund der Symmetrie über das verwendete hexagonale Bravais-Gitter. Für die numerische Berechnung läuft α über die Vektoren der nächsten Nachbarn mit oder ohne Berücksichtigung von periodischen Randbedingungen. In Abb.(5.1) und Abb.(5.2) ist die auf diese Weise berechnete potentielle Energie $V_{sp}(\vec{r})$ in einem Querschnitt ($y = y_0$) für einen InN/GaN Quantenpunkt des Typs C nach Tab.(8.6) bzw. in der hexagonalen Superzelle nach Abb.(8.1) gezeigt mit und ohne periodische Randbedingungen.

Die Berechnung des Polarisationsfeldes auf der kleinen hexagonalen Superzelle der Nanostruktur nach Abb.(8.1) führt natürlich auf ein nicht auskonvergiertes Potential, welches am Rand weit genug abgefallen ist. Beispielsweise wurde in [36] auf einer wesentlich größeren Zelle mit starren Randbedingungen gerechnet und anschliessend diese für die Quantenpunktberechnung passend zurechtgeschnitten. Ausserdem wurden dort nur Ableitungen in z -Richtung betrachtet, in dieser Arbeit hingegen verwenden wir ja auch xy -Richtungen in Gl.(5.15). Im Vergleich zu [36] ergibt sich in diesen beiden Bildern einerseits eine andere Potentialdifferenz von 0.1 eV im Gegensatz zu 0.2 V und andererseits ist der Konturverlauf aufgrund der Berücksichtigung von xy -Richtungen für den Laplace-Operator hier glatter. Wenn explizit der Einfluss des zusätzlichen elektrostatischen Potentials auf die im Quantenpunkt gebundenen Einteilchen-Zustände untersucht wird, wird näher auf die Unterschiede in der Berechnung des elektrostatischen Potentials eingegangen und eine optimale Empfehlung ausgesprochen.

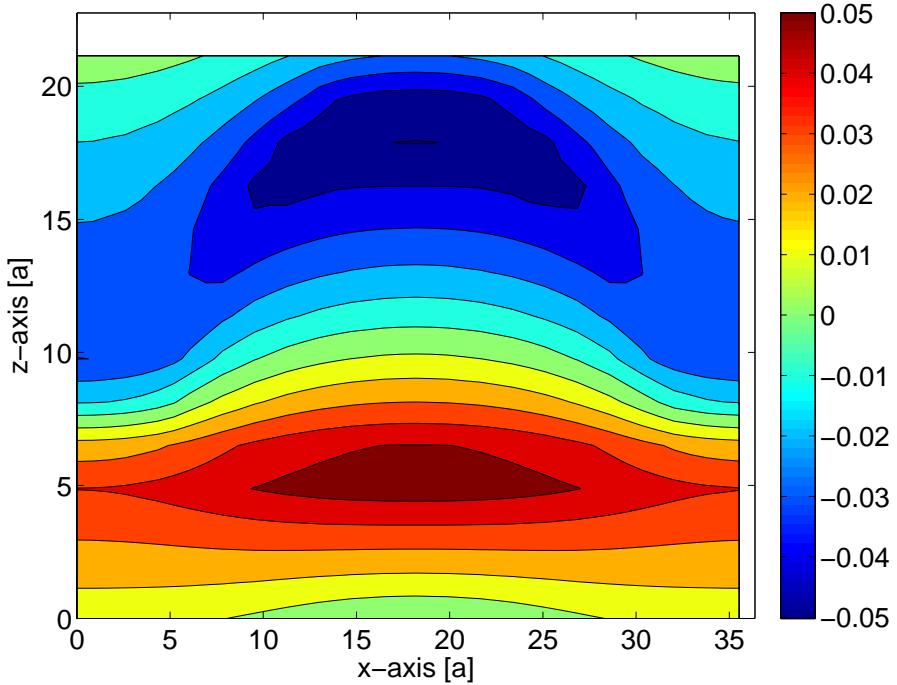


Abbildung 5.1: Konturplot der elektrostatischen potentiellen Energie in eV mit periodischen Randbedingungen.

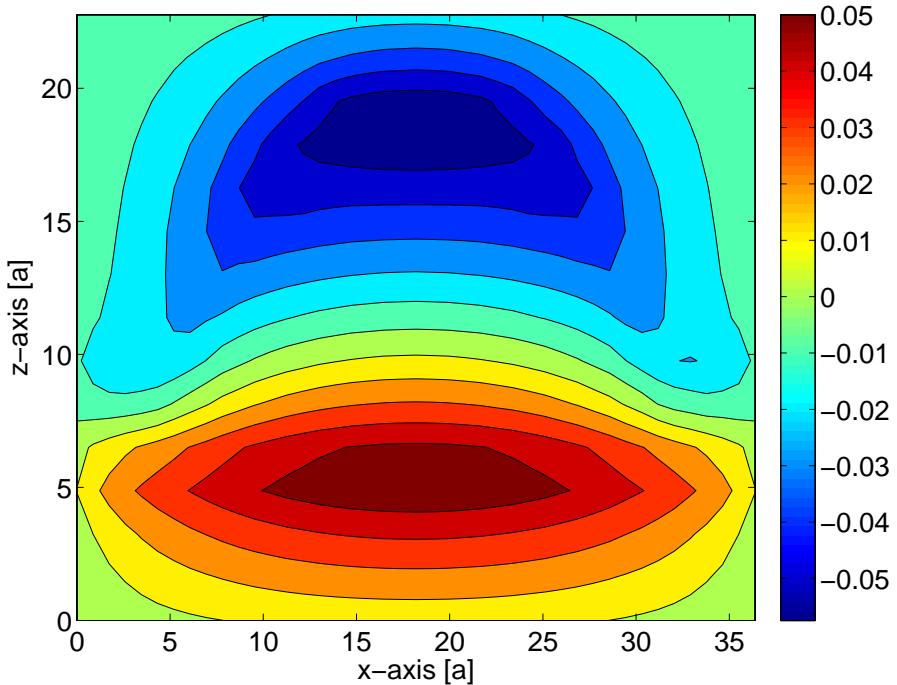


Abbildung 5.2: Konturplot der elektrostatischen potentiellen Energie in eV mit starren Randbedingungen.

Teil B: Berechnung elektronischer Eigenschaften

6 Materialparameter

Für alle nachfolgenden Rechnungen verwenden wir einen gemischten Satz von empirischen Parametern. Für die Bandlücken, Kristallfeldaufspaltung, Spin-Bahn-Aufspaltung und die Gitterkonstanten halten wir uns an eine Zusammenstellung für Nitrid-Materialsysteme der letzten Jahre aus [44] mit dem Vorteil, dass hier aufgrund des Vergleichs von zahlreichen experimentellen und theoretischen Berechnungen sich ein empfohlener Parametersatz herauskristallisiert hat. Dennoch ist anzumerken, dass gerade die Bandlücke von InN in der Literatur immer noch diskutiert wird und Gegenstand aktueller Untersuchungen ist [19].

Weiterhin wird der Rest von offenen Parametern aus [34] verwendet, mit der Begründung, dass einerseits der Parametersatz konsistent für alle III-Nitride (GaN, InN & AlN) vorliegt, sehr aktuell ist und andererseits der zugehörige $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Hamiltonoperator [47] aufgrund der vollen Berücksichtigung von Valenzband-Leitungsband-Kopplung ebenso vorhanden ist. Die Valenzbandparameter für InN-Wurtzit aus [44] führen bei voller VB/CB Kopplung zu unnatürlichen positiven Krümmungen in der Bandstruktur und sind nach [19] überholt bzw. veraltet. Letztere liegen auch eher in der Größenordnung des Parametersatzes von [34]. Der Parametersatz aus [44] für die Valenzbänder im InN funktioniert gut für [41] und mag vielleicht auch für andere Valenzband-Leitungsband entkoppelte $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Ansätze [11] oder [14] geeignet sein, aber nicht zwangsläufig ohne Modifikation dieser Parameter in unserem Fall.

Daher sollte vor jeder Modellierung einer Nanostruktur der Parametersatz gründlich geprüft werden. Gerade für InN mit einer sehr kleinen Bandlücke von 0.78 eV ist eine solche Entkopplung mitunter nicht mehr gerechtfertigt. Für die Zukunft sollte vielleicht der komplette Parametersatz aus [34] verwendet werden, da dieser der aktuellste vorhandene Satz ist und eine neue korrigierte Übersicht wie vor einiger Zeit in [44] erschienen, noch auf sich warten lässt. Da allerdings das EBOM Modell in erster Linie mit einem voll mikroskopischen Tight-Binding Ansatz verglichen werden soll, ist es zumindest ratsam, die Bandlücken und den Valenzbandversatz analog zu [37] zu wählen, damit im Rahmen einer Modellstudie die Vergleichbarkeit besser erfüllt ist.

Die für die Übernächste-Nachbar Parametrisierung notwendigen Eigenenergien an Punkten hoher Symmetrie in der ersten Brillouin-Zone werden aus einer etwas älteren Pseudopotential-Rechnung [48] entnommen, da hier entsprechende Energien relativ zu Γ_{6v} tabellarisch für GaN und InN vorliegen, was nicht unbedingt in aktuelleren Rechnungen [18] oder [19] der Fall sein muss. Hier böte

6 Materialparameter

sich somit noch eine Optimierungsmöglichkeit, auch wenn sich der energetische Einfluß durch die Übernächste-Nachbar Parametrisierung in den Ergebnissen für Quantenpunkte im Bereich von meV abspielen wird. Für die Bandstrukturberechnungen von Volumenmaterialien fallen diese natürlich stärker ins Gewicht.

Bei der Simulation von Nano- bzw. Heterostrukturen aus unterschiedlichen Materialien ist ergänzend noch der sogenannte Valenzbandversatz hinzuzufügen, da natürlich die Valenzbandoberkanten in Heterostrukturen nicht beide auf Null fallen. Details zu dieser Problematik sind [44] zu entnehmen, daher wird in dieser Arbeit der empfohlenede Valenzbandversatz von $\Delta E_v = 0.5$ eV für InN analog zu [36] verwendet. Das bedeutet, dass alle Diagonalelemente von InN bei der Simulation von Heterostrukturen um diesen Wert ΔE_v erhöht werden. Auf diese Weise wird folglich das Einschlusspotential für die Lochzustände generiert.

Ausserdem soll bei Kopplungen von Gitterplätzen, -schichten oder -säulen aneinander, die mit unterschiedlichen Materialien besetzt sind, das arithmetische Mittel der zugehörigen Kopplungsmatrizen verwendet werden. Diese Methode hat schon bei voll mikroskopischen Tight-Binding-Ansätzen [37] zum Erfolg geführt und eine andere Vorgehnsweise müsste zunächst auch begründet werden.

7 Bandstrukturberechnungen für III-Nitride

In diesem Abschnitt sollen die wesentlichen Ergebnisse der Bandstrukturberechnungen nach Gl.(4.13) für die Materialen GaN und InN als Mitglieder der III-Nitride im Wurtzit-EBOM präsentiert werden, da in den folgenden Kapiteln auf Basis dieser Materialsysteme niederdimensionale Strukturen auf elektronische Eigenschaften hin untersucht werden sollen. Dazu wird zunächst das für die Anpassung verwendete $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Modell aus [47] gezeigt und im Anschluss daran die entwickelte EBOM Parametrisierung in beiden Detailstufen diskutiert, d.h. mit Kopplungen an nächste und Übernächste-Nachbarn. Abschließend finden sich zum Vergleich Pseudopotentialrechnungen für beide Materialsysteme.

7.1 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Modell

In Abb.(7.1) findet sich die mittels $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Modell berechnete Bandstruktur für den irreduziblen Anteil der hexagonalen Brillouin-Zone der Wurtzit-Struktur wieder. Ergänzend sind die entsprechenden Punkte hoher Symmetrie eingetragen, entsprechend Abb.(1.3). Die Dispersion ist in der Umgebung des Γ -Punktes parabelförmig, wie man es auch erwarten würde, und bis zur zweiten Ordnung in \vec{k} korrekt. Zum Rand der ersten Brillouin-Zone hin allerdings wird das Modell ungenau, was daran zu erkennen ist, dass die Bänder zu große Bandbreiten aufweisen. Die Anwendbarkeit eines solchen Modells wird damit begründet, dass der relevante Bereich zur Modellierung von Nanostrukturen in Materialsystemen mit direkter Bandlücke am Γ -Punkt gerade die Umgebung dieses Punktes ist und somit große $|\vec{k}|$ -Werte geringe Beiträge liefern. In Abb.(7.2) ist die Umgebung des Γ -Punktes für die Valenzbandstruktur aufgetragen. Es sind eindeutig die Schwerloch-, Leichtloch- und Split-Off-Bänder zu erkennen, die aus der Kristallfeldaufspaltung und Spin-Bahn-Wechselwirkung resultieren und im Rahmen des $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Modells gut beschrieben werden. In Wurtzit werden diese auch absteigend als A, B und C-Bänder bezeichnet. Auf die Bezeichnung entsprechend der irreduziblen Darstellung wurde verzichtet. Weiterhin bewirkt der $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Parameter A_7 eine weitere Aufspaltung der Bänder in Richtung M-Punkt bzw. k_x - k_y -Ebene und kann zu einer verbesserten Beschreibung der Valenzbänder führen. Details sind [14] zu entnehmen.

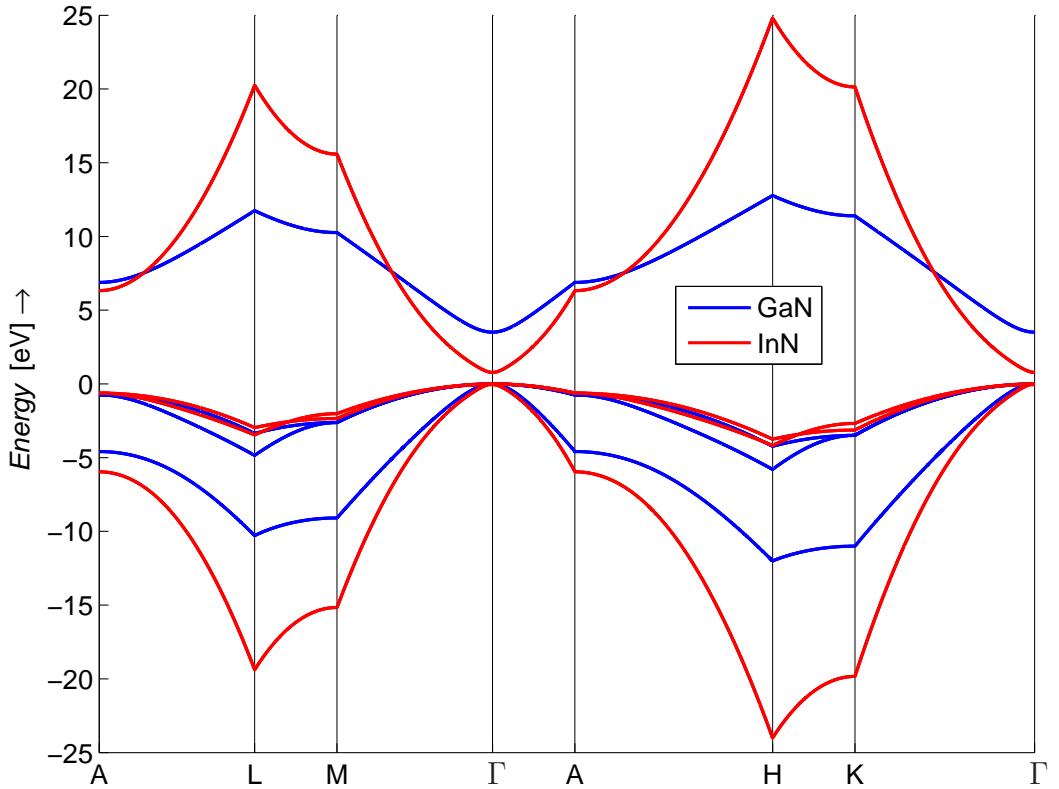


Abbildung 7.1: Komplette Bandstruktur im $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Modell aus [47].

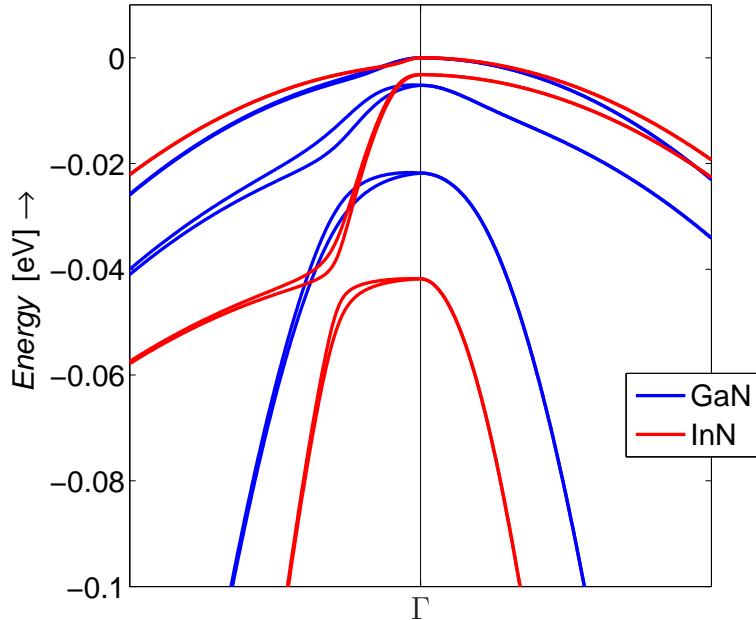


Abbildung 7.2: Valenzbandstruktur im $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Modell aus [47].

7.2 Effective Bond-Orbital Modell

Nun werfen wir einen Blick auf die entsprechenden mittels EBOM berechneten Bandstrukturen. Bei Betrachtung der Nächsten-Nachbar Parametrisierung in Abb.(7.3) fällt zunächst die im Vergleich zum $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Ansatz stark reduzierte Bandbreite auf, was an sich eine Verbesserung darstellt. Weiterhin erkennt man teilweise für große $|\vec{k}|$ -Werte sogenanntes Band-Kissing (d.h. Bänder berühren oder kreuzen sich scheinbar). Trotz der sp^3 -Basis, die auf dem hexagonalen Bravais-Gitter diskretisiert liefert das Modell eine brauchbare Bandstruktur, die schon näher an Pseudopotential-Rechnungen [18] liegt, als der $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Ansatz. Bei einem genaueren Blick auf die Umgebung des Γ -Punktes in Abb.(7.3) sehen wir eine sehr gut reproduzierte Valenzbandstruktur aus dem $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Ansatz. Dies ist auch nicht verwunderlich, da der EBOM-Ansatz bei einer Entwicklung bis zur zweiten Ordnung in \vec{k} mit dem $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Hamilton identisch wird, sofern der Parameter A_7 zu null gewählt wird. Aus diesem Grund liegt auch diese zusätzliche Aufspaltung im EBOM nicht vor, d.h. die Entwicklung in \vec{k} bringt keine in \vec{k} linearen Terme hervor mit denen eine Anpassung hätte stattfinden können. Hier zeigt das EBOM also eine Schwäche. Dennoch überwiegen die Vorteile gegenüber einem Kontinuumsmodell: Einerseits semi-mikroskopische Auflösung auf dem Bravais-Gitter, exakte Reproduktion der am Γ -Punkt akkurate Valenzbandstruktur ohne Parameter A_7 und zuletzt geringere Bandbreiten.

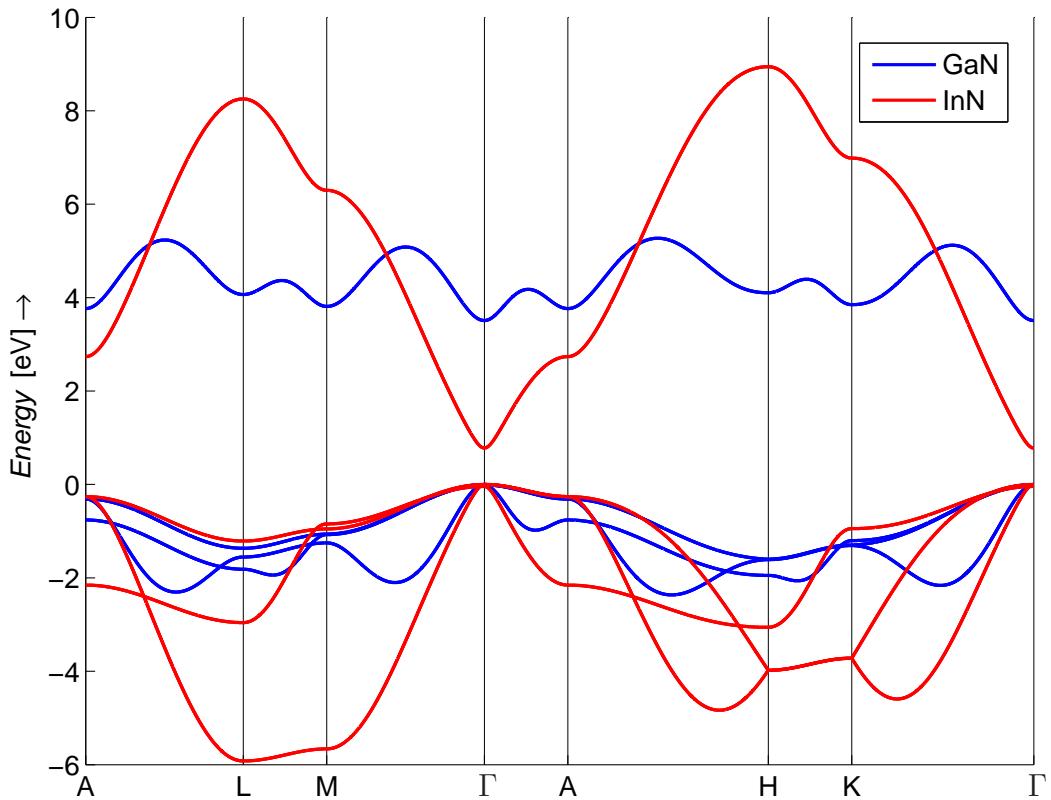


Abbildung 7.3: Bandstruktur im EBOM mit Nächsten-Nachbar-Kopplungen.

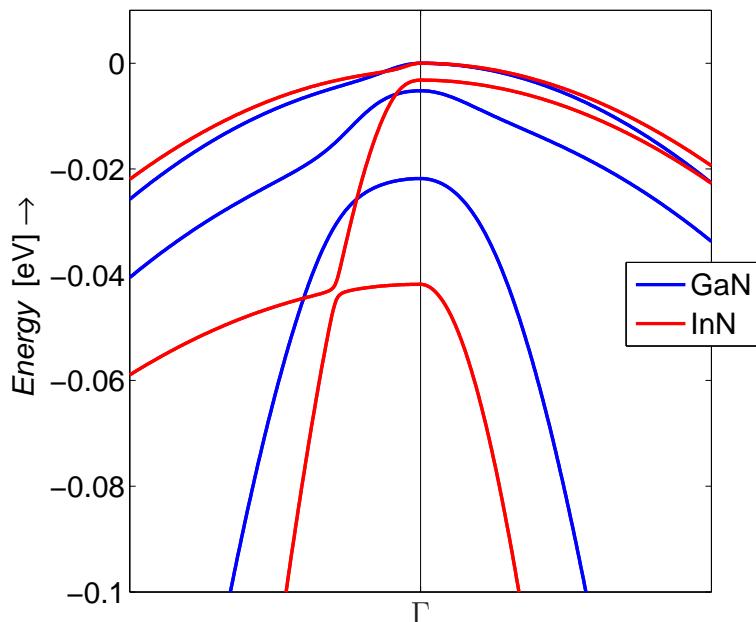


Abbildung 7.4: Valenzbandstruktur im EBOM mit Nächsten-Nachbar-Kopplungen.

Abschließend folgt nun die Diskussion der Übernächsten-Nachbar Parametrisierung in Abb.(7.5). Wie schon erläutert fand für diese Detailstufe die weitere Anpassung an Energien an Punkten hoher Symmetrie statt, was sich auch sofort in einer modifizierten Dispersion durch die ganze erste Brillouin-Zone zeigt. Lediglich an den K -Punkt wurde nicht angepasst. Für die Umgebung des Γ -Punktes ergibt sich durch diese Anpassung keine Veränderung, da der EBOM-Hamiltonoperator, wie schon erläutert, formal identisch mit dem $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Hamilton in einer Taylor-Entwicklung wird. Im Vergleich zu entsprechenden Pseudopotential-Rechnungen [18] liegt diese Parametrisierung qualitativ noch näher an den Ergebnissen. Somit wird in dieser Variante die Genauigkeit des $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Modells um den Γ -Punkt herum mit einer durch die erste Brillouin-Zone hinweg viel realistischeren Dispersion kombiniert. Festzuhalten ist somit, dass bei Rechnungen, die als relevante

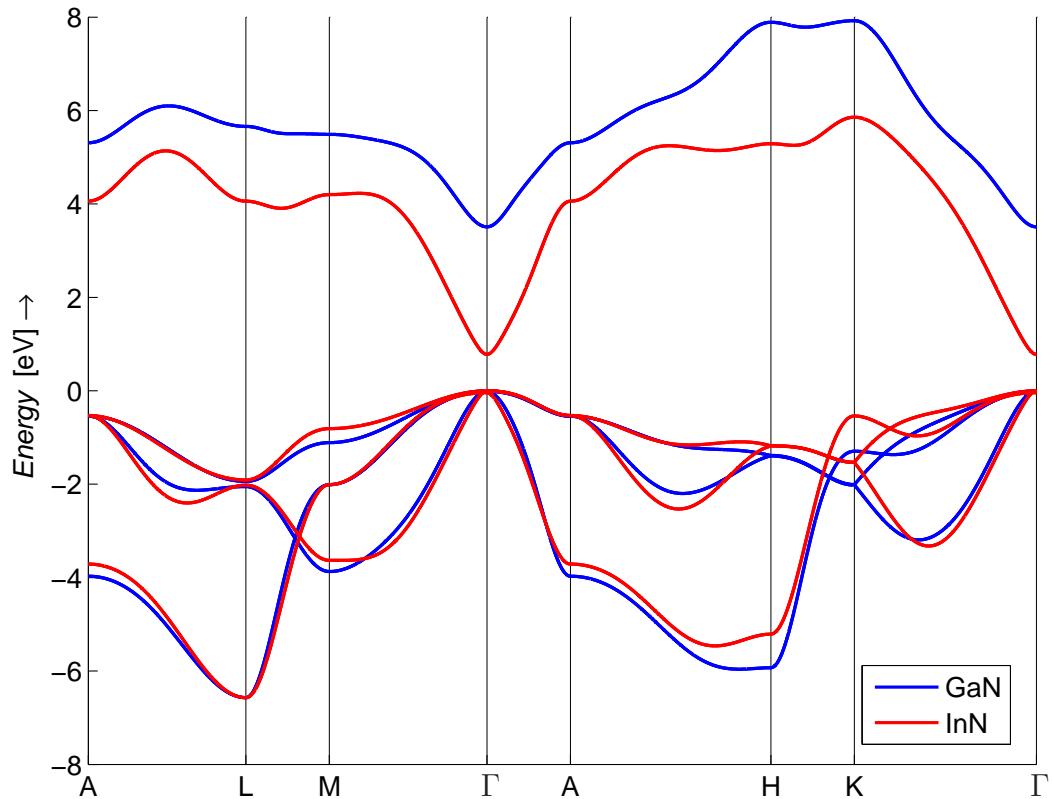


Abbildung 7.5: Bandstruktur im EBOM mit Kopplungen an Übernächste-Nachbarn

vante Beiträge nur kleine $|\vec{k}|$ -Werte benötigen, die Parametrisierung mit nächsten Nachbarn (FNN) vollkommen ausreichend ist. Hingegen bei Rechnungen, die eine durch die erste Brillouin-Zone hinweg genauere Dispersion benötigen, die Parametrisierung mit Kopplungen an Übernächste-Nachbarn (SNN) vorzuziehen ist. Der Vorteil gegenüber $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Ansätzen ist mit Sicherheit die semi-mikroskopische

Auflösung und ebenso die Tatsache, dass das Wurtzit-EBOM *mindestens* die Genauigkeit eines $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Modells ohne Parameter A_7 liefert und für große $|\vec{k}|$ -Werte genauer wird.

7.3 Pseudopotential Rechnungen

Zum Vergleich der EBOM Bandstrukturen sind in Abb.(7.6) und Abb.(7.7) Bandstrukturen für GaN & InN gezeigt, die aus einer empirischen Pseudopotential Rechnung [18] stammen. Es soll trotzdem diese aktuellere Rechnung gezeigt werden, auch wenn für die Anpassung des EBOM an die Eigenenergien (ausser am Γ -Punkt) an hohen Symmetriepunkten eine empirische Pseudopotential Rechnung von [48] verwendet wurde. Somit sind zumindest energetische Abweichungen zu erwarten, allerdings sollte eher der qualitative Verlauf der einzelnen Bänder verglichen werden. Abgesehen von energetischen Abweichungen aufgrund der

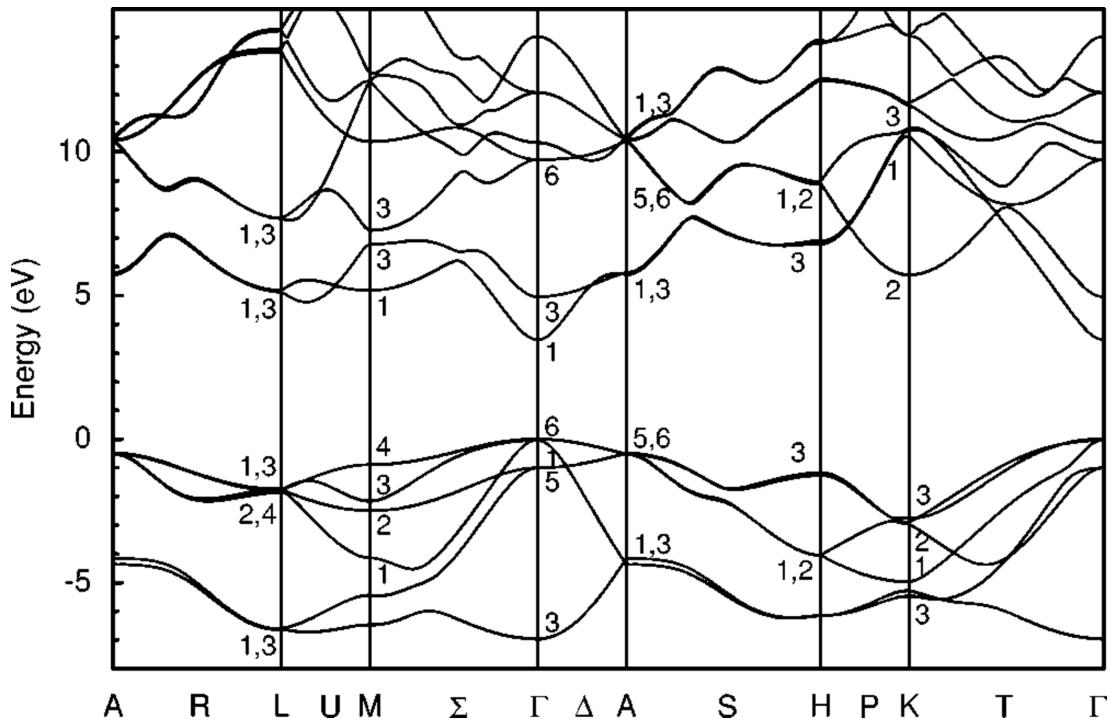


Abbildung 7.6: Bandstruktur von Wurtzit-GaN aus [18].

Anpassung wird die Krümmung der Bänder im EBOM befriedigend reproduziert auch wenn aufgrund der kleineren sp^3 -Basis natürlich Entartungen der in der Pseudopotential Rechnung noch zu differenzierenden Bänder auftreten, z.B. am H -Punkt. Lediglich am K -Punkt treten größere Abweichungen auf, an dem auch keine Anpassung der Energien erfolgte. Um die komplizierte Valenzbandstruktur

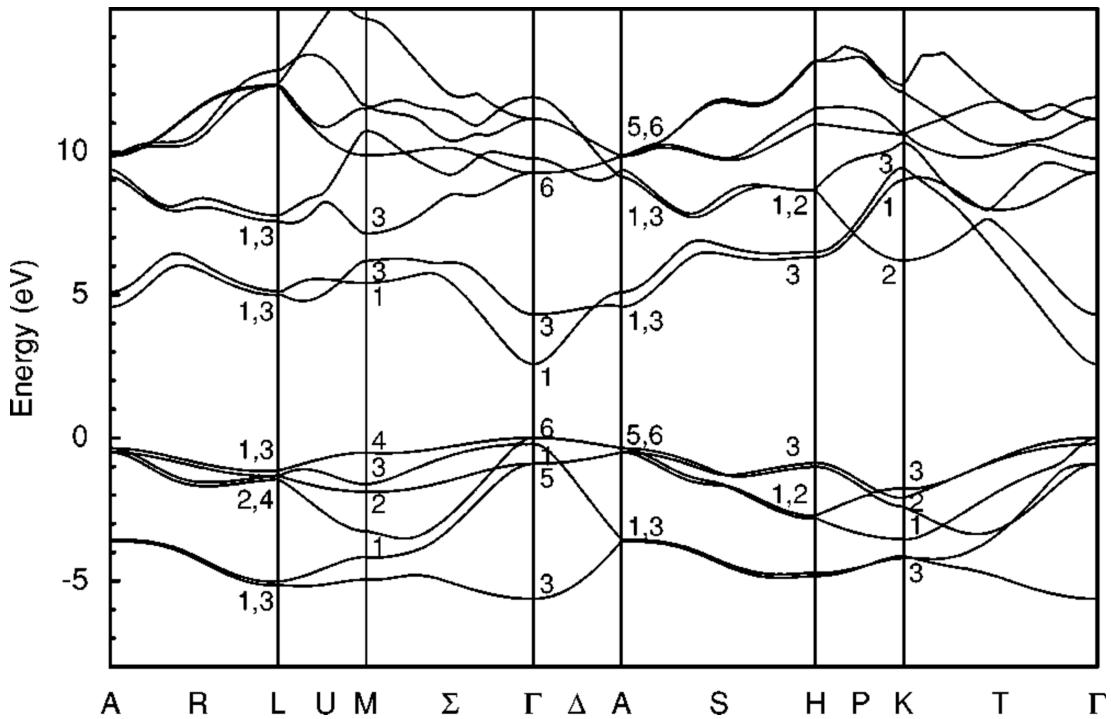


Abbildung 7.7: Bandstruktur von Wurtzit-InN aus [18].

dort korrekt wiederzugeben ist die verwendete sp^3 -Basis auf jeden Fall zu klein. Dennoch kann man mit der EBOM Parametrisierung zufrieden sein, gerade da die Umgebung der direkten Bandlücke gut erfasst wird und auch weiter entfernte Punkte in der Brillouin-Zone bzw. die zugehörige Dispersion wesentlich näher an der Realität liegt, als in aktuellen Kontinuumsmodellen [47].

8 InN/GaN Quantenpunkte

8.1 Modellgeometrie

In Abb.(8.1) ist eine dreidimensionale Darstellung des simulierten InN/GaN Quantenpunktes in der hexagonalen Superzelle zu sehen. Der Quantenpunkt selbst ist linsenförmig und besitzt in y -Richtung einen Durchmesser von 7.65 nm, in x -Richtung 7.73 nm und eine Höhe von 3.11 nm. Die Geometrie entspricht den simulierten InN/GaN Quantenpunkten im Rahmen eines voll mikroskopischen Tight-Binding Modells aus [37], um die Ergebnisse des semi-mikroskopischen EBOM dieser Arbeit besser vergleichen zu können. Die simulierte Geometrie ist aufgrund der fehlenden Kenntnis von Form und Größe überwachsener InN/GaN Quantenpunkte wohl analog zur Geometrie von Quantenpunkten im InGaAs Materialsystem (Zinkblende) gewählt worden [1], um eine halbwegs sinnvolle Näherung für die Geometrie zu verwenden. Zum Vergleich findet sich in Abb.(8.2) eine TEM Aufnahme für einen InGaAs Quantenpunkt. Wir gehen im Folgenden von einem Wachstum in die polare c -plane Richtung aus, wobei das Wetting-Layer eine Dicke von einer Gitterkonstanten c hat. Es handelt sich um selbstorganisierte Quantenpunkte aus dem Stranski-Krastanov Wachstumsmodus, wobei in unserem Modell der Quantenpunkt als mit dem Umgebungsmaterial relaxiert angenommen wird. D.h. es werden zwar je nach Gitterplatzbesetzung unterschiedliche Materialparameter verwendet, aber die Gitterfehlanpassung wird vernachlässigt, so dass pseudomorphes Wachstum vorliegt. Die hexagonale Superzelle besitzt die Abmessungen $42a \times 36.37a \times 14c$ entlang der Raumrichtungen y , x und z . Die Angaben hier beziehen sich aber auf die komplette Zelle. Insgesamt befinden sich in der Superzelle nur 18522 Gitterplätze, verglichen mit einem voll mikroskopischen Tight-Binding-Modell aus [37] sind dies ca. 10%. Die Ränder der Superzelle sind in Abb.(8.1) mit schwarz gekennzeichnet, das Wetting-Layer mit rot und die Gitterplätze des Quantenpunktes mit roten Punkten. Zur Beschreibung des Problems wird also die korrekte C_{6v} -Symmetrie des darunterliegenden Bravais-Gitters auf die Geometrie der Superzelle übertragen. Auf diese Weise kann die natürliche Symmetrie des Problems nicht durch künstlich eingeführte Symmetrien, z.B. kubische Superzellen mit C_{4v} -Symmetrie [37], gestört werden. Da die eventuell störende Symmetrie natürlich durch Verwendung einer entsprechend großen Superzelle kompensiert werden kann, ist es dagegen in dieser Arbeit möglich, eine kleinere Zelle in Kombination mit periodischen Randbedingungen zu verwenden.

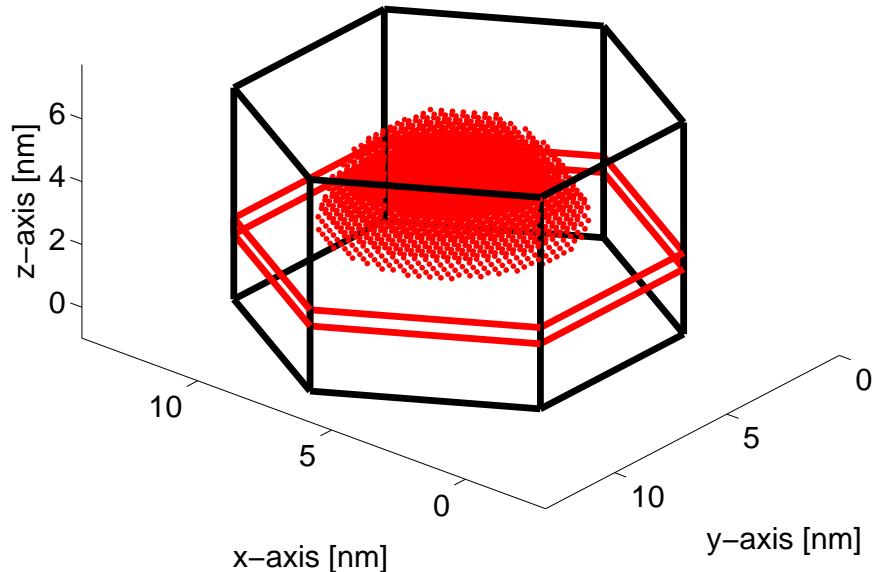


Abbildung 8.1: 3D-Ansicht des simulierten InN/GaN Quantenpunktes in der hexagonalen Superzelle.

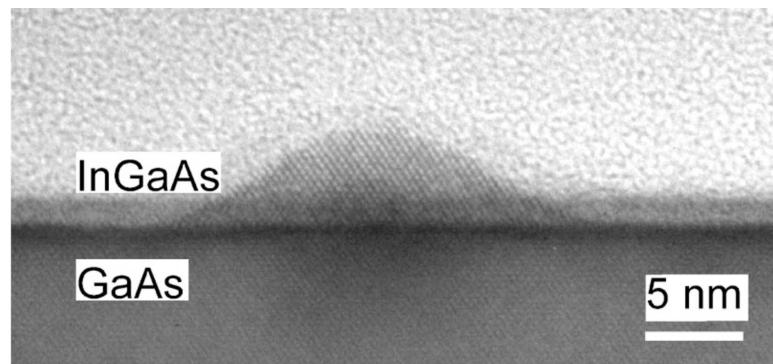


Abbildung 8.2: TEM Aufnahme (Querschnitt) der InGaAs Quantenpunkte aus [1].

Oberflächenzustände sowie numerische Artefakte aufgrund der Ränder werden dann auch noch zusätzlich wegen dieser Randbedingungen komplett vermieden. Ein weiterer Vorteil ist, dass Integrale über den Ortsraum, wie sie z.B. bei der Berechnung von optischen Eigenschaften auftreten, schneller zu berechnen sein werden, da die Anzahl der benötigten Gitterplätze massiv vermindert ist. Diese Arbeit wird allerdings keine optischen Eigenschaften behandeln.

8.2 Konvergenzverhalten der C_{6v} -Superzelle

Die Größe der verwendeten Superzelle hat natürlich auch einen Einfluß auf die Lokalisierung der Wellenfunktionen innerhalb der simulierten Nanostruktur, daher ist es unerlässlich, sicherzustellen, dass die Eigenwerte und Eigenfunktionen hinreichend auskonvergiert sind. Die Wellenfunktionen sollten dazu einerseits am Rand der Superzelle soweit abgefallen sein, so dass aufgrund der periodischen Randbedingungen keine Kopplung zwischen den sich periodisch wiederholenden Quantenpunkten auftritt bzw. die Wellenfunktionen nicht über die ganze Zelle hinweg lokalisiert sind. Andererseits sollten die Eigenwerte in Sättigung laufen, sofern die Superzelle ausreichend groß gewählt wurde. Daher wurden für verschiedene Größen der Superzelle die vier niedrigsten Elektronenzustände und vier höchsten Lochzustände aus dem Spektrum berechnet und die Ableitung $|\frac{\partial E}{\partial z}|$ bzw. $|\frac{\partial E}{\partial y}|$ als ein Maß für Änderung der Eigenenergien. In Abb.(8.3) sind die

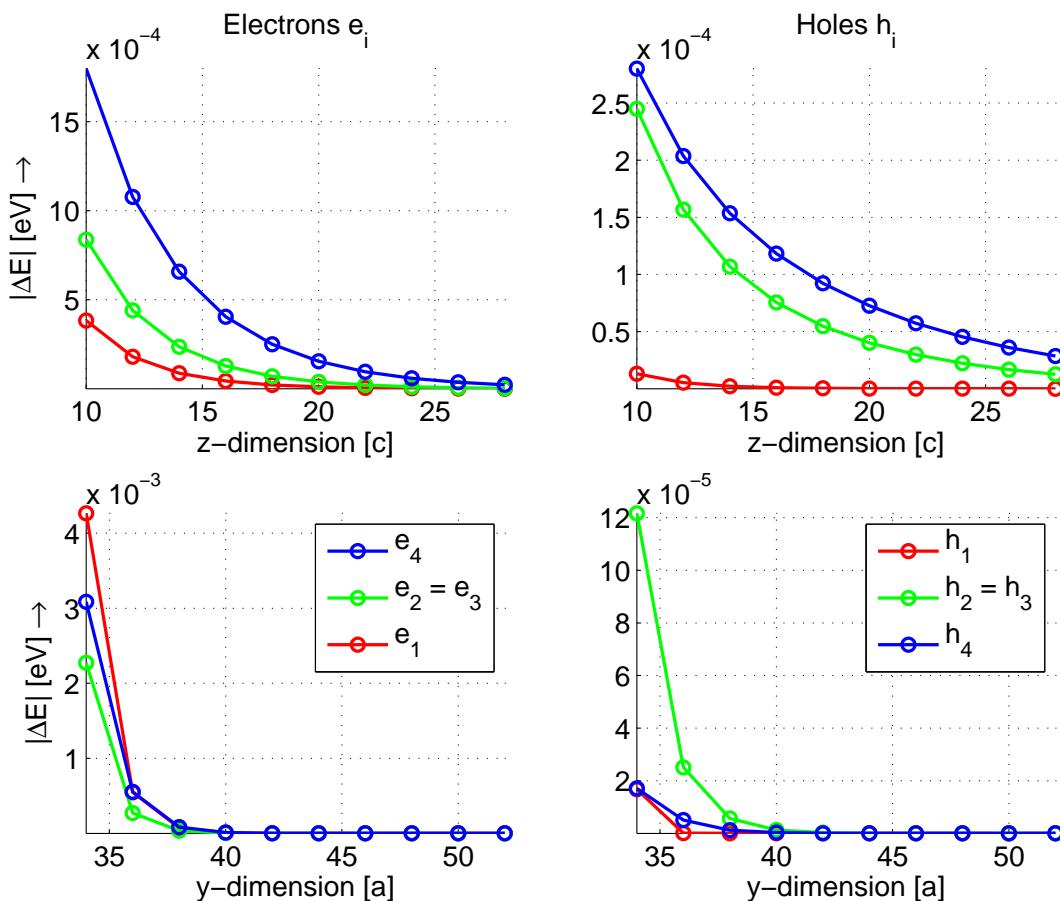


Abbildung 8.3: Energetisches Konvergenzverhalten der gebundenen Quantenpunkt-Zustände e_i & h_i .

Ergebnisse wie folgt dargestellt: Links sind die Elektron-Zustände für Variation der Abmessungen in z -Richtung und in y -Richtung zu sehen. Die Abmessung in x -Richtung ergibt sich aus der y -Richtung simpel über den Faktor $\frac{\sqrt{3}}{2}$. Der elektronische Grundzustand e_1 ist mit rot gekennzeichnet, die höheren entarteten Zustände $e_2 = e_3$ mit grün und der Zustand e_4 mit blau. Auf der rechten Seite findet sich die identische Darstellung für die Loch-Zustände h_i . Bei der Variation in z -Richtung wurde eine laterale Abmessung von 44 a für die Superzelle verwendet und bei Variation in y -Richtung dagegen eine feste Höhe von 16 c. Generell zeichnet sich eine rasche energetische Konvergenz der Eigenwerte ab, da die Änderungen der Eigenenergien in der Größenordnung meV liegen. Die Lochzustände skalieren auf einer anderen Energieskala im Vergleich zu den Elektronen aufgrund stärkerer Bindung und sind somit für Konvergenzbetrachtungen irrelevant. Letztendlich wird als Größe der Superzelle eine Kombination von 14c und 42a gewählt, mit dieser Wahl liegen die energetischen Änderungen gesichert im Bereich < 1 meV, allerdings könnte auch noch etwas kleiner in y -Richtung gerechnet werden, was aber kaum einen numerischen Vorteil bringt, da die Superzelle mit nur 18522 Gitterplätzen per se klein ist. Weiterhin ist generell fraglich, wie genau eine solche numerische Simulation überhaupt ist. Die Materialparameter gehen im Bereich 0.1 bis 1 meV ein (Spin-Bahn- und Kristallfeldaufspaltung), so dass man hier sowieso im Bereich der maximalen Genauigkeit des Modells arbeitet und energetische Änderungen in weiteren Nachkommastellen daher wenig Aussagekraft besitzen. Dennoch ist festzustellen, dass die Superzelle wesentlich kleiner gewählt werden kann als bei vergleichbaren Tight-Binding Rechnungen mit voller mikroskopischer Basis und starren Randbedingungen [37].

8.3 Energetischer Einfluss der Parametrisierungen

Als nächsten Schritt steht die Untersuchung beider entwickelter Parametrisierungen des EBOMs an. Die erste Parametrisierung wurde nur an die $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Hamiltonmatrix angepasst und verwendet Kopplungen an nächste Nachbarn (FNN), die zweite Parametrisierung verwendet zusätzlich Kopplungen an Übernächste-Nachbarn (SNN) und wurde ergänzend an Energien von Punkten hoher Symmetrie in der ersten Brillouin-Zone angepasst. Es wird sich zeigen, wie stark die elektronischen Eigenschaften durch Beiträge von großen $|\vec{k}|$ -Werten beeinflusst werden. Zu diesem Zweck wurden für den Quantenpunkt in der konvergenten Superzelle für beide Parametrisierungen die vier niedrigsten Elektronenzustände und vier höchsten Lochzustände aus dem Spektrum berechnet, dies ist in Abb.(8.4) zu sehen. Auf Spin-Bahn-Wechselwirkung wurde dabei zunächst verzichtet, lediglich die Kristallfeldaufspaltung wurde mitberücksichtigt. Der Unterschied ist von der

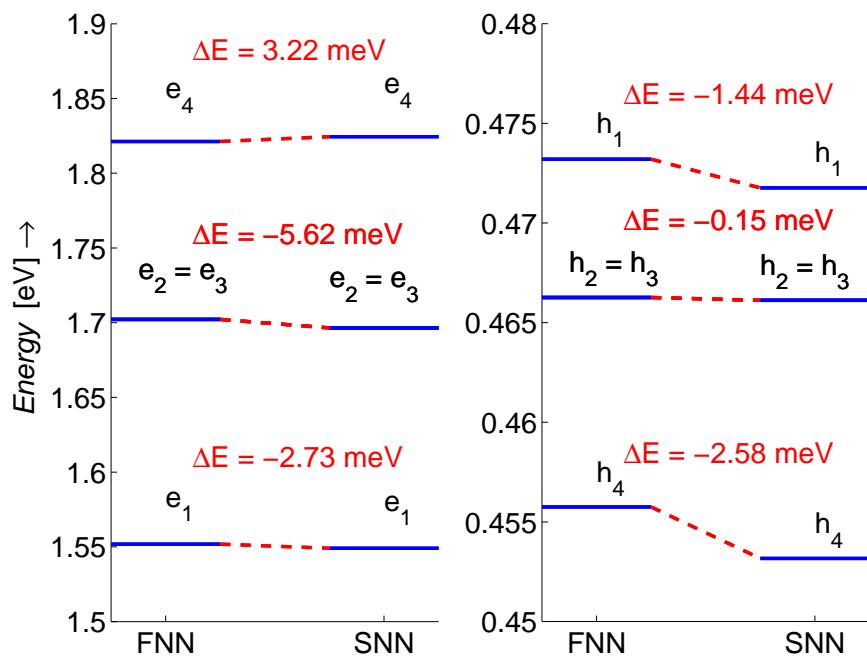


Abbildung 8.4: Energetischer Einfluss der Kopplungen.

Größenordnung meV, wie man erkennt, und ist somit eigentlich zu vernachlässigen, so dass zur Berechnung elektronischer Eigenschaften in diesem Materialsystem bei dieser Geometrie von Nanostrukturen die Benutzung von Kopplungen an Nächste-Nachbarn völlig ausreichend ist. Mit anderen Worten, lediglich die Umgebung des Γ -Punktes bildet den relevanten Teil und große $|\vec{k}|$ -Werte tragen nur wenig bei. Dies eröffnet die Möglichkeit, die speichersparendere Variante der

beiden Parametrisierungen zu verwenden, da weniger Nichtdiagonal-Einträge unter Verwendung von Kopplungen an Nächste-Nachbarn auftreten. Beispielsweise könnte eher zusätzlich die Spin- Bahn-Wechselwirkung eingeschaltet werden, so dass in der Summe immernoch weniger Einträge in der Hamiltonmatrix auftreten als ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung mit Kopplungen an übernächste Nachbarn (SNN).

8.4 Einteilchen-Wahrscheinlichkeitsdichten

In diesem Abschnitt sollen die berechneten Einteilchen-Zustände der simulierten Nanostruktur näher betrachtet werden. Generell werden die Ergebnisse unter Verwendung der SNN-Parametrisierung gezeigt, qualitativ gibt es aber keinen Unterschied zur FNN-Parametrisierung. Auf die Spin-Bahn-Wechselwirkung wird zunächst verzichtet, die Kristallfeldaufspaltung geht aber in die Berechnungen ein. Zuerst findet eine detaillierte Diskussion der im InN/GaN Quantenpunkt gebundenen Elektronen- und Lochzustände statt, anschliessend werden einige der im InN Wetting-Layer gebundenen Zustände gezeigt. Weiterhin erhält die Rotationssymmetrie des simulierten Quantenpunktes um die z -Achse ebenso die intrinsische C_{6v} -Symmetrie des Bravais-Gitters, so dass die Ergebnisse wesentlich durch die hexagonale Symmetrie bestimmt werden sollten.

8.4.1 Quantenpunkt-Zustände

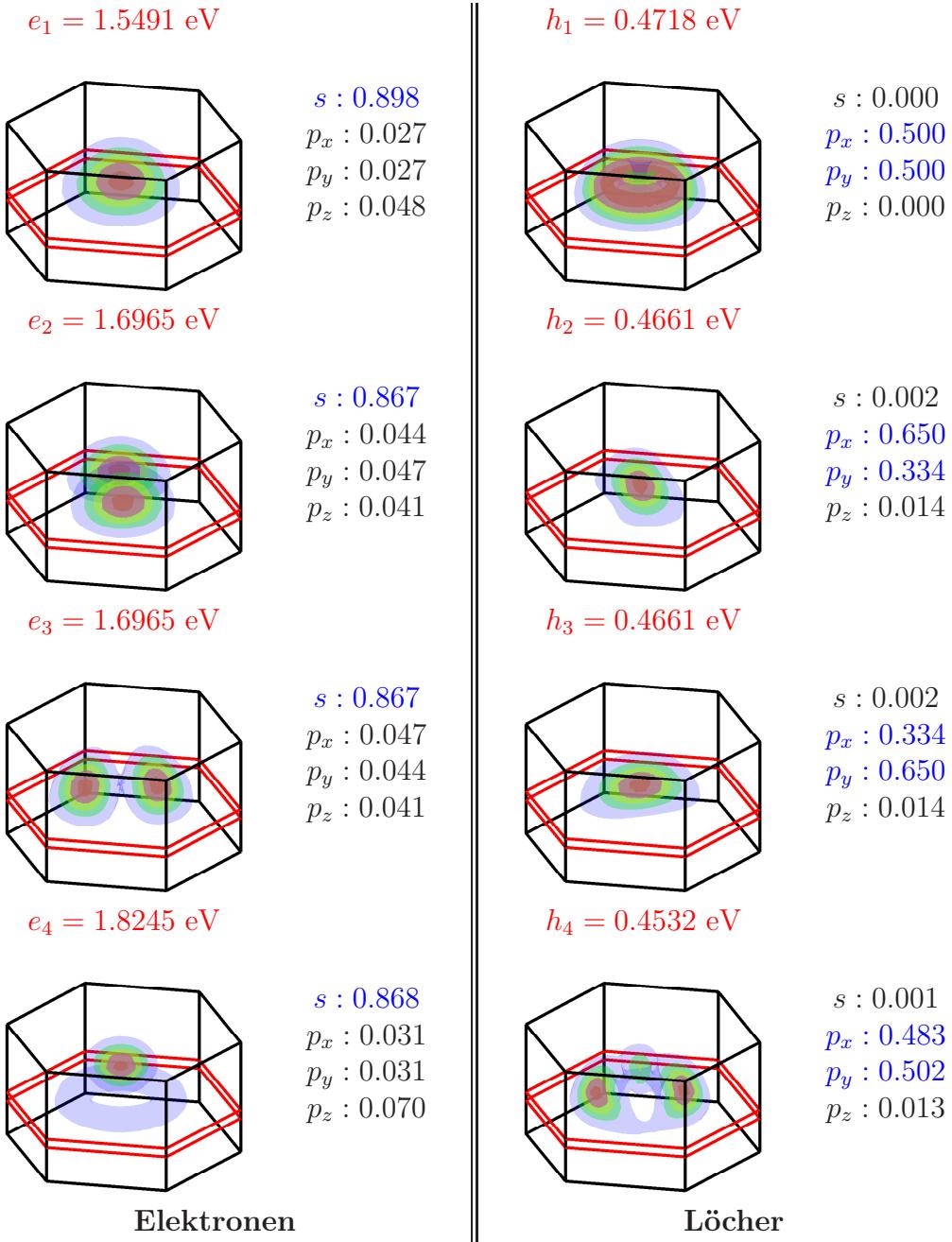


Tabelle 8.1: Wahrscheinlichkeitsdichte der vier niedrigsten Elektronen- und höchsten Lochzustände (SNN-Kopplungen).

In Tab.(8.1) sind die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten $\sum_\nu |c_\nu(\vec{R})|^2$ der vier niedrigsten Elektronen- und Lochzustände in der hexagonalen Superzelle visualisiert. Es handelt sich dabei um Flächen konstanter Wahrscheinlichkeitsdichte mit 90%, 70%, 50%, 30% und 10% des Maximalwertes, anhand derer sich

gut erkennen lässt, dass die Wellenfunktionen innerhalb des InN Quantenpunktes lokalisiert und nicht über die Superzelle hinweg ausgedehnt sind. In Tab.(8.1) ist ebenso die räumlich aufintegrierte Wahrscheinlichkeitsdichte $\sum_{\vec{R}} |c_{\nu}(\vec{R})|^2$, die in orbitale Anteile zur sp^3 -Basis zerlegt wurde, aufgelistet. Diese Koeffizienten spiegeln in gewisser Weise die Beiträge der einzelnen Zustände aus der Volumenmaterialbandstruktur am Γ -Punkt zum jeweiligen Zustand in der Nanostruktur wieder.

Elektronenzustände:

Der elektronische Grundzustand e_1 ist rotationssymmetrisch zur z -Achse und kann als s -artig angesehen werden. Die nächsten beiden angeregten Zustände e_2 und e_3 sind numerisch entartet und können als p -artig aufgefasst werden. Weiterhin besitzen sie zwei Maxima der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte am Rand des Quantenpunktes. Allerdings handelt es sich nicht um die reinen p_x - und p_y -artigen Zustände, die über eine geeignete Projektion erhalten werden könnten. Der höchste angeregte Zustand e_4 ist wieder rotationssymmetrisch zur z -Achse und besitzt ein Maximum in der Spitze des Quantenpunktes. Im Vergleich zu vorhandenen Tight-Binding-Rechnungen [37] decken sich die Ergebnisse bezüglich der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte sehr gut, es ergibt sich eine vergleichbare räumliche Verteilung und die Entartung wird ebenso reproduziert. Weiterhin resultieren die Elektronenzustände hauptsächlich aus dem Leitungsband bzw. $|s\rangle$ -Anteil, was anhand der räumlich aufintegrierten orbitalen Entwicklungskoeffizienten $c_{\nu}(\vec{R})$ deutlich wird und eine Klassifizierung nach s - oder p -artig erlaubt. Die größten Beiträge sind farblich mit blau hervorgehoben und ergeben sich bei allen Elektronenzuständen daher hauptsächlich aus dem s -Anteil der verwendeten sp^3 -Basis. Die EBOM Ergebnisse liegen energetisch etwas unter den voll mikroskopischen Tight-Binding Rechnungen zu einer vergleichbaren Nanostruktur [37], sind also stärker gebunden. Beispielsweise liegt der EBOM Grundzustand ca. 100 meV unter dem Tight-Binding Grundzustand und das Splitting $\Delta e_2 - e_1$ ist folglich auch etwas geringer um ca. 50 meV. Trotzdem führen letztendlich beide Ansätze energetisch auf nah beieinanderliegende Resultate, was auch nicht verwundert, da vergleichende Rechnungen für die Zinkblende-Struktur dies erwarten liessen [29]. Hinzu kommt die Tatsache, dass die identische Abbildung einer Tight-Binding Nanostruktur auf eine EBOM-Nanostruktur aufgrund der unterschiedlichen Diskretisierung des Ortsraumes schwierig ist, somit kann das Confinement leicht variieren, wenn die Struktur um einen oder zwei Gitterplätze größer oder kleiner wird. Im hier vorliegenden Fall kann also davon ausgegangen werden, dass der im EBOM simulierte Quantenpunkt etwas größer ist. Ergänzend ist anzumerken, dass in den existierenden Tight-Binding Rechnungen aufgrund der Trennung von Anion und Kation, welche im EBOM nicht existiert, sich eine vergrößerte Grenzschicht ausbildet, weil das Nitrid-Ion nicht eindeutig einem Nachbarn zugeordnet werden kann. Auf diese Weise musste an der Grenze in der Heterostruktur für N die Kopplung als ein arithmetisches Mittel angesetzt werden

[37], so dass der Quantenpunkt effektiv kleiner wird und die Grenzschicht wächst. Im EBOM kann dieser Fall nicht eintreten, die Grenzschicht zwischen InN und GaN ist somit dünner und könnte auf eine effektiv leicht vergrößerte Struktur führen. Diese These mag den energetischen Unterschied begründen, wird sich aber erst klären, wenn unterschiedliche Quantenpunktgrößen betrachtet werden.

Lochzustände:

Bei den Lochzuständen ist die Klassifizierung anhand der nodalen Struktur nicht möglich wie bei den Elektronenzuständen. Der Grundzustand h_1 ist zwar rotationssymmetrisch zur z -Achse, wird aber zu jeweils 50% aus den $|p_x\rangle$ - und $|p_y\rangle$ -Anteilen der sp^3 -Basis gebildet, somit würde eine Beschreibung des Loch-Grundzustandes über ein einzelnes Schwerloch-Valenzband zu qualitativ inkorrekten Ergebnissen führen. Generell liegt für alle Lochzustände eine starke Bandmischung aus den Valenzbändern vor, wie anhand der räumlich aufintegrierten orbitalen Entwicklungskoeffizienten $c_\nu(\vec{R})$ ersichtlich ist. Die nächsten beiden niedrigeren Lochzustände h_2 und h_3 sind ebenso numerisch entartet, was im Einklang mit [36] bzw. [37] steht, wenn im letzteren Ansatz die Polarisationsfelder vernachlässigt werden. Als letztes ist für den niedrigsten Lochzustand h_4 ebenfalls starke Bandmischung festzustellen, so dass auch hier ist eine Einteilung nach s - oder p -artig schwer möglich ist. Der energetische Vergleich zu entsprechenden Tight-Binding Modellen ohne Polarisationseffekte liefert eine noch bessere Übereinstimmung der Eigenenergien für die Löcher als für die Elektronen. In Bezug auf die Aufenthaltswahrscheinlichkeit sind die räumlichen Verteilungen im Vergleich nahezu identisch, allerdings auch unter der Voraussetzung, dass Polarisationsfelder nicht berücksichtigt werden. Der Loch- Grundzustand h_1 ist dann Torus-artig, die zwei nächsten angeregten Zustände h_2 & h_3 besitzen ein Maximum im Zentrum der Nanostruktur und der niedrigste Lochzustand h_4 zeichnet sich durch drei Maxima in der Wahrscheinlichkeitsdichte aus, ein relatives Maximum in der Spitze und zwei absolute Maxima am Rand der Nanostruktur. Auch diese Ergebnisse stehen sehr gut im Einklang mit [36] bzw. [37], die auch vorraussagen, dass die ersten drei Lochzustände empfindlich auf die Polarisationsfelder reagieren können. Eine Änderung der Levelabfolge zu h_2 , h_3 , h_1 und h_4 wurde für große Quantenpunktstrukturen unter Berücksichtigung von Polarisationsfeldern festgestellt. Somit bleibt abzuwarten, ob das EBOM auch diesen Effekt reproduzieren kann.

8.4.2 Wetting-Layer-Zustände

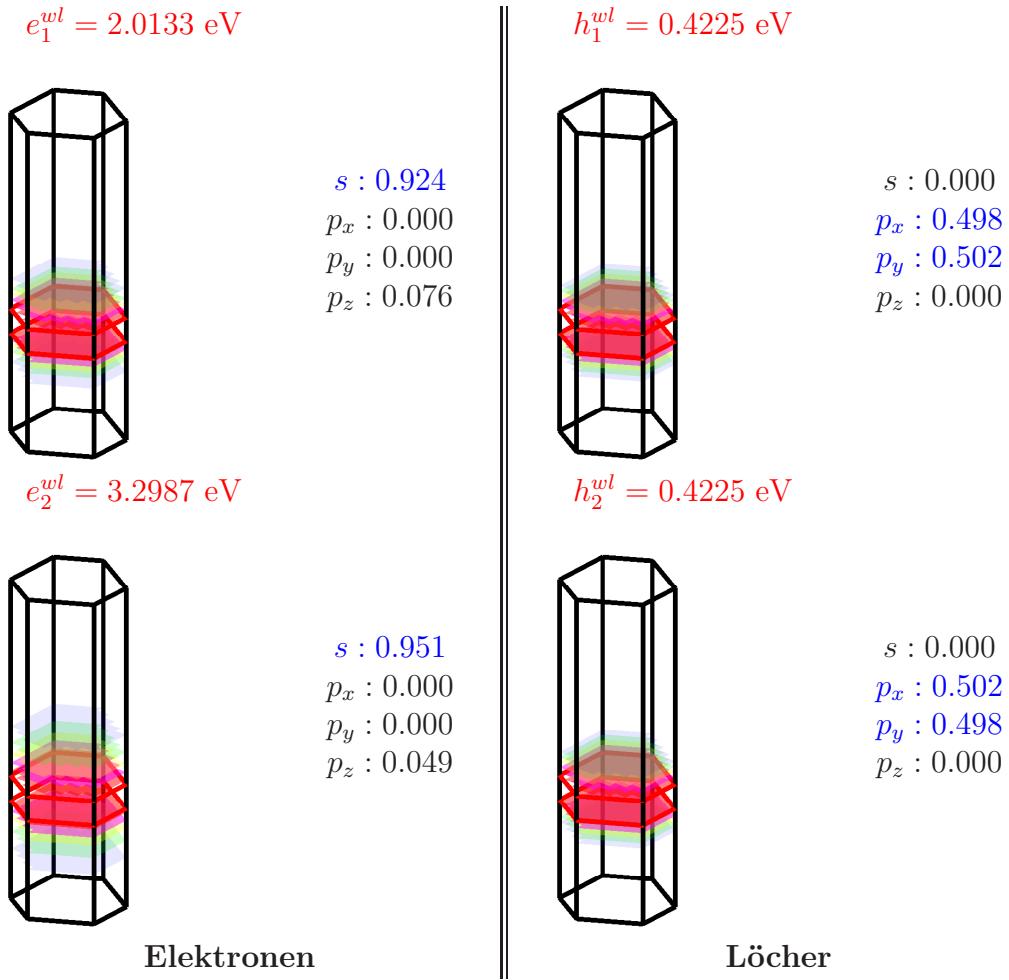


Tabelle 8.2: Wahrscheinlichkeitsdichte der Wetting-Layer Zustände für Elektronen und für Löcher (SNN-Kopplungen).

In Tab.(8.2) sind die über Gl.(5.2) berechneten, im Wetting-Layer lokalisierten zwei niedrigsten Zustände für Elektronen und zwei höchsten Zustände für die Löcher gezeigt. Da für diese Rechnung der Quantenpunkt aus der Struktur entfernt wurde, ist es vollkommen ausreichend auf der gezeigten Superzelle mit den Abmessungen $14a \times 12.12a \times 14c$ zu rechnen, da natürlich periodische Randbedingungen vorliegen. Lediglich die Abmessung in z -Richtung muss identisch sein, da in dieser Richtung keine Translationsinvarianz mehr vorliegt. Die Lokalisierung in der InN-Schicht ist zweifelsfrei zu erkennen, ebenso wie die Bandmischungseffekte bei den Lochzuständen und die $|s\rangle$ -artigen Elektronenzustände. Entartungen sind auch vorhanden, bringen aber keine neuen Erkenntnisse. Aufgrund der nahen energetischen Lage der Wetting-Layer-Zustände e_1^{wl} & h_1^{wl} zu den gebundenen Quantenpunktzuständen e_4 & h_4 zeigt diese Rechnung, dass keine weiteren energetisch gebundenen Zustände im InN/GaN Quantenpunkt existieren. Weiterhin

ist die energetische Lage der Wetting-Layer-Zustände ein Kriterium, um zu entscheiden, ob ein Zustand mit Energie ε aus einer Rechnung mit Quantenpunkt energetisch als in der Nanostruktur gebunden zu erachten ist, d.h. $\varepsilon_{cb}^{InN} \leq \varepsilon < e_1^{wl}$ oder $e_1^{wl} < \varepsilon \leq \varepsilon_{vb}^{InN}$. Dies wird beispielsweise relevant, wenn verschiedene Quantenpunktgeometrien untersucht werden. Gilt für die Energien dagegen $\varepsilon \geq \varepsilon_{cb}^{GaN}$ oder $\varepsilon \leq \varepsilon_{vb}^{GaN}$, so handelt es sich um im Kontinuum gebunde Zustände, wenn ε_{cb} und ε_{vb} die Leitungsband- und Valenzbandkanten der jeweiligen Materialien sind. Abschließend sei noch betont, dass außer den hier gezeigten Wetting-Layer-Zuständen noch viel mehr existieren, diese aber nicht weitergehend berechnet wurden. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird aber das Wetting-Layer Problem noch einmal über Gl.(5.6) als Alternativansatz unter Ausnutzung von Bloch-Translationsinvarianz in der $x - y$ -Ebene zur Lösung aufgegriffen.

8.5 Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung

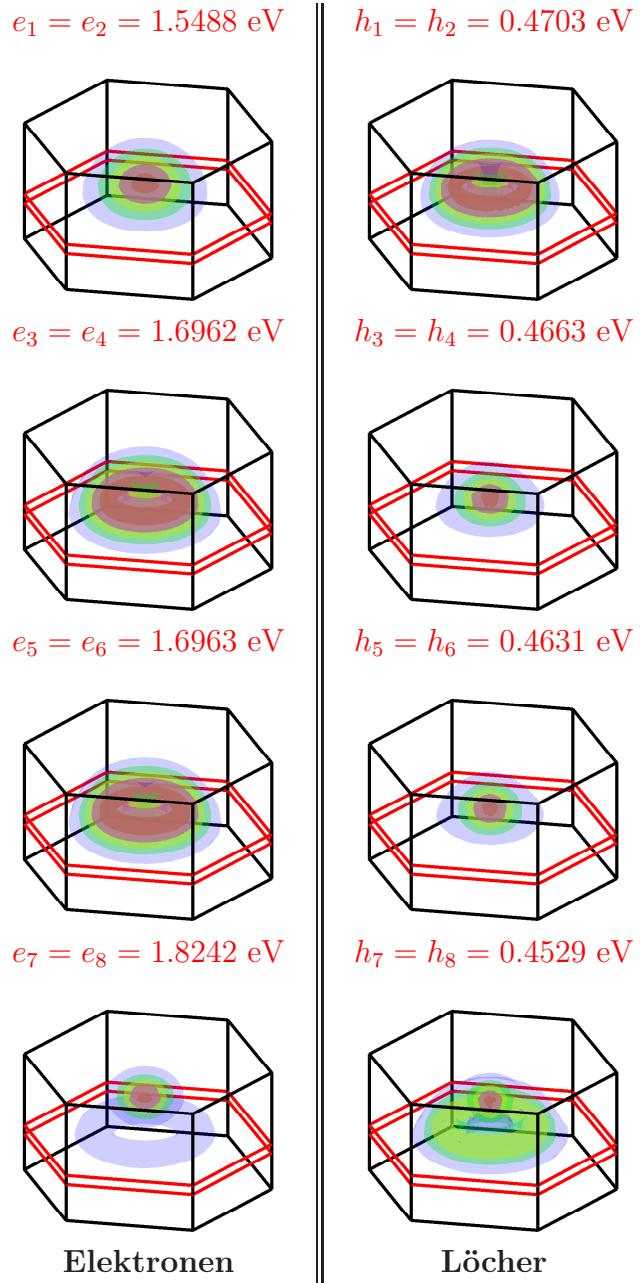


Tabelle 8.3: Wahrscheinlichkeitsdichte der vier jeweils entarteten niedrigsten Elektronen- und höchsten Lochzustände (SNN-Kopplungen) mit Spin-Bahn-Wechselwirkung.

Zur Diskussion des Einflusses der Spin-Bahn-Wechselwirkung sind in Tab.(8.3) ausgewählte Einteilchenzustände mit den zugehörigen Eigenenergien gezeigt. In Abb.(8.5) findet sich das entsprechende Termschema wieder. Berechnet wurden jeweils die acht niedrigsten Elektronen- und acht höchsten Lochzustände. Auf

eine Auflistung der orbitalen Entwicklungskoeffizienten wird verzichtet, da die wesentliche Aussage von Bandmischungseffekten für die Lochzustände und von dominanten $|s\rangle$ -Anteilen aus dem Leitungsband für die Elektronenzustände hier auch zutrifft, wie es schon der Fall für Rechnungen ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung war. Der energetische Einfluß der Spin-Bahn-Wechselwirkung ist als gering einzustufen, da die Größenordnung des Effektes meV ist. Allerdings spalten die zuvor entarteten Elektronen- (e_2, e_3) und Lochzustände (h_2, h_3) in jeweils zweifach entartete Zustände auf, wie es aus Abb.(8.5) ersichtlich ist. Alle anderen Zustände spalten nicht auf, sind aber zweifach entartet. Über eine Aufspaltung der Lochzustände unter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Wechselwirkung wird in [47] auch berichtet, allerdings ist dort keine Aufspaltung der p -artigen Elektronenzustände gegeben. Die Ergebnisse aus [38] dagegen bestätigen die in dieser Arbeit erhaltene Tatsache der Aufspaltung sowohl für die Elektronen- (e_2, e_3) als auch Lochzustände (h_2, h_3). Abgesehen von den bereits diskutierten Unterschieden in den Einteilchenenergien ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung zu [37] spielt sich die Größenordnung der energetischen Verschiebung unter Berücksichtigung des Effektes auch in [38] im Bereich meV ab. Die räumliche Verteilung der Wahrscheinlichkeitsdichte für die ersten drei Elektronen- und Lochzustände aus Tab.(8.3) deckt sich ebenso mit den Ergebnissen aus [38], wenn in Betracht gezogen wird, dass die internen elektrischen Felder, welche in dieser Rechnung nicht berücksichtigt wurden, die Reihenfolge der Lochzustände ändern können. Daher ist der hier vorliegende Loch-Grundzustand durch h_1 gegeben und nicht durch den Zustand h_3 wie in [38].

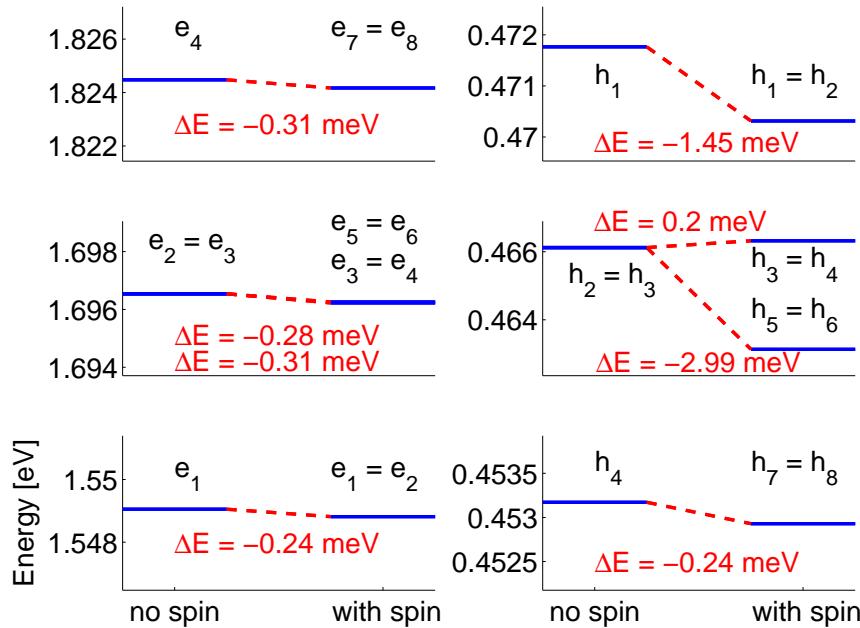


Abbildung 8.5: Energetischer Einfluß der Spin-Bahn-Wechselwirkung.

8.6 Verschiedene Quantenpunktgrößen

Ein ebenfalls interessanter Aspekt ist das Verhalten der Energieeigenwerte für unterschiedliche Abmessungen des InN/GaN Quantenpunktes. In einem simplen eindimensionalen Potentialtopfmodell skalieren die Eigenenergien mit $1/\lambda^2$, wenn λ die Abmessung des Topfes ist. Somit sollten auch die Eigenenergien der Elektronen in irgendeiner Weise nach unten skalieren und die Lochenergien nach oben, wenn das generierte Einschlusspotential über die räumlichen Abmessungen des Quantenpunktes variiert wird. Einerseits lässt sich also überprüfen, ob die prognostizierte energetische Abhängigkeit stimmt und andererseits gewinnt man einen Eindruck über die Energiedifferenz $\Delta E = e_1 - h_1$ der Nanostruktur. Diese ist eine charakteristische Größe und ist ein Maß der entsprechenden exzitonischen Übergangsenergie wenn in der Betrachtung die Coulomb-Wechselwirkung vernachlässigt wird, so dass der Übergang (strahlend oder nichtstrahlend) direkt der Energiedifferenz zwischen e_1 und h_1 entspricht. Dazu wurden für drei verschiedene Quantenpunktgrößen, die in Tab.(8.6) aufgelistet sind, die niedrigsten vier Elektronenzustände und vier höchsten Lochzustände berechnet.

Index	d_x [nm]	d_y [nm]	h_z [nm]
A	4.42	4.46	2.07
B	6.08	6.38	2.59
C	7.73	7.65	3.11

Tabelle 8.4: Untersuchte Quantenpunktgrößen.

In Abb.(8.6) finden sich die Ergebnisse für die drei Geometrien inklusive der Energieniveaus für die Wetting-Layer Zustände wieder. Zur Orientierung sind die Bandkanten von InN ebenso eingezeichnet. Generell zeichnet sich der erwartete energetische Verlauf ab und es ist zu sehen, dass für den Quantenpunkt A die Zustände e_4 und h_4 energetisch als nicht mehr in der Nanostruktur gebunden anzusehen sind, da diese energetisch über den im Wetting-Layer gebundenen Zuständen liegen. Weiterhin sind die Zustände h_2 und h_3 entartet im Falle der Geometrie A. Nun wollen wir einen Blick auf die Energiedifferenz der Nanostruktur werfen, also auf $\Delta E = e_1 - h_1$. Dazu sind in Tab.(8.5) die Übergangsenergien in eV und nm aufgelistet.

Index	A	B	C
Energie [eV]	1.2845	1.1529	1.0773
Wellenlänge [nm]	965.3	1075.4	1150.9

Tabelle 8.5: Energiedifferenz des InN/GaN Quantenpunktes.

Diese Übergangsenergien entsprechen somit dem tief infraroten Teil des Spektralbereiches, aber es darf nicht vergessen werden, dass die Coulomb-Wechselwirkung

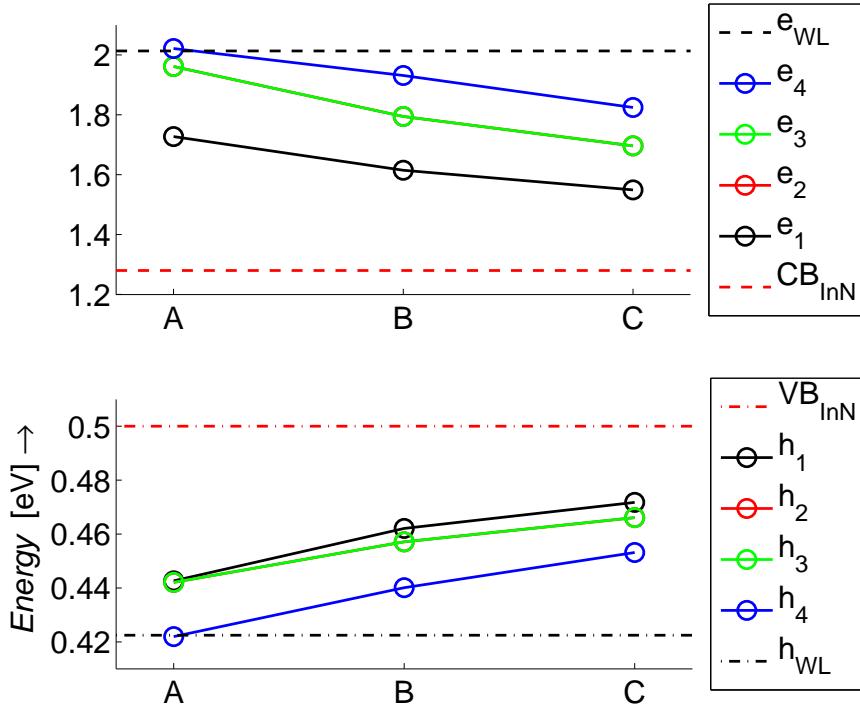


Abbildung 8.6: Energieeigenwerte für verschiedene Quantenpunktgrößen.

auch noch eine kleine additive Rotverschiebung erzeugen wird. Ebenso bestehen experimentelle InN/GaN Quantenpunkte nicht aus purem InN so wie hier, sondern im Allgemeinen werden Konzentrationsfluktuationen und -gradienten, also Legierungen vorliegen, so dass in diesen eine wesentliche Veränderung der exitonischen Übergangsenergie $\Delta E = e_1 - h_1$ zu erwarten ist. Beispielsweise erzeugt nach [47] allein die Erhöhung des Indium Stoffmengengehaltes von 30% auf 60% eine Rotverschiebung der Übergangsenergie von -300 meV, wobei allerdings auch $In_xGa_{1-x}N/GaN$ Quantenpunkte, die durch Konzentrationsfluktuationen in $In_xGa_{1-x}N/GaN$ Lagen entstehen, betrachtet wurden, so dass generell viel größere Übergangsenergien im Bereich von ≈ 3 eV vorliegen. Bei letzterer Rechnung wurden die Materialparameter der Legierung linear interpoliert und die *Virtual Crystal Approximation* (VCA) benutzt, sowie ein radialer Konzentrationsgradient vom Zentrum der Nanostruktur ausgehend simuliert. Wenn auch noch Polarisationsfelder mitberücksichtigt werden, d.h. Wachstum in polarer Richtung vorliegt, erzeugt der *Stark-Effekt* auch noch eine zusätzliche Rotverschiebung in der Größenordnung von -220 meV nach [47], derselbe Wert wird in [37] erzielt. Daher lässt diese simple Betrachtung an dieser Stelle nicht viel mehr zu als bestätigen zu können, dass das InN/GaN Materialsystem ein vielversprechender Kandidat dafür ist, das Emissionsspektrum für Quantenpunkte in den roten bzw. infraroten Teil zu erweitern, wozu unter Berücksichtigung aller Effekte eine Übergangsenergie von ca. 1.8 eV bzw. 675 nm anzustreben wäre. Wie erläutert könnte dies bei-

spielsweise unter Vermeidung von Polarisationseffekten über unpolares M-Plane Wachstum erzielt werden. Für weitere quantitative Aussagen müssten folglich einerseits mehr essentielle physikalische Effekte in das Modell integriert werden und wirkliche Exzitonenspektren unter Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten berechnet werden, was allerdings den Rahmen der Arbeit mit Sicherheit sprengt.

Zuletzt soll noch auf den Unterschied von ca. 100 meV des EBOM Grundzustandes verglichen mit dem voll mikroskopischen Tight-Binding Grundzustand eingegangen werden. Vermutet wurde, dass diese Abweichung durch eine vergrößerte Grenzschicht im voll mikroskopischen Ansatz verursacht wird, da das Nitrid-Ion nicht eindeutig zuzuordnen und somit für mehr Gitterplätze ein arithmetisches Mittel der Tight-Binding Parameter zu verwenden war. Daher sollte der EBOM Quantenpunkt im Vergleich zu groß sein. Damit aber diese Erklärung schlüssig ist, müssten allerdings die Eigenenergien wesentlich stärker mit der Quantenpunktgröße skalieren. Stattdessen würde sich der Tight-Binding-Grundzustand e_1 bei einer Geometrie zwischen den Typen *A* und *B* numerisch ergeben. Für diesen Quantenpunkt sind liegen die Abmessungen nach Tab.(8.6) allerdings weit-ab vom angepeilten Quantenpunkt *C*, der im EBOM analog zur vorhandenen Tight-Binding-Rechnung abgebildet wurde. Als einzige Erklärung bleibt also nur festzustellen, dass das EBOM ein stärkeres Confinement erzeugt. Möglicherweise wird dies durch den sehr aktuellen $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Hamiltonoperator erzeugt, der auch einen neueren Parametersatz verwendet, so dass die effektiven Elektronenmassen mit Sicherheit unterschiedlich sind, genauso wie dies für die VB/CB-Kopplung zu vermuten ist. Trotzdem kann man mit den Ergebnissen sehr zufrieden sein, da die Eigenzustände von der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte her hervorragend reproduziert werden.

8.7 Einfluss der spontanen Polarisation

Aus der einführenden Erläuterung zu Polarisationseffekten in Wurtzit-Heterostrukturen ging bereits hervor, dass mitunter die Berechnung des Polarisationsfeldes unter Verwendung von periodischen Randbedingungen nicht gerechtfertigt ist, da wie aus Abb.(5.1) ersichtlich ist, das Feld zum Rand nicht hinreichend abgefallen ist. Daher soll ein analoges Vorgehen zu [36] gewählt werden, d.h. die Berechnung des Feldes erfolgt mit starren Randbedingungen auf einer hinreichend großen Superzelle mit anschließendem herausschneiden des relevanten Bereiches. Weiterhin werden wir nicht Gl.(5.12) zur Berechnung des Potentials $\Phi(\vec{r})$ verwenden, sondern stattdessen nun doch die volle Poisson-Gl. des Problems lösen:

$$\Delta\Phi_{sp}(\vec{r}) = \frac{\rho_{sp}(\vec{r})}{\epsilon_0\epsilon_r(\vec{r})} - \frac{1}{\epsilon_r(\vec{r})}\nabla\Phi_{st}(\vec{r})\nabla\epsilon_r(\vec{r}). \quad (8.1)$$

Der Einfluß des zweiten Terms in Gl.(8.1) ist nach [36] zwar als gering einzuschätzen, wird aber trotzdem mitberücksichtigt. In Abb.(8.7) ist ein Konturplot der berechneten elektrostatischen Energie für die Mitte der Quantenpunktstruktur des Typs C unter Verwendung einer Superzelle mit den Abmessungen $100a \times 86.60a \times 30c$ (y, x, z) gezeigt.

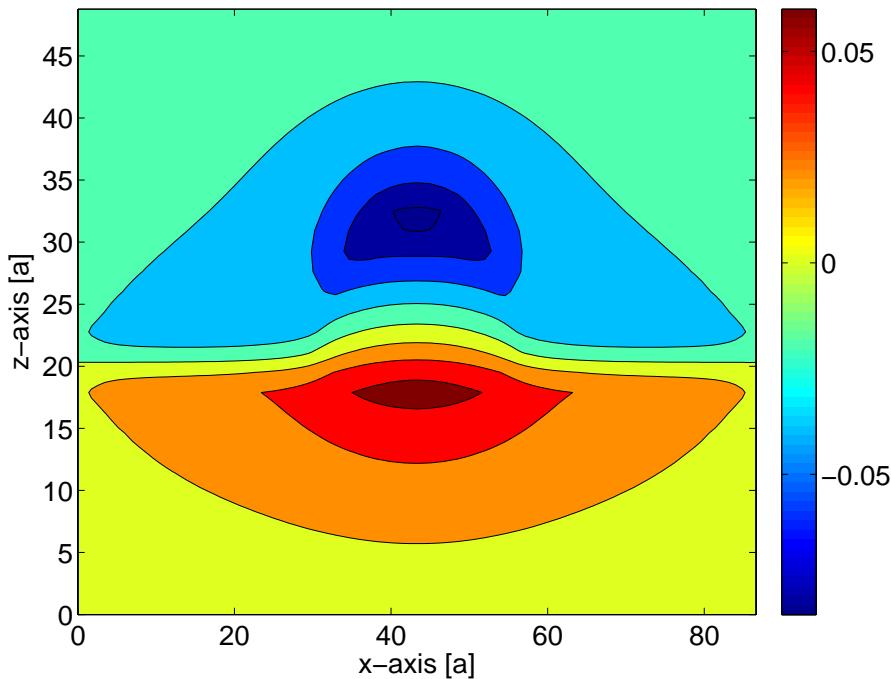


Abbildung 8.7: Konturplot der elektrostatischen potentiellen Energie in eV unter Verwendung einer großen Superzelle.

Mit diesen Abmessungen haben die Ränder der Superzelle keinen Einfluß mehr auf die Symmetrie des Potentials, so dass keine künstliche Aufhebung der Entartung von gebundenen Quantenpunktzuständen auftreten kann. Die Materialparameter für diese Rechnung sind aus [47] entnommen und im Anhang aufgelistet. Der energetische Einfluß des zweiten Terms auf der rechten Seite in Gl.(8.1) stellt sich in der vorliegenden Rechnung als Korrektur um ca. -2.3% der maximalen Potentialdifferenz heraus, so dass die Vernachlässigung in [36] gerechtfertigt ist. Die Potentialdifferenz ergibt sich daher in dieser Rechnung zu $\Delta V_{sp}^{max}(\vec{r}) \approx 150.8$ meV und das berechnete Potential stimmt von der räumlichen Verteilung her gut mit [47] überein, auch wenn die durch Verspannungen induzierte Ladungsdichte natürlich weitere energetische Beiträge liefert, die hier nicht enthalten sind. In Abb.(8.8) findet sich eine Auftragung der spontanen Polarisationsenergie entlang der z -Achse durch die Mitte der Nanostruktur wieder. Von einem einfachen Kondensatormodell her zu erwarten ergibt sich ein linearer Verlauf des Potentials bzw. der Energie. Zur Berechnung der Einteilchenzustände wird, wie bereits

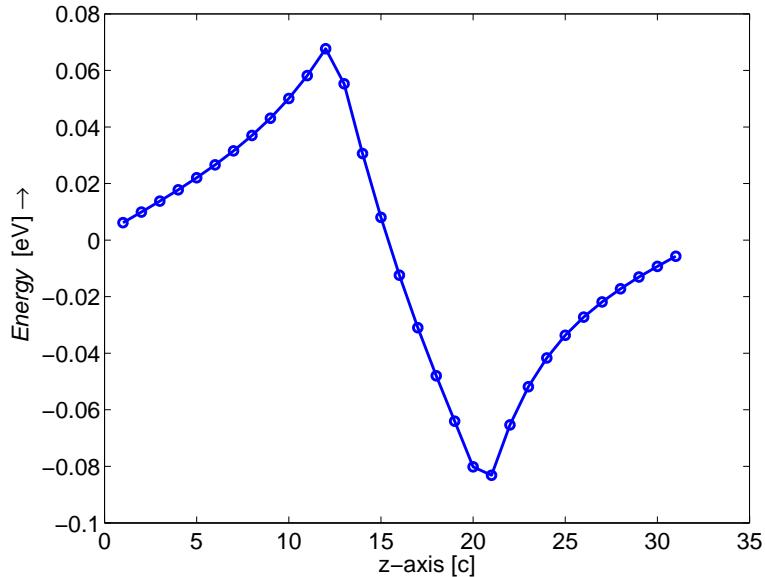


Abbildung 8.8: Abhängigkeit der elektrostatischen potentiellen Energie in eV entlang der z -Richtung durch die Mitte der Nanostruktur bzw. des Quantenpunktes

erläutert, die potentielle Energie $V_{sp}(\vec{r}) = -e_0 \cdot \Phi_{sp}(\vec{r})$ auf die Hauptdiagonale der Hamiltonmatrix addiert. Zuvor muss allerdings der entsprechende Bereich der spontanen Polarisationsenergie aus der kompletten Rechnung mit der großen Superzelle extrahiert werden, da die Berechnung der Nanostruktur auf einer kleineren Superzelle nach Abb.(8.1) erfolgt. Nicht zu vergessen ist, dass für jede Geometrie der Nanostruktur bzw. Quantenpunktgröße das Polarisationsfeld neu zu berechnen ist.

Im Folgenden soll der Einfluß der zusätzlichen Potentials auf die Einteilchenzustände diskutiert werden, dabei wird die Spin-Bahn-Wechselwirkung allerdings vernachlässigt. Dazu finden sich in Abb.(8.9) und Abb.(8.10) die lateral aufintegrierten Wahrscheinlichkeitsdichten der vier niedrigsten Elektronen- und vier höchsten Lochzustände wieder. Die Elektronenzustände werden dabei kaum bis

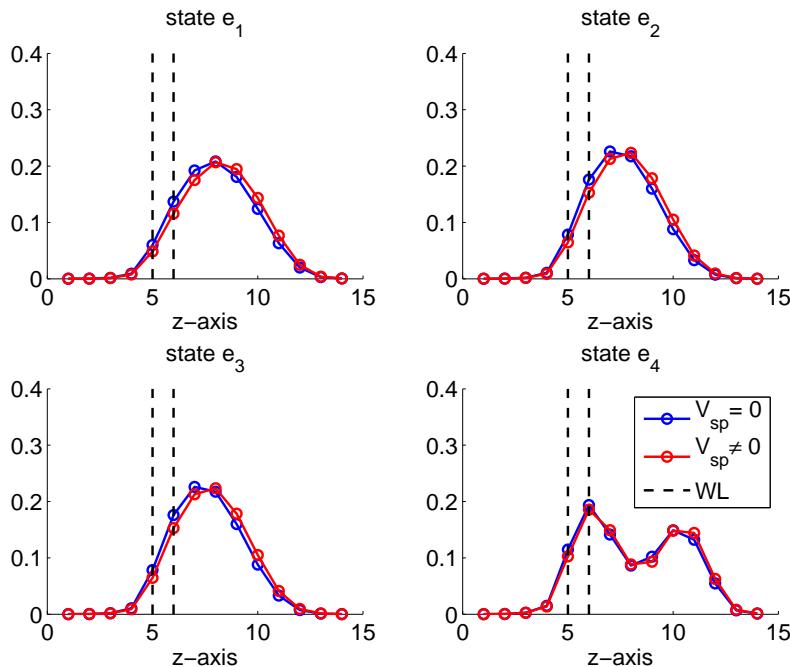


Abbildung 8.9: Lateral aufintegrierte Wahrscheinlichkeitsdichten der Elektronenzustände unter Berücksichtigung des spontanen Polarisationsfeldes.

wenig zur Oberseite der Nanostruktur verschoben, die Lochzustände dagegen stark in Richtung des Wetting-Layers (dessen Position in z -Richtung mit schwarzen gestrichelten Linien eingezeichnet ist), so dass zusammengefasst eine räumliche Separation der Elektronen- und Lochzustände festzustellen ist. Diese Modifizierung der Lokalisierung deckt sich mit Rechnungen aus [36]. Weiterhin ändern sich natürlich auch die Einteilchenenergien, die in Tab.(8.7) mit und ohne Berücksichtigung des spontanen Polarisationsfeldes aufgelistet sind. Die elektronischen Energien verschieben sich nach unten und die Loch-Energien nach oben. Die Energielücke des Quantenpunktes wird daher um ca. 14.4 meV reduziert. Diese Rotverschiebung ist auch als *Stark-Effekt* bekannt. Im Vergleich zu [36] mit einer Rotverschiebung von 34.2 meV fällt diese aber um die Hälfte geringer aus. Die Verschiebung hängt einerseits vom Einschlusspotential der Nanostruktur und andererseits von der Stärke des Polarisationsfeldes ab. Da zum Einen eine leicht unterschiedliche Größe der Nanostruktur verglichen mit [36] gegeben ist und zum Anderen generell die Einteilchenzustände ohne $V_{sp}(\vec{r})$ im EBOM energetisch stär-

ker gebunden sind im Vergleich zu [37] bzw. [38], ist diese Diskrepanz zunächst nicht verwunderlich. Ebenso wird in letzteren beiden Veröffentlichungen auch mit einem stärkeren Polarisationsfeld gearbeitet, welches auch Verspannungen berücksichtigt. Aus [47] geht ebenso hervor, dass der dominante Anteil der Polarisationseffekte von der verspannungsinduzierten Polarisierung (Piezoelektrizität) ausgeht und die spontane Polarisierung (Pyroelektrizität) nur einen vergleichsweise geringen Beitrag liefert, wenn dort insgesamt eine Potentialdifferenz von 655 meV vorliegt.

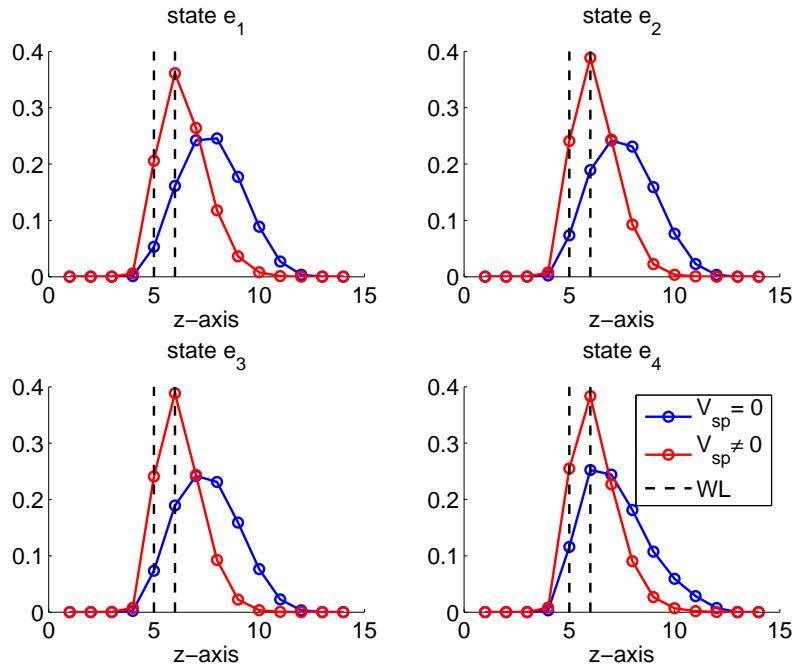


Abbildung 8.10: Lateral aufintegrierte Wahrscheinlichkeitsdichten der Lochzustände mit Polarisationsfeld.

Zustand	$V_{sp} = 0$	$V_{sp} \neq 0$
e_1	1.5491	1.5411
e_2	1.6965	1.6913
e_3	1.6965	1.6913
e_4	1.8245	1.8152
h_1	0.4718	0.4782
h_2	0.4661	0.4776
h_3	0.4661	0.4776
h_4	0.4532	0.4606

Tabelle 8.6: Energetischer Einfluss der spontanen Polarisierung auf die gebundenen Quantenpunktzustände in eV.

9 InN/GaN Quantenfilme

9.1 Modellgeometrie

In Abb.(9.1) ist der simulierte Quantenfilm zu sehen, welcher eine Dicke von einer Gitterkonstanten c hat. Aufgrund der vorhandenen Translationsinvarianz in der $x - y$ -Ebene der Nanostruktur muss folglich nur eine Säule bzw. lineare Kette in die Rechnung nach Gl.(5.6) eingehen. Für die Superzelle wird diesselbe Abmessung in z -Richtung von 3.11 nm verwendet, wie bei der Geometrie des InN/GaN Quantenpunktes. Auf diese Weise entspricht der hier simulierte Quantenfilm exakt dem Wetting-Layer des Quantenpunktes, allerdings geht in die Beschreibung die Translationsinvarianz in der $x - y$ -Ebene analytisch ein, so dass nur eine lineare Kette mit periodischen Randbedingungen in z -Richtung zu berechnen ist. Dafür wird wieder die oberste Lage von Gitterplätzen entfernt. Letztendlich ist das Matrixeigenwertproblem nach Gl.(5.6) für die hier gezeigte Geometrie zu lösen. Mit dieser alternativen Beschreibung anstelle von Gl.(5.2), welche keine Translationsinvarianz voraussetzt, lassen sich hier die Wellenfunktionen nach \vec{k}_\perp klassifizieren und erhält einen genauerer Zugang zu den Eigenwerten und -zuständen, da aufgrund der wesentlich kleineren Geometrie das volle Spektrum durch exakte Diagonalisierung für jedes \vec{k}_\perp berechnet werden kann.

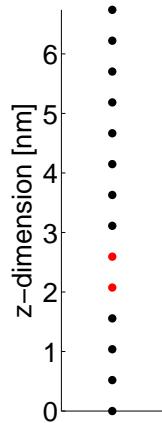


Abbildung 9.1: Simulierten Quantenfilms in der Superzelle unter Verwendung von Bloch-Translationsinvarianz.

9.2 Subbandstrukturen

Charakteristisch für Quantenfilme ist das Ausbilden von sogenannten Subbandstrukturen, da sich durch das generierte Einschlusspotential für jedes \vec{k}_\perp gebundene Zustände im Quantenfilm ausbilden. Zur Erklärung des Sachverhaltes ist für den Γ -Punkt ($\vec{k} = 0$) in Abb.(9.2) das volle Eigenwertespektrum gezeigt.

Die Bandkanten von InN und GaN sind neben den Eigenenergien ebenso einge-

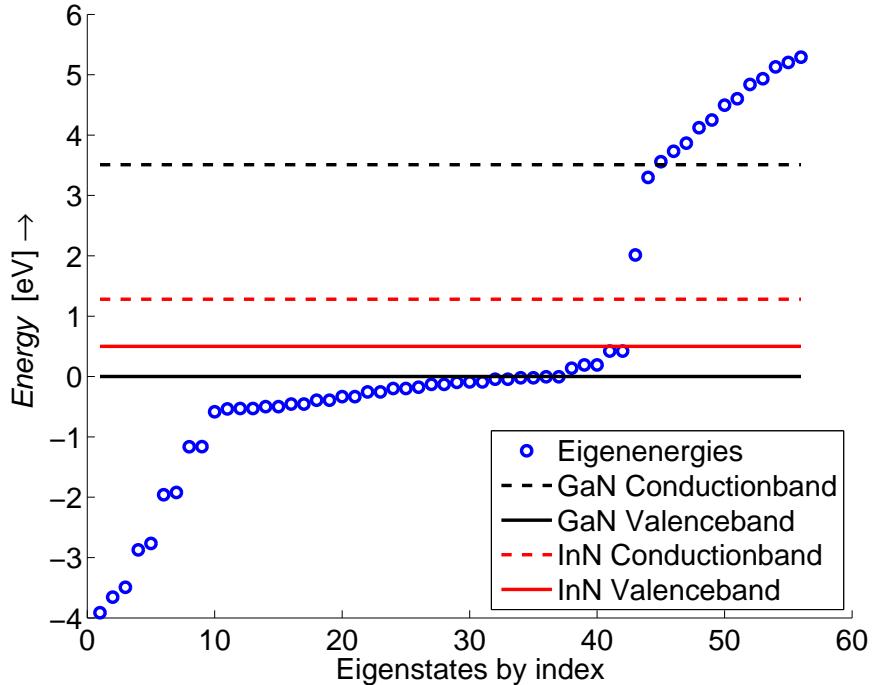


Abbildung 9.2: Eigenwertespektrum des InN/GaN Quantenfilms am Γ -Punkt (SNN)

zeichnet, so dass die energetisch im Wetting-Layer gebundenen Zustände leicht zu identifizieren sind und deren Anzahl am Γ -Punkt das Maximum erreichen sollte, da in der Volumenmaterial-Bandstruktur dort die direkte Bandlücke liegt. Für die Rechnung wurden Kopplungen an übernächste Nachbarn (SNN) verwendet inklusive Kristalfeldauflösung, allerdings unter Vernachlässigung von Spin-Bahn-Wechselwirkung und ohne Polarisationsfelder. Insgesamt sind aufgrund der sp^3 -Basis und der 14 Gitterplätze in z -Richtung 56 gebundene Zustände zu erwarten, die energetisch entweder im Quantenfilm oder als Kontinuumszustand lokalisiert sind. Der Abb.(9.2) ist zu entnehmen, dass energetisch zwei Elektronenzustände und fünf Lochzustände im Wetting-Layer gebunden sind, die dann für andere \vec{k}_\perp auch Subbänder ausbilden werden, wie die restlichen Zustände. Weiterhin sind die dicht liegenden Kontinuumszustände zu erkennen. Nun sind die Eigenenergien der zwei niedrigsten Elektronen- und des höchsten zweifach entarteten Lochzustands näher zu betrachten, die energetisch im Wetting-layer lokalisiert sind:

Electrons	Energy [eV]	Holes	Energy [eV]
e_1	2.0133	h_1	0.4225
e_2	3.2987	h_2	0.4225

Diese Eigenenergien sind identisch mit denen der berechneten Wetting-Layer Zustände über Gl.(5.2). Diese Tatsache lässt einige Schlüsse zu: Beide Ansätze, d.h. Gl.(5.2) und Gl.(5.6) zur Berechnung von Nanostrukturen sind konsistent bzw. das entwickelte EBOM liefert konsistente Ergebnisse und die numerische Umsetzung der zwei Ansätze scheint fehlerfrei zu sein. Weiterhin zeigt sich, dass die Wetting-Layer Zustände aus der Berechnung ohne Bloch-Translationsinvarianz in der $x - y$ -Ebene nach Gl.(5.2) eindeutig vom Γ -Punkt stammen, was nicht verwunderlich ist, da die niedrigsten energetischen Beiträge aufgrund der Volumenmaterial-Bandstruktur des InN/GaN Materialsystems nur von dort herrühren können. Als nächstes soll die komplette Subbandstruktur aller 56 Zustände über dem irreduziblen Anteil der zweidimensionalen hexagonalen Brillouin-Zone in Abb.(9.3) gezeigt werden. Zunächst fallen auch hier die dicht liegenden Subbän-

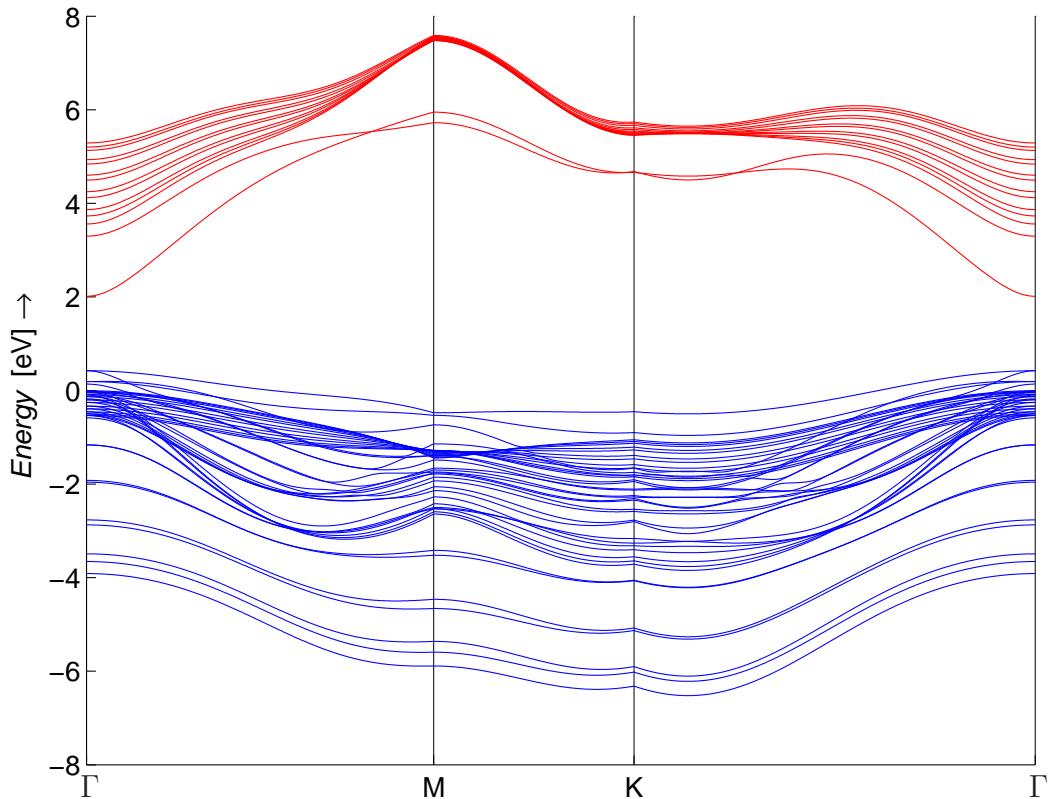


Abbildung 9.3: Komplette Subbandstruktur des InN/GaN Quantenfilms (SNN).

der des Kontinuums auf, wobei die zwei Subbänder der gebundenen Elektronenzustände ($1.28 \leq E < 3.51$ eV) für größere \vec{k}_\perp energetisch vom Rest leicht separiert

liegen und schnell für wachsende \vec{k}_\perp ins Kontinuum ($E \geq 3.51$ eV) übergehen. Insgesamt sind 14 Bänder für die Elektronenzustände zu beobachten, was bei einer sp^3 -Basis für 14 Gitterplätze konsistent ist, wenn das Leitungsband im Rahmen des Ansatzes über ein $|s\rangle$ -Orbital hinreichend beschrieben werden kann. Bei den restlichen 42 Subbändern der Lochzustände liegen die fünf Subbänder der am Γ -Punkt energetisch im Wetting-Layer gebundenen Lochzustände ($0 < E \leq 0.5$ eV) sehr dicht am Kontinuum ($E \leq 0$ eV) und fallen mit wachsenden \vec{k}_\perp langsamer ins Kontinuum ab. Generell ist sehr viel Band-Kissing (d.h. Subbänder kreuzen oder berühren sich scheinbar) vorhanden, so dass sich bei den Subbändern der Lochzustände schon recht schnell die Reihenfolge der einzelnen Zustände ändern kann. Bei den Subbändern der Elektronen tritt dieser Effekt erst im Energiebereich des Kontinuums auf. Weiterhin findet sofort eine Aufspaltung der zwei am Γ -Punkt doppelt entarteten Subbänder der Lochzustände für wachsende \vec{k}_\perp statt. Als letzter Punkt soll nun die Anisotropie von \vec{k}_\perp aufgezeigt werden, wie es die Bandstruktur schon andeutet. Dazu ist in Abb.(9.4) für ausgewählte Subbänder

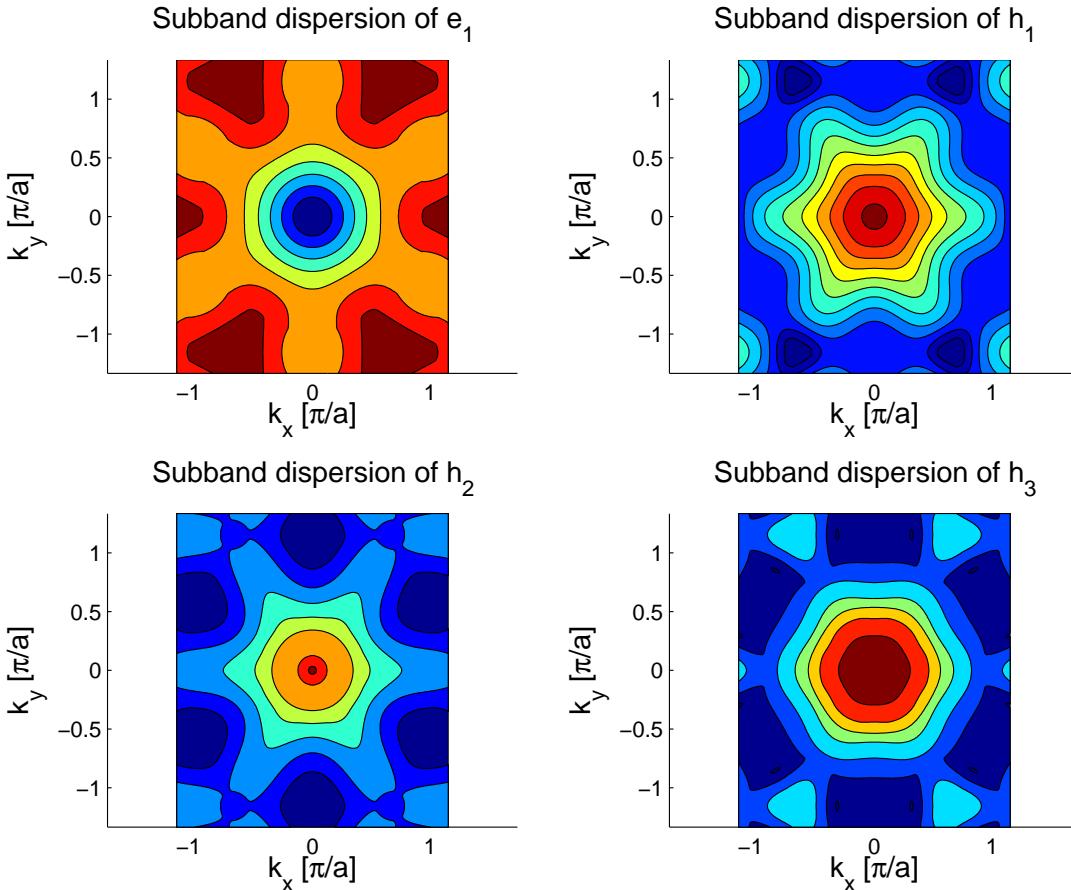


Abbildung 9.4: Ausgewählte $\varepsilon_i(\vec{k}_\perp)$ des InN/GaN Quantenfilms (SNN).

des Γ -Punktes ein Konturplot der Eigenenergien über dem zweidimensionalen Anteil der hexagonalen Brillouin-Zone zu sehen, wobei der Wertebereich aus der Subbandstruktur in Abb.(9.3) abgelesen werden kann, hier aber nicht zwingend relevant ist. Berechnet wurden dafür die Eigenwerte für 201×201 \vec{k}_\perp -Werte in k_x und k_y -Richtung. Da das berechnete Gebiet somit quadratisch ist, sind mehr Werte gezeigt als eigentlich in der zweidimensionalen Brillouin-Zone liegen. Letztendlich ist die hexagonale Symmetrie des EBOM Ansatzes gut in der räumlichen Verteilung $\varepsilon_i(\vec{k}_\perp)$ zu erkennen, die die Anisotropie von \vec{k}_\perp bestätigt. Weiterhin zeichnet sich eine Rotationssymmetrie der Eigenwerte für kleine \vec{k}_\perp ab, so dass zumindest für die relevanten Anteile der gebundenen Zustände ein isotropes \vec{k}_\perp angenähert werden kann.

10 Gekoppelte Quantenpunktsysteme

10.1 Analogien zum H_2^+ -Molekülion & Modellgeometrie

Wird das H_2 -Molekül ionisiert (z.B. durch Gasentladung) bildet sich ein H_2^+ -Ion, welches aus einem Elektron und zwei Protonen besteht. Es handelt sich also um ein Dreikörperproblem bei diesem Molekül, in dem sich ein einzelnes Elektron im Coulomb-Potential zweier Protonen aufhält. Dabei erzeugt das verbliebene Elektron eine kovalente Bindung zwischen den zwei H^+ -Ionen aufgrund der Tatsache, dass der energetisch niedrigere Zustand im Überlagerungspotential der zwei H^+ -Ionen energetisch günstiger ist als der Einteilchen-Zustand identischer H^+ -Ionen. Die atomaren Zustände spalten dann auf in einen bindenden und einen antibindenden Zustand. Eine ähnliche Situation liegt vor, wenn zwei Quantenpunkte in der Ebene unmittelbar nebeneinander gesetzt werden, dann beschreiben die Eigenfunktionen auch ein einzelnes Elektron im Potential zweier Nanostrukturen. Allerdings ist dann das Einschlußpotential nicht wirklich vergleichbar, da dieses nicht wie beim H_2^+ -Molekülion rotationssymmetrisch um die Verbindungslinie ist. Dennoch sollten sich ebenso bindende und antibindende Zustände ausbilden, die analog eine nichtverschwindende bzw. verschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Quantenpunkten besitzen. Auch bei Problemen deren Dimension geringer ist, z.B. im allgemeinen Doppelmuldenpotential, tritt eine solche Aufspaltung auf. Um das H_2^+ -Beispiel zurückzukommen, kann als Näherungslösung z.B. eine Linearkombination der atomaren Grundzustandswellenfunktion $\phi(r)$ von H verwendet werden:

$$\Psi(\vec{r}) = c_\alpha \phi(r_\alpha) + c_\beta \phi(r_\beta) \quad (10.1)$$

Nach kurzer Rechnung stellt sich dabei heraus, dass nur zwei mögliche Lösungen existieren:

$$\Psi_u = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi(r_\alpha) - \phi(r_\beta)), \quad \Psi_g = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi(r_\alpha) + \phi(r_\beta)) \quad (10.2)$$

Diese gerade Lösung besitzt dabei eine nichtverschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Protonen und ist daher der bindende Zustand, während

die ungerade Lösung sich durch eine verschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Kernen auszeichnet und somit wegen der Energie als antibindend bezeichnet wird. Im Folgenden soll also eine vergleichbare Nanostruktur aus zwei lateral gekoppelten InN/GaN Quantenpunkten simuliert werden. Die prinzipielle Modellgeometrie ist in Abb.(10.1) gezeigt. Bei beiden Quantenpunkten han-

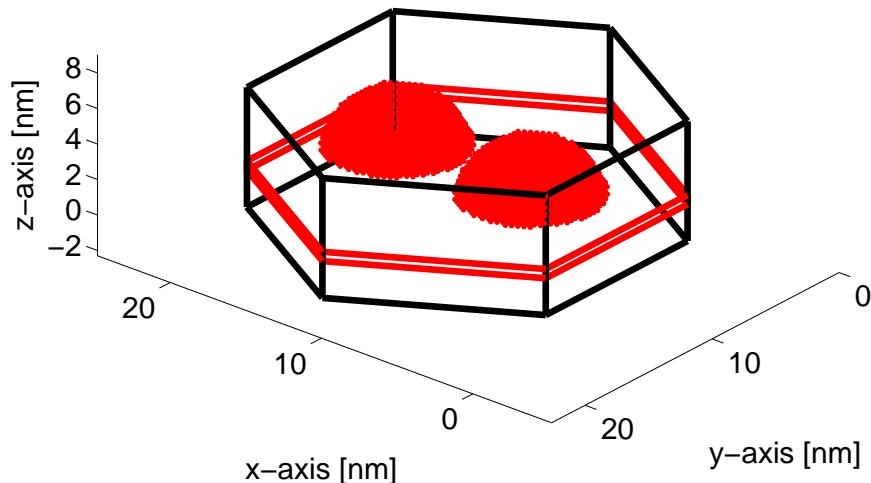


Abbildung 10.1: Modellgeometrie der zwei lateral gekoppelten InN/GaN Quantenpunkte.

delt es sich um den Typ C aus Tab.(8.6), d.h. die größte bisher simulierte Geometrie. Der Abstand zwischen beiden Strukturen ist variabel und ist Gegenstand der weiteren Betrachtungen. Für die Berechnung der Einteilchen-Wellenfunktionen und Eigenenergien kommt die speichersparende Parametrisierung mit Kopplungen an Nächste-Nachbarn (FNN) zum Einsatz, sowie die Verwendung von periodischen Randbedingungen. Auf die Spin-Bahn-Wechselwirkung und spontane Polarisation wird verzichtet, die Kristallfeldaufspaltung wird jedoch berücksichtigt. Insgesamt befinden sich in dieser Superzelle nur 54432 Gitterplätze und die Abmessungen entlang der Raumrichtungen y , x und z sind $72a \times 62.35a \times 14c$. In dieser Darstellung ist der Abstand zwischen den Quantenpunkten zu 1.1047 nm gegeben, d.h. diese sind nahezu freistehend und die Zustände sollten nicht stark aneinander koppeln bzw. überlappen.

10.2 Variation der Kopplungsstärke

Bei diesen zwei gekoppelten Quantenpunkten ist die Kopplungsstärke proportional zum Abstand der Strukturen, d.h. für große Abstände sollten die zugehörigen Einteilchen-Wellenfunktionen auf ganz analoge Weise zu zwei freien nichtkoppelnden H^+ -Ionen, die ja natürlich bei Anwesenheit eines Elektrons ebenso energetisch entartet sind, eine zweifache Entartung (ohne Spin) zeigen. Sobald allerdings der Abstand zwischen den Nanostrukturen geringer wird, sollten diese zuvor entarteten Zustände in einen bindenden, d.h. energetisch tiefer liegenden Zustand und einen antibindenden, d.h. energetisch höher liegenden Zustand aufspalten. Im Grenzfall der Verschmelzung beider Strukturen zu einem Quantenpunkt wären dann die bereits bekannten Zustände eines einzelnen Quantenpunktes zu erwarten.

10.2.1 Eigenenergien

Im Folgenden wurden also für verschiedene Abstände zwischen den Quantenpunkten die vier niedrigsten Elektronenzustände und vier höchsten Lochzustände berechnet, die in Abb.(10.2) zu finden sind.

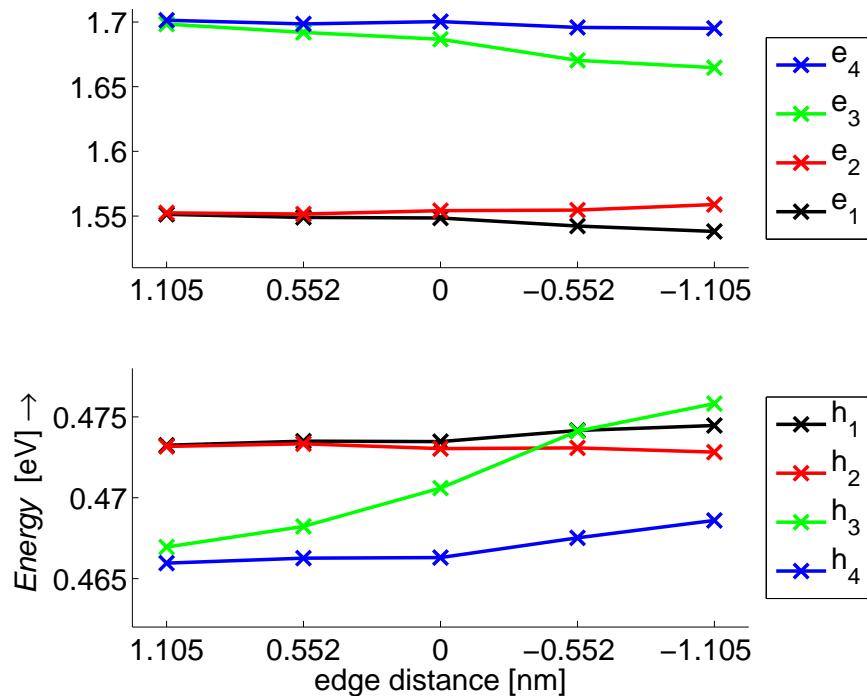


Abbildung 10.2: Eigenenergien der gekoppelten Quantenpunkte für variierende Abstände.

Ein negativer Abstand bedeutet, dass sich die beiden Quantenpunkte um den jeweiligen Wert in x -Richtung durchdringen. Zunächst ist die erwartete zweifache Entartung für große Abstände anhand des Elektron- und Lochgrundzustandes ($e_1 \approx e_2$ & $h_1 \approx h_2$) tendenziell gut zu erkennen, auch wenn diese bei diesem geringen Abstand der Nanostrukturen numerisch tatsächlich leicht aufgespalten sind. Im Gegensatz zu den zwei höheren Elektronenzuständen ($e_3 \approx e_4$) ist für die Lochzustände h_3 und h_4 schon eine Aufspaltung in bindende und antibindende Zustände festzustellen. Für geringere Abstände der Quantenpunkte spalten nun auch beide approximativ entarteten Grundzustände in bindende und antibindende Zustände auf. Interessanterweise findet bei den Lochzuständen eine Neuanordnung der Levelstruktur statt, da die Aufspaltung der Lochzustände h_3 & h_4 größer ist als die der Zustände h_1 und h_2 . Der Zustand h_3 wird energetisch so stark modifiziert, so dass dieser für den Fall starker Kopplung den bindenden Grundzustand h_1 verdrängt.

10.2.2 Wahrscheinlichkeitsdichten

In Tab.(10.1) ausgewählte Wahrscheinlichkeitsdichten für den bindenden und antibindenden elektronischen Grundzustand als Funktion des Abstandes d_i zwischen den Rändern der Quantenpunkte dargestellt, wobei Tab.(10.2) die entsprechende Darstellung für die Lochzustände enthält. Ergänzend ist die Seitenansicht der verwendeten Superzelle gezeigt, um die laterale Kopplung zu verdeutlichen. Bei den Elektronenzuständen ist für den Fall starker Kopplung d_5 eindeutig die räumliche Separation der Maxima in den Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten für den bindenden $e_u^{d_5}$ und antibindenden Zustand $e_g^{d_5}$ zu erkennen. Bei den Lochzuständen ist wiederum festzustellen, dass für den Kopplungsabstand d_4 bereits der Zustand $h_g^{d_4}$ nicht mehr aus einer Überlagerung von zwei für sich genommenen zur z -Achse rotationssymmetrischen Zuständen h_1 eines isolierten Quantenpunktes gebildet wird, sondern vielmehr von einer Superposition von h_2 bzw. h_3 herzurühren scheint. Für den Abstand d_5 schiebt sich $h_g^{d_4}$ dann sogar energetisch vor $h_u^{d_4}$ und bildet dann den Lochgrundzustand $h_u^{d_5}$.

Abschliessen sei anzumerken, dass die Modellgeometrie für den Fall starker Kopplung d_5 nicht physikalisch unrealistisch ist, da beispielsweise in einigen AFM-Aufnahmen aus [30] InN Quantenpunkte unterschiedlicher Dichte und Größe bei verschiedenen Wachstumstemperaturen zu sehen sind, deren räumlicher Überlapp durchaus der hier simulierten Geometrie entsprechen mag.

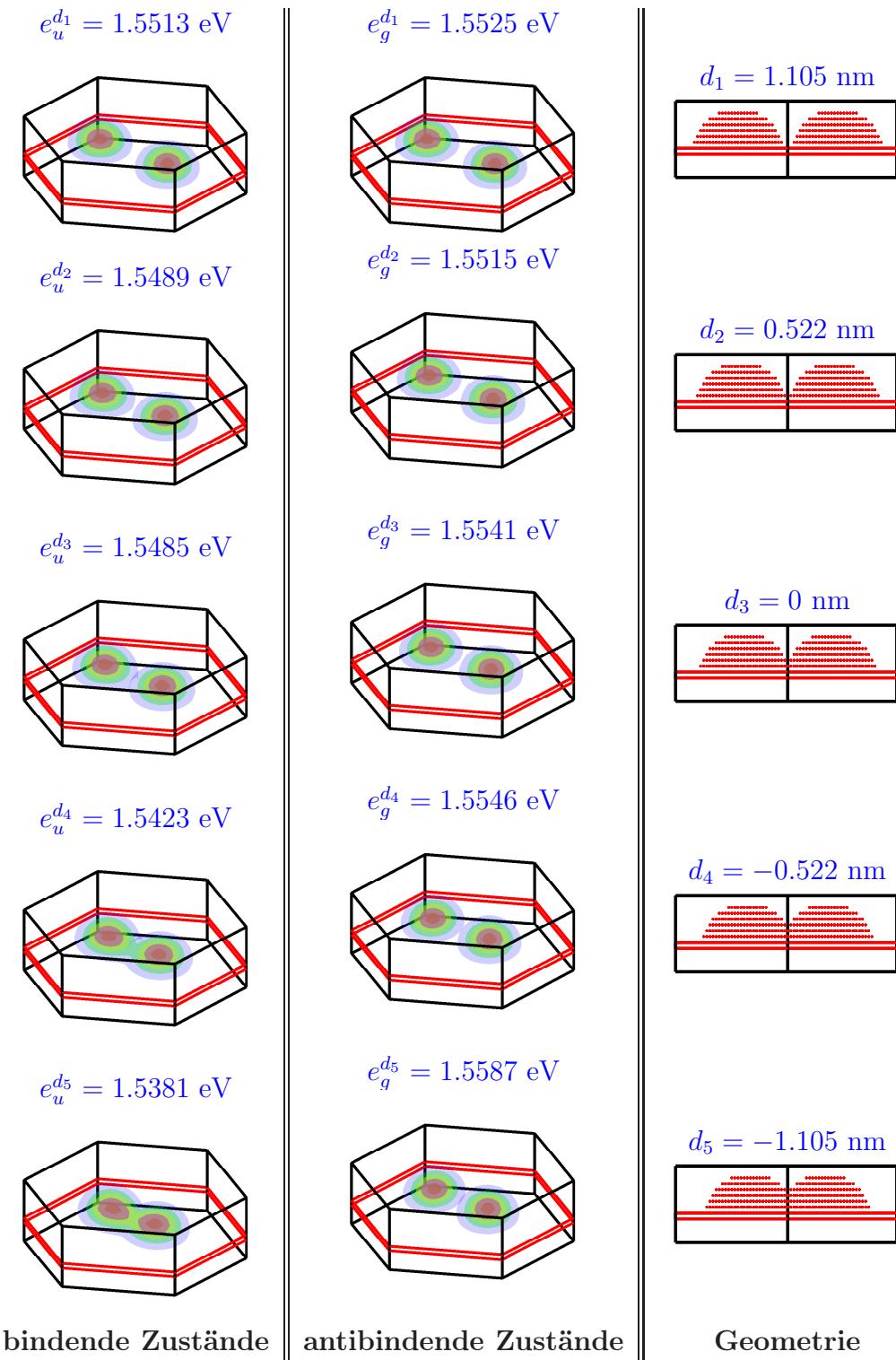


Tabelle 10.1: Wahrscheinlichkeitsdichten der gekoppelten Quantenpunkte für die bindenden und antibindenden Elektronengrundzustände.

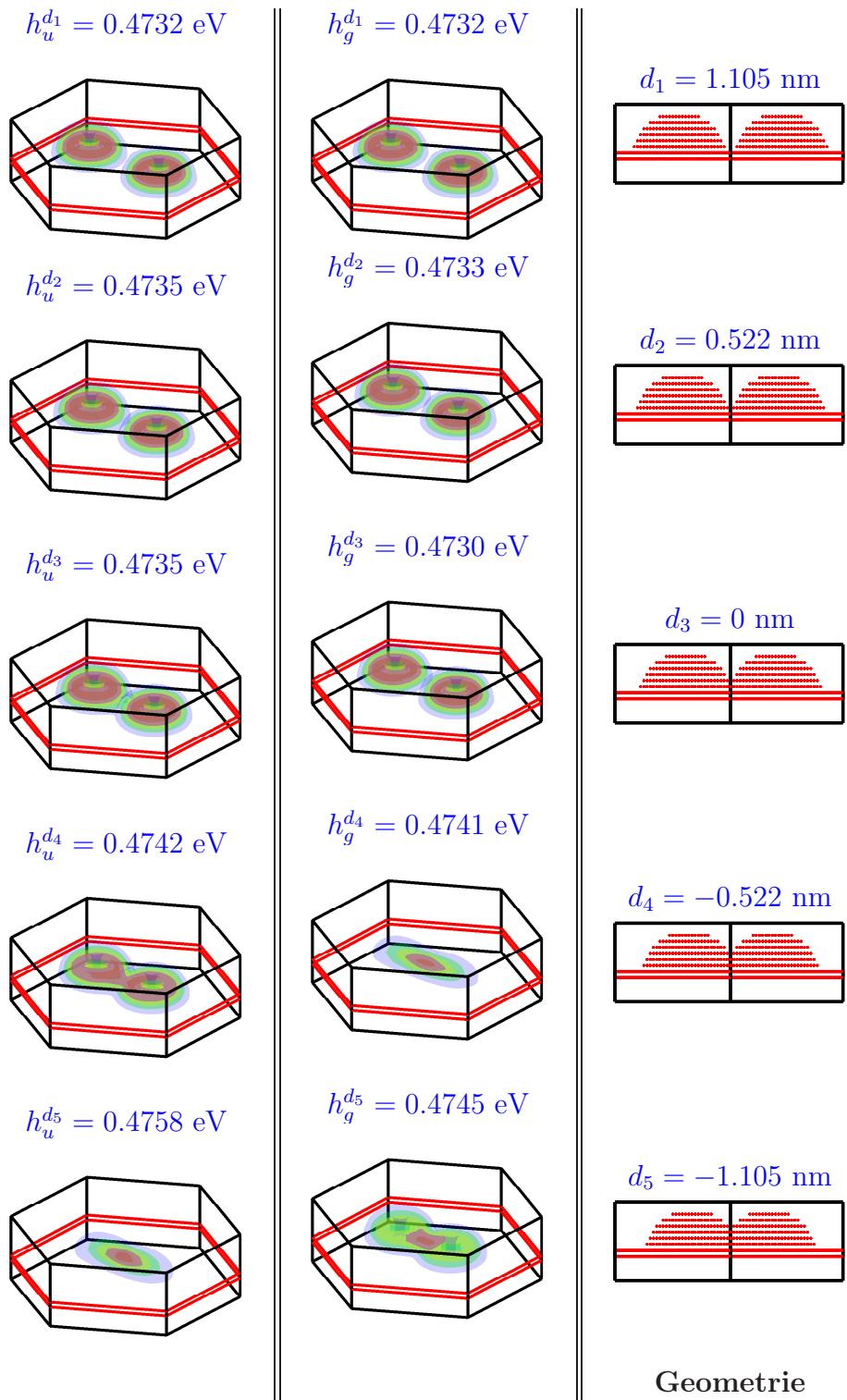


Tabelle 10.2: Wahrscheinlichkeitsdichten der gekoppelten Quantenpunkte für die Lochgrundzustände.

Zusammenfassung & Ausblick

Diese Diplomarbeit behandelt einerseits die Entwicklung eines Effective Bond-Orbital-Modells für Halbleiter in Wurtzit-Struktur unter Berücksichtigung von Kristallfeldern und Spin-Bahn-Wechselwirkung in einer sp^3 -Basis. Zur Beschreibung der elektronischen Eigenschaften von verspannungsfreien Volumenmaterialien der III-Nitride (GaN, InN & AlN) ist das Modell in diesem Umfang vollkommen ausreichend und komplett. Weiterhin steht das Modell in zwei unterschiedlichen Detailstufen zur Verfügung, d.h. es kann zwischen einer semi-mikroskopischen Kopplung auf dem hexagonalen Bravais-Gitter an nächste- oder übernächste Nachbarn gewählt werden. Die Parametrisierung an Nächste-Nachbarn wurde dazu über eine Taylorentwicklung an empirische Größen aus einem aktuellen $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Modell (ohne Entkopplung von Leitungs- und Valenzbändern) für die Wurtzit-Struktur angepasst und ist somit in der Umgebung des Γ -Punktes akkurat, wobei die Bandbreiten im Vergleich zu einem reinen $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Ansatz deutlich reduziert wurden und somit der experimentellen Realität besser entsprechen. Die Parametrisierung an Übernächste-Nachbarn erlaubt zusätzlich die Anpassung an die Energien von Punkten hoher Symmetrie in der ersten Brillouin-Zone. Für diesen Schritt wurde eine Pseudopotential-Rechnung verwendet, was auf eine überraschend gute Übereinstimmung der Dispersion führt. Das Effective Bond-Orbital-Modell zeichnet sich damit durch eine sinnvolle Kombination aus einem in der Literatur etablierten Kontinuumsmode mit einem atomistischen Modell aus, bzw. kann auch als Abbildung vom einen auf das andere Modell verstanden werden ohne dabei wesentlich Genauigkeit zu verlieren mit dem Vorteil, dass zusätzlich die Genauigkeit durch Berücksichtigung weiterer Kopplungen gesteigert werden kann. Andererseits beschäftigt sich die Diplomarbeit mit der Simulation von Wurtzit-Nanostrukturen unter Verwendung des entwickelten Effective Bond-Orbital-Modells. Es werden Ansätze für die Gesamtwellenfunktion und die daraus resultierenden Matrixeigenwertprobleme für unterschiedliche Nanostrukturen (Quantenfilme, -drähte und -punkte) hergeleitet unter Berücksichtigung von Kristallfeldern und Spin-Bahn-Wechselwirkung. Die generell in Heterostrukturen auftretenden Verpannungseffekte, die zu Polarisation führen, und die speziell in Wurtzit-Heterostrukturen auftretende spontane Polarisation wurden zunächst vernachlässigt, d.h. eine Modifikation der Ergebnisse ist zu erwarten. Gerade diese Effekte sind allerdings für die genaue Beschreibung der elektronischen Eigenschaften von Wurtzit-Nanostrukturen essentiell, da z.B. das Wachstum dieser Strukturen in unpolarer Richtung (M-plane) zu interessanten Phänomenen führen kann, beispielsweise verschränkten Photonen-Paaren. Die Vorhersage solcher Effekte

für die Anwendungsentwicklung ist sehr interessant. Daher wird das InN/GaN Materialsystem betrachtet, welches bereits in einem voll mikroskopischen Tight-Binding-Modell für Quantenpunkte auf optische Eigenschaften untersucht wurde, um die Qualität des Effective Bond-Orbital-Modell zwischen etablierten Modellen einordnen zu können, wie es etwa schon bei Zinkblende-Strukturen erfolgt ist. Zum Vergleich werden also InN/GaN Quantenpunkte modelliert und die entsprechenden Einteilchen-Zustände diskutiert; die Elektronen-Zustände sind rein $|s\rangle$ -artig und die Loch-Zustände unterliegen starken Bandmischungseffekten, so dass diese generell $|p\rangle$ -artig sind, sich aber nicht eindeutig nach magnetischer Quantenzahl m_l klassifizieren lassen. Auch hier stimmen die Ergebnisse qualitativ sehr gut überein, quantitativ treten kleine Abweichungen auf. An dieser Stelle zeichnet sich auch der energetische Einfluß der zwei unterschiedlichen Parametrisierungen des Effective Bond-Orbital-Modells als gering ab, so dass die wesentlichen Beiträge zu den gebundenen Quantenpunktzuständen aus der Umgebung des Γ -Punktes herzurühren scheinen. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung modifiziert größtenteils nur die Wellenfunktionen und sorgt für zusätzliche Aufspaltungen von zuvor künstlich entarteten Zuständen, wobei sich der energetische Beitrag als ebenfalls gering abzeichnet. Abschließend wird der Einfluss der spontanen Polarisation auf die gebundenen Zustände im Quantenpunkt untersucht. Dazu wird die volle Poisson-Gleichung auf dem hexagonalen Gitter gelöst und das resultierende Potential geeignet in das EBOM integriert. Der aus der zusätzlichen Polarisationsregie resultierende *Stark-Effekt* sorgt für eine Rotverschiebung der Bandlücke in der Nanostruktur und wird reproduziert. Allerdings tritt keine Änderung der Niveaufolge in den Lochzuständen auf, was bei ausreichend starken Feldern zu erwarten ist. Es werden ergänzend zu den vorangehenden Rechnungen die Subbandstrukturen für InN/GaN Quantenfilme, was dem Wetting-Layer der Quantenpunkte entspricht, berechnet, sowie die generelle \vec{k} -Abhängigkeit der gebundenen Elektron- und Loch-Zustände. Die Ergebnisse stimmen ebenso mit vorhandenen Rechnungen gut überein. Abschließend werden in Analogie zum H_2^+ Molekülion lateral gekoppelte Quantenpunkte untersucht, zu denen es keine vergleichbaren Rechnungen gibt, dabei wird die erwartete Aufspaltung in bindende und antibindende Zustände reproduziert und für den Fall starker Kopplung eine wechselnde Niveaufolge für die Lochzustände aufgrund unterschiedlich starker Aufspaltungen in bindende und antibindende Zustände vorausgesagt. Alle Rechnungen wurden mit periodischen Randbedingungen durchgeführt, um artifizielle Oberflächenzustände zu vermeiden, und zusätzlich fand die Verwendung einer hexagonalen Superzelle mit C_{6v} -Symmetrie statt, um die natürliche Symmetrie des Problems nicht zu verändern. Dies stellt eine Verbesserung gegenüber den bisher verwendeten Superzellen mit C_{4v} -Symmetrie dar. Bei der Simulation von Nanostrukturen spielt das Effective Bond-Orbital-Modell ebenfalls seine numerischen Vorteile aus, d.h. aufgrund der fehlenden Auflösung von Anionen und Kationen enthält das numerische Rechnungsgrid im Falle von Quantenpunk-

ten nur 10% der Gitterplätze eines voll mikroskopischen Tight-Binding-Ansatzes. Auf diese Weise lassen sich viel größere Strukturen simulieren, wie es schon bei gekoppelten Systemen getestet wurde. Auch die Berechnung von optischen Eigenchaften kann von dieser Reduktion profitieren, da Integrale über den Ortsraum wesentlich schneller zu berechnen sind. Zusammenfassend ist also festzustellen, dass das Effective Bond-Orbital-Modell durchaus zur Simulation von Nanostrukturen geeignet ist und qualitativ mit der Literatur gut vergleichbare Ergebnisse produziert. Quantitativ sind noch Änderungen zu erwarten, da das Modell in Bezug auf Verspannungen nicht komplett ist, aber selbst diese Ergebnisse liegen energetisch nahe an Literaturrechnungen. An dieser Stelle kann durchaus angemerkt werden, dass alle Rechnungen unter Verwendung von Matlab auf normalen Desktop-Rechnern durchgeführt wurden. Der Matlab-Code zum Erstellen der Hamilton-Matrizen ist parallelisiert worden, so dass eine komfortable numerische Umsetzung vorliegt. Ebenso ist zu betonen, dass ein Algorithmus zur Berechnung von periodischen Randbedingungen für beliebige Symmetrien entwickelt wurde, was an sich nicht unbedingt trivial ist, wenn man beispielsweise an hexagonale Symmetrien denkt. Als Ausblick lassen sich somit mit viele interessante Arbeitspunkte formulieren, wie etwa die Erweiterung des Modells um Verspannungen und verspannungsinduzierte Polarisation. Dies ließe das vertiefte Studium von Nanostrukturen, die in polaren und unpolaren Richtungen gewachsen werden, zu. Weiterhin können andere Materialsysteme wie etwa die schon häufig diskutierten GaN/AlN Quantenpunkte oder Legierungen untersucht werden. Zum Beispiel bestehen InN/GaN Quantenpunkte nur zu ca. 20% aus InN, effektiv liegt also $\text{GaN}_{0.8}\text{InN}_{0.2}/\text{GaN}$ vor. Gerade diese InN/GaN-Strukturen sind ein vielversprechender Kandidat, die Emission in den roten Spektralbereich zu erweitern, was uns als weiteren Arbeitspunkt auf die optischen Eigenschaften führt. Die Ankopplung an elektromagnetische Felder über Dipol- bzw. Stromoperator, Berechnung von Coulomb-Wechselwirkungsmatrixelementen, um nur einige Stichworte zu nennen, sind sicherlich ergiebige Themengebiete. Ebenso bietet sich die Möglichkeit, die numerischen Vorteile des Effective Bond-Orbital-Modells auszuspülen und große bzw. gekoppelte Systeme zu simulieren. Zum Abschluss soll noch ein in der Literatur wenig diskutiertes Problem angeführt werden, dass möglicherweise mit den vorhandenen Effective Bond-Orbital-Modellen für die Zinkblende- und Wurtzit-Struktur behandelt werden könnte. Beim Wachstum der III-Nitride treten immer wieder Einschlüsse der unterschiedlichen Kristallisationsformen auf, was theoretisch bisher noch gar nicht behandelt worden ist. Mit dem Ausblick, diese Problemstellung anzugehen, möchte ich daher die Arbeit schließen.

Danksagung

Ich möchte mich bei folgenden Personen bedanken:

- Prof. Dr. Gerd Czycholl für das Thema dieser Arbeit, Betreuung bei schwierigen Fragen und Diskussion der Ergebnisse.
- Prof. Dr. Frank Jahnke für das zweite Gutachten.
- Dr. Paul Gartner für die Kontrolle einiger Gleichungen in dieser Arbeit.
- Dr. Stefan Schulz aus Cork in Irland für die zahlreichen Diskussionen der Ergebnisse.
- Dipl. Phys. Daniel Mourad für die hervorragende Betreuung und Durchsicht dieser Arbeit, sowie kritische Diskussion der Resultate.
- Dipl. Phys. Kolja Schuh für hilfreiche Diskussionen von Teilergebnissen.
- Meiner Familie.

Anhang

11 Hexagonales Bravais-Gitter

11.1 Koordinaten der nächsten Nachbarn

	\vec{R}_{01}	\vec{R}_{02}	\vec{R}_{03}	\vec{R}_{04}	\vec{R}_{05}	\vec{R}_{06}	\vec{R}_{07}	\vec{R}_{08}
x	$\sqrt{3}a/2$	$-\sqrt{3}a/2$	$\sqrt{3}a/2$	$-\sqrt{3}a/2$	0	0	0	0
y	$-a/2$	$a/2$	$a/2$	$-a/2$	a	$-a$	c	$-c$
z	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabelle 11.1: Koordinaten der acht nächsten Nachbarn (FNN)

11.2 Koordinaten der übernächsten Nachbarn

	\vec{R}_{09}	\vec{R}_{10}	\vec{R}_{11}	\vec{R}_{12}	\vec{R}_{13}	\vec{R}_{14}	\vec{R}_{15}
x	$\sqrt{3}a/2$	$-\sqrt{3}a/2$	$\sqrt{3}a/2$	$-\sqrt{3}a/2$	$\sqrt{3}a/2$	$-\sqrt{3}a/2$	$\sqrt{3}a/2$
y	$-a/2$	$a/2$	$-a/2$	$a/2$	$a/2$	$-a/2$	$a/2$
z	c	c	$-c$	$-c$	c	c	$-c$
	\vec{R}_{16}	\vec{R}_{17}	\vec{R}_{18}	\vec{R}_{19}	\vec{R}_{20}	\vec{R}_{21}	\vec{R}_{22}
x	$-\sqrt{3}a/2$	0	0	0	0	0	0
y	$-a/2$	a	$-a$	a	$-a$	0	0
z	$-c$	c	c	$-c$	$-c$	$2c$	$-2c$
	\vec{R}_{23}	\vec{R}_{24}	\vec{R}_{25}	\vec{R}_{26}	\vec{R}_{27}	\vec{R}_{28}	\vec{R}_{29}
x	$\sqrt{3}a$	$-\sqrt{3}a$	$\sqrt{3}a$	$\sqrt{3}a$	$-\sqrt{3}a$	$-\sqrt{3}a$	$\sqrt{3}a/2$
y	0	0	a	$-a$	a	$-a$	$3a/2$
z	0	0	0	0	0	0	0
	\vec{R}_{30}	\vec{R}_{31}	\vec{R}_{32}	\vec{R}_{33}	\vec{R}_{34}		
x	$-\sqrt{3}a/2$	$\sqrt{3}a/2$	$-\sqrt{3}a/2$	0	0		
y	$3a/2$	$-3a/2$	$-3a/2$	$2a$	$-2a$		
z	0	0	0	0	0		

Tabelle 11.2: Koordinaten der 26 übernächsten Nachbarn (SNN)

12 Hamiltonoperator des Wurtzit-EBOM

12.1 Matrixelemente in Dreizentren-Integralen für das hexagonale Bravais-Gitter

$$\begin{aligned}
 (s, s) = & E_{ss}(000) \\
 + & E_{ss}(\sqrt{3}10) \cdot 4 \cos(\xi\sqrt{3}) \cos(\eta) \\
 + & E_{ss}(020) \cdot 2 \cos(2\eta) \\
 + & E_{ss}(002) \cdot 2 \cos(2\rho) \\
 + & E_{ss}(\sqrt{3}12) \cdot 8 \cos(\sqrt{3}\xi) \cos(\eta) \cos(2\rho) \\
 + & E_{ss}(022) \cdot 4 \cos(2\eta) \cos(2\rho) \\
 + & E_{ss}(004) \cdot 2 \cos(4\rho) \\
 + & E_{ss}2 \cdot \sqrt{3}20 \cdot 2 \cos(2\sqrt{3}\xi) \\
 + & E_{ss}2w320 \cdot 4 \cos(2\sqrt{3}\xi) \cos(2\eta) \\
 + & E_{ss}w330 \cdot 4 \cos(\sqrt{3}\xi) \cos(3\eta) \\
 + & E_{ss}(040) \cdot 2 \cos(4\eta)
 \end{aligned} \tag{12.1}$$

$$\begin{aligned}
 (s, x) = & E_{sx}(\sqrt{3}10) \cdot 4i \sin(\xi\sqrt{3}) \cos(\eta) \\
 + & E_{sx}(\sqrt{3}12) \cdot 8i \sin(\xi\sqrt{3}) \cos(\eta) \cos(2\rho) \\
 + & E_{sx}2 \cdot \sqrt{3}20 \cdot 2i \sin(2\sqrt{3}\xi) \\
 + & E_{sx}2w320 \cdot 4i \sin(2\sqrt{3}\xi) \cos(2\eta) \\
 + & E_{sx}w330 \cdot 4i \sin(\sqrt{3}\xi) \cos(3\eta)
 \end{aligned} \tag{12.2}$$

$$\begin{aligned}
 (s, y) = & E_{sy}(\sqrt{3}10) \cdot 4i \sin(\eta) \cos(\xi\sqrt{3}) \\
 + & E_{sy}(020) \cdot 2i \sin(2\eta) \\
 + & E_{sy}(\sqrt{3}12) \cdot 8i \cos(\xi\sqrt{3}) \sin(\eta) \cos(2\rho) \\
 + & E_{sy}(022) \cdot (4i \sin(2\eta) \cos(2\rho)) \\
 + & E_{sy}2w320 \cdot 4i \sin(2\eta) \cos(2\sqrt{3}\xi) \\
 + & E_{sy}w330 \cdot 4i \cos(\sqrt{3}\xi) \sin(3\eta) \\
 + & E_{sy}(040) \cdot 2i \sin(4\eta)
 \end{aligned} \tag{12.3}$$

$$\begin{aligned}
 (s, z) = & E_{sz}(002) \cdot (2i \sin(2\rho)) \\
 + & E_{sz}(\sqrt{3}12) \cdot 8i \cos(\xi\sqrt{3}) \cos(\eta) \sin(2\rho) \\
 + & E_{sz}(022) \cdot 4i \cos(2\eta) \sin(2\rho) \\
 + & E_{sz}(004) \cdot 2i \sin(4\rho)
 \end{aligned} \tag{12.4}$$

$$\begin{aligned}
 (x, x) = & E_{xx}(000) \\
 + & E_{xx}(\sqrt{3}10) \cdot 4 \cos(\xi\sqrt{3}) \cos(\eta) \\
 + & E_{xx}(020) \cdot 2 \cos(2\eta) \\
 + & E_{xx}(002) \cdot 2 \cos(2\rho) \\
 + & E_{xx}(\sqrt{3}12) \cdot 8 \cos(\sqrt{3}\xi) \cos(\eta) \cos(2\rho) \\
 + & E_{xx}(022) \cdot 4 \cos(2\eta) \cos(2\rho) \\
 + & E_{xx}(004) \cdot 2 \cos(4\rho) \\
 + & E_{xx}2 \cdot \sqrt{3}20 \cdot 2 \cos(2\sqrt{3}\xi) \\
 + & E_{xx}2w320 \cdot 4 \cos(2\sqrt{3}\xi) \cos(2\eta) \\
 + & E_{xx}w330 \cdot 4 \cos(\sqrt{3}\xi) \cos(3\eta) \\
 + & E_{xx}(040) \cdot 2 \cos(4\eta)
 \end{aligned} \tag{12.5}$$

$$\begin{aligned}
 (x, y) = & E_{xy}(\sqrt{3}10) \cdot 4 \sin(\xi\sqrt{3}) \sin(\eta) \\
 - & E_{xy}(\sqrt{3}12) \cdot 8 \sin(\xi\sqrt{3}) \sin(\eta) \cos(2\rho) \\
 - & E_{xy}2w320 \cdot 4 \sin(2\sqrt{3}\xi) \sin(2\eta) \\
 - & E_{xy}w330 \cdot 4 \sin(\sqrt{3}\xi) \sin(3\eta)
 \end{aligned} \tag{12.6}$$

$$(x, z) = E_{xz}(\sqrt{3}12) \cdot 8 \sin(\xi\sqrt{3}) \cos(\eta) \sin(2\rho) \tag{12.7}$$

$$\begin{aligned}
 (y, y) = & E_{yy}(000) \\
 + & E_{yy}(\sqrt{3}10) \cdot 4 \cos(\xi\sqrt{3}) \cos(\eta) \\
 + & E_{yy}(020) \cdot 2 \cos(2\eta) \\
 + & E_{yy}(002) \cdot 2 \cos(2\rho) \\
 + & E_{yy}(\sqrt{3}12) \cdot 8 \cos(\sqrt{3}\xi) \cos(\eta) \cos(2\rho) \\
 + & E_{yy}(022) \cdot 4 \cos(2\eta) \cos(2\rho) \\
 + & E_{yy}(004) \cdot 2 \cos(4\rho) \\
 + & E_{yy}2 \cdot \sqrt{3}20 \cdot 2 \cos(2\sqrt{3}\xi) \\
 + & E_{yy}2w320 \cdot 4 \cos(2\sqrt{3}\xi) \cos(2\eta) \\
 + & E_{yy}w330 \cdot 4 \cos(\sqrt{3}\xi) \cos(3\eta) \\
 + & E_{yy}(040) \cdot 2 \cos(4\eta)
 \end{aligned} \tag{12.8}$$

$$\begin{aligned}
 (y, z) &= Eyz(\sqrt{3}12) \cdot 8 \cos(\xi\sqrt{3}) \sin(\eta) \sin(2\rho) \\
 &- Eyz(022) \cdot 4 \sin(2\eta) \sin(2\rho)
 \end{aligned} \tag{12.9}$$

$$\begin{aligned}
 (z, z) &= E_{zz}(000) \\
 &+ E_{zz}(\sqrt{3}10) \cdot 4 \cos(\xi\sqrt{3}) \cos(\eta) \\
 &+ E_{zz}(020) \cdot 2 \cos(2\eta) \\
 &+ E_{zz}(002) \cdot 2 \cos(2\rho) \\
 &+ E_{zz}(\sqrt{3}12) \cdot 8 \cos(\sqrt{3}\xi) \cos(\eta) \cos(2\rho) \\
 &+ E_{zz}(022) \cdot 4 \cos(2\eta) \cos(2\rho) \\
 &+ E_{zz}(004) \cdot 2 \cos(4\rho) \\
 &+ E_{zz}2 \cdot \sqrt{3}20 \cdot 2 \cos(2\sqrt{3}\xi) \\
 &+ E_{zz}2w320 \cdot 4 \cos(2\sqrt{3}\xi) \cos(2\eta) \\
 &+ E_{zz}w330 \cdot 4 \cos(\sqrt{3}\xi) \cos(3\eta) \\
 &+ E_{zz}(040) \cdot 2 \cos(4\eta)
 \end{aligned} \tag{12.10}$$

12.2 Dreizentren-Integrale in modifizierter Zweizentren-Näherung

$$\begin{aligned}
 E_{ss}(000) &= V_{ss}^\sigma(0) \\
 E_{xx}(000) &= V_{pp}(aa)^\pi(0) \\
 E_{yy}(000) &= V_{pp}(aa)^\pi(0) \\
 E_{zz}(000) &= V_{pp}(cc)^\pi(0)
 \end{aligned} \tag{12.11}$$

$$\begin{aligned}
 E_{ss}(\sqrt{3}10) &= V_{ss}^\sigma(a) \\
 E_{sx}(\sqrt{3}10) &= \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot V_{sp}(a)^\sigma(a) \\
 E_{sy}(\sqrt{3}10) &= \frac{1}{2} \cdot V_{sp}(a)^\sigma(a) \\
 E_{xx}(\sqrt{3}10) &= \frac{3}{4} \cdot V_{pp}(aa)^\sigma(a) + \frac{1}{4} \cdot V_{pp}(aa)^\pi(a) \\
 E_{yy}(\sqrt{3}10) &= \frac{1}{4} \cdot V_{pp}(aa)^\sigma(a) + \frac{3}{4} \cdot V_{pp}(aa)^\pi(a) \\
 E_{zz}(\sqrt{3}10) &= V_{pp}(cc)^\pi(a) \\
 E_{xy}(\sqrt{3}10) &= \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot (V_{pp}(aa)^\sigma(a) - V_{pp}(aa)^\pi(a))
 \end{aligned} \tag{12.12}$$

$$\begin{aligned}
 E_{ss}(020) &= V_{ss}^\sigma(a) \\
 E_{sy}(020) &= V_{sp}(a)^\sigma(a) \\
 E_{xx}(020) &= V_{pp}(aa)^\pi(a) \\
 E_{yy}(020) &= V_{pp}(aa)^\sigma(a) \\
 E_{zz}(020) &= V_{pp}(cc)^\pi(a)
 \end{aligned} \tag{12.13}$$

$$\begin{aligned}
 E_{ss}(002) &= V_{ss}^\sigma(c) \\
 E_{sz}(002) &= V_{sp}(c)^\sigma(c) \\
 E_{xx}(002) &= V_{pp}(aa)^\pi \\
 E_{yy}(002) &= V_{pp}(aa)^\pi(c) \\
 E_{zz}(002) &= V_{pp}(cc)^\sigma(c)
 \end{aligned} \tag{12.14}$$

$$\begin{aligned}
 E_{ss}(\sqrt{3}12) &= V_{ss}^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) \\
 E_{sx}(\sqrt{3}12) &= V_{sp}(a)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) \cdot \frac{\sqrt{3}a}{2\sqrt{a^2 + c^2}} \\
 E_{sy}(\sqrt{3}12) &= V_{sp}(a)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) \cdot \frac{a}{\sqrt{a^2 + c^2}} \\
 E_{sz}(\sqrt{3}12) &= V_{sp}(c)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) \cdot \frac{c}{\sqrt{a^2 + c^2}}
 \end{aligned} \tag{12.15}$$

$$\begin{aligned}
 E_{xx}(\sqrt{3}12) &= \frac{1}{4(a^2 + c^2)} \cdot \left(3V_{pp}(aa)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) \cdot a^2 \right. \\
 &\quad \left. + V_{pp}(aa)^\pi(\sqrt{a^2 + c^2}) \cdot a^2 + 4V_{pp}(aa)^\pi(\sqrt{a^2 + c^2}) \cdot c^2 \right) \\
 E_{yy}(\sqrt{3}12) &= \frac{1}{4(a^2 + c^2)} \cdot \left(V_{pp}(aa)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) \cdot a^2 \right. \\
 &\quad \left. + 3V_{pp}(aa)^\pi(\sqrt{a^2 + c^2}) \cdot a^2 + 4V_{pp}(aa)^\pi(\sqrt{a^2 + c^2}) \cdot c^2 \right) \\
 E_{zz}(\sqrt{3}12) &= \frac{1}{a^2 + c^2} \cdot \left(V_{pp}(cc)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) \cdot c^2 + V_{pp}^\pi(cc)(\sqrt{a^2 + c^2}) \cdot a^2 \right) \\
 E_{xy}(\sqrt{3}12) &= \frac{\sqrt{3}a^2}{4(a^2 + c^2)} \cdot \left(V_{pp}(aa)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) - V_{pp}(aa)^\pi(\sqrt{a^2 + c^2}) \right) \\
 E_{xz}(\sqrt{3}12) &= \frac{\sqrt{3}ac}{2(a^2 + c^2)} \cdot \left(V_{pp}(ac)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) - V_{pp}(ac)^\pi(\sqrt{a^2 + c^2}) \right) \\
 E_{yz}(\sqrt{3}12) &= \frac{ac}{2(a^2 + c^2)} \cdot \left(V_{pp}(ac)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) - V_{pp}(ac)^\pi(\sqrt{a^2 + c^2}) \right)
 \end{aligned} \tag{12.16}$$

$$\begin{aligned}
 E_{ss}(022) &= V_{ss}^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) \\
 E_{sy}(022) &= V_{sp}(a)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) \cdot \frac{a}{\sqrt{a^2 + c^2}} \\
 E_{sz}(022) &= V_{sp}(c)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) \cdot \frac{c}{\sqrt{a^2 + c^2}} \\
 E_{xx}(022) &= V_{pp}(aa)^\pi(\sqrt{a^2 + c^2}) \\
 E_{yy}(022) &= \left(V_{pp}(aa)(\sqrt{a^2 + c^2})^\sigma \cdot a^2 + V_{pp}(aa)(\sqrt{a^2 + c^2})^\pi \cdot c^2 \right) \frac{1}{a^2 + c^2} \\
 E_{zz}(022) &= \left(V_{pp}(cc)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) \cdot c^2 + V_{pp}(cc)^\pi(\sqrt{a^2 + c^2}) \cdot a^2 \right) \frac{1}{a^2 + c^2} \\
 E_{yz}(022) &= \left(V_{pp}(ac)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) - V_{pp}(ac)^\pi(\sqrt{a^2 + c^2}) \right) \frac{ac}{a^2 + c^2} \quad (12.17)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E_{ss}(004) &= V_{ss}^\sigma(2c) \\
 E_{sz}(004) &= V_{sp}(c)^\sigma(2c) \\
 E_{xx}(004) &= V_{pp}(aa)^\pi(2c) \\
 E_{yy}(004) &= V_{pp}(aa)^\pi(2c) \\
 E_{zz}(004) &= V_{pp}(cc)^\sigma(2c) \quad (12.18)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E_{ss}(2 \cdot \sqrt{3} 00) &= V_{ss}^\sigma(\sqrt{3}a) \\
 E_{sx}(2 \cdot \sqrt{3} 00) &= V_{sp}(a)^\sigma(\sqrt{3}a) \\
 E_{xx}(2 \cdot \sqrt{3} 00) &= V_{pp}(aa)^\sigma(\sqrt{3}a) \\
 E_{yy}(2 \cdot \sqrt{3} 00) &= V_{pp}(aa)^\pi(\sqrt{3}a) \\
 E_{zz}(2 \cdot \sqrt{3} 00) &= V_{pp}(cc)^\pi(\sqrt{3}a) \\
 E_{ss}(2 \cdot \sqrt{3} 20) &= V_{ss}^\sigma(2a) \quad (12.19)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E_{sx}(2 \cdot \sqrt{3} 20) &= \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot V_{sp}(a)^\sigma(2a) \\
 E_{sy}(2 \cdot \sqrt{3} 20) &= \frac{1}{2} \cdot V_{sp}(a)^\sigma(2a) \\
 E_{xx}(2 \cdot \sqrt{3} 20) &= \frac{3}{4} \cdot V_{pp}(aa)^\sigma(2a) + \frac{1}{4} \cdot V_{pp}(aa)^\pi(2a) \\
 E_{yy}(2 \cdot \sqrt{3} 20) &= \frac{1}{4} \cdot V_{pp}(aa)^\sigma(2a) + \frac{3}{4} \cdot V_{pp}(aa)^\pi(2a) \\
 E_{zz}(2 \cdot \sqrt{3} 20) &= V_{pp}(cc)^\pi(2a) \\
 E_{xy}(2 \cdot \sqrt{3} 20) &= \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot (V_{pp}(aa)^\sigma(2a) - V_{pp}(aa)^\pi(2a)) \quad (12.20)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E_{ss}(\sqrt{3}30) &= V_{ss}^\sigma(\sqrt{3})(a) \\
 E_{sx}(\sqrt{3}30) &= \frac{1}{2} \cdot V_{sp}(a)^\sigma(\sqrt{3}a) \\
 E_{sy}(\sqrt{3}30) &= \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot V_{sp}(a)^\sigma(\sqrt{3}a) \\
 E_{xx}(\sqrt{3}30) &= \frac{1}{4} \cdot V_{pp}(aa)^\sigma(\sqrt{3}a) + \frac{3}{4} \cdot V_{pp}(aa)^\pi(\sqrt{3}a) \\
 E_{yy}(\sqrt{3}30) &= \frac{3}{4} \cdot V_{pp}(aa)^\sigma(\sqrt{3}a) + \frac{1}{4} \cdot V_{pp}(aa)^\pi(\sqrt{3}a) \\
 E_{zz}(\sqrt{3}30) &= V_{pp}(cc)^\pi(\sqrt{3}a) \\
 E_{xy}(\sqrt{3}30) &= \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot \left(V_{pp}(aa)^\sigma(\sqrt{3}a) - V_{pp}(aa)^\pi(\sqrt{3}a) \right)
 \end{aligned} \tag{12.21}$$

$$\begin{aligned}
 E_{ss}(040) &= V_{ss}^\sigma(2a) \\
 E_{sy}(040) &= V_{sp}(a)^\sigma(2a) \\
 E_{xx}(040) &= V_{pp}(aa)\pi(2a) \\
 E_{yy}(040) &= V_{pp}(aa)^\sigma(2a) \\
 E_{zz}(040) &= V_{pp}(cc)^\pi(2a)
 \end{aligned} \tag{12.22}$$

12.3 Analytische Ausdrücke für die Zweizentren-Integrale

Die Parametrisierung für nächste und übernächste Nachbarn selber, d.h. die analytischen Ausdrücke für die Zweizentren-Integrale werden hier aufgrund ihrer Länge und Unübersichtlichkeit nicht gezeigt, können aber auf Wunsch separat als lauffähiger Matlab-Code herausgegeben bzw. bereitgestellt werden. Eine explizite Darstellung an dieser Stelle würde den Umfang des Anhangs wesentlich vergrößern.

13 Unitäre Basistransformation

Dieser Abschnitt diskutiert den korrekten Basiswechsel der $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Hamiltonmatrix, sofern diese nicht in der sp^3 -Basis vorliegt.

Für den angestrebten Basiswechsel von $|lm\rangle = (|00\rangle, |11\rangle, |1-1\rangle, |10\rangle)$ nach $|sp^3\rangle = (|s\rangle, |p_x\rangle, |p_y\rangle, |p_z\rangle)$, d.h. aus der Basis der Kugelflächenfunktionen in die der Atom-Orbital-ähnlichen Funktionen, gelten nach [31] sowohl die Substitutionsformel

$$\underline{x}_{|lm\rangle} = \underline{\underline{T}} \cdot \underline{x}_{sp^3} \quad (13.1)$$

als auch die Transformationsformel

$$\underline{x}_{sp^3} = \underline{\underline{T}}^{-1} \cdot \underline{x}_{|lm\rangle}, \quad (13.2)$$

wobei \underline{x} die Eigenfunktionen in der jeweiligen indizierten Basis bezeichnet. Weiterhin ist $\underline{\underline{T}}$ explizit gegeben durch:

$$\underline{\underline{T}} = t(\underline{x}_{sp^3}) = \left(t(|s\rangle), t(|p_x\rangle), t(|p_y\rangle), t(|p_z\rangle) \right). \quad (13.3)$$

In den Spalten von $\underline{\underline{T}}$ stehen also die Bilder der sp^3 -Basisvektoren, lediglich die lineare Transformation t muss bekannt sein. In Standard-Notation für s - und p -Zustände lautet t , wenn die obige Reihenfolge der Basis $|lm\rangle$ beibehalten wird:

$$t(|s\rangle) = (1, 0, 0, 0)^T, \quad (13.4)$$

$$, t(|x\rangle) = \left(0, -1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2}, 0 \right)^T, \quad (13.5)$$

$$t(|y\rangle) = \left(0, i/\sqrt{2}, i/\sqrt{2}, 0 \right)^T, \quad (13.6)$$

$$t(|z\rangle) = (0, 0, 0, 1)^T. \quad (13.7)$$

Da eine unitäre Transformation, d.h. eine Transformation, die das Skalarprodukt invariant lässt und damit auch die Eigenwerte der Tight-Binding Matrix nicht verändert, durchgeführt werden soll, ist zu beachten, dass die Inverse von $\underline{\underline{T}}$ identisch zu ihrer Adjungierten ist:

$$\underline{\underline{T}}^{-1} = \underline{\underline{T}}^\dagger. \quad (13.8)$$

Dies führt auf eine Änderung der Tight-Binding Matrix beim Basiswechsel. Ausgehend von der Eigenwertgleichung bezüglich der Kugelflächenfunktionen

$$\underline{\underline{H}}_{|lm\rangle} \underline{x}_{|lm\rangle} = E \underline{x}_{|lm\rangle}, \quad (13.9)$$

erhält man bezüglich der neuen Basis folgende Darstellung:

$$\left(\underline{\underline{H}}_{|lm\rangle} \underline{x}_{|lm\rangle} \right)_{sp^3} = (E \underline{x}_{|lm\rangle})_{sp^3}. \quad (13.10)$$

Mit Gl.(13.1) wird dies zu:

$$\left(\underline{\underline{H}}_{|lm\rangle} \underline{\underline{T}} \right)_{sp^3} \underline{x}_{sp^3} = (E \underline{\underline{T}})_{sp^3} \underline{x}_{sp^3}. \quad (13.11)$$

Wird nun Gl.(13.2) angewendet ergibt sich:

$$\begin{aligned} & \underbrace{\underline{\underline{T}}^{-1} \underline{\underline{H}}_{|lm\rangle} \underline{\underline{T}}}_{\underline{\underline{H}}_{sp^3}} \underline{x}_{sp^3} = \underline{\underline{T}}^{-1} E \underline{\underline{T}} \underline{x}_{sp^3}, \\ & \underline{\underline{H}}_{sp^3} \underline{x}_{sp^3} = E \underline{\underline{T}}^{-1} \underline{\underline{T}} \underline{x}_{sp^3}, \\ & = E \underline{\underline{1}} \underline{x}_{sp^3}. \end{aligned} \quad (13.12)$$

Somit ist die Transformation der Tight-Binding-Matrix prinzipiell kein Problem mehr, sofern der Satz aus Basisfunktionen bekannt ist und damit auch die lineare Abbildung t .

14 Periodische Randbedingungen für allgemeine Symmetrien

Seien \vec{n}_i die Flächennormalenvektoren der verwendeten Superzelle und \vec{t}_i die periodischen Translationsvektoren, um die ein Kopplungsvektor \vec{R}_n in der Superzelle verschoben werden muss, falls dieser die Superzelle parallel zu \vec{n}_i verlässt, d.h. $\vec{t}_i \parallel \vec{n}_i$. Betrachte nun einen allgemeinen Kopplungsvektor $\vec{R}_n \nparallel \vec{n}_i$, der in beliebiger Richtung die Superzelle verlässt. Das Problem ist nun, in welche Richtungen muss dieser Vektor verschoben werden, damit dieser wieder periodisch durch die entsprechenden Flächen der Superzelle einkoppelt. Im Allgemeinen existiert mehr als eine periodische Translation, man denke beispielsweise an einen schrägen Kopplungsvektor durch eine kubische Seitenfläche, der ebenso durch eine zur Seitenfläche andere orthogonale Seitenfläche die Superzelle verlassen kann. In diesem Fall existieren z.B. drei periodische Translationen, wie man sich leicht überlegen kann. Zur Berechnung der zum Kopplungsvektor \vec{R}_n gehörigen periodischen Kopplungsvektoren \vec{R}_n^j ist nun zuerst das Skalarprodukt zwischen dem Vektor \vec{R}_n und allen \vec{n}_i zu bilden:

$$\langle \vec{R}_n | \vec{n}_i \rangle \neq 0, \quad \forall i. \quad (14.1)$$

Auf diese Weise kann berechnet werden, durch welche Seitenflächen der Superzelle der Kopplungsvektor \vec{R}_n diese verlässt. Im nächsten Schritt wird der erste Satz von periodischen Kopplungsvektoren berechnet. Seien \vec{n}_j diejenigen Flächennormalenvektoren, an denen die Projektion auf \vec{R}_n einen Wert ungleich null ergibt, dann sind die ersten j periodischen Kopplungsvektoren \vec{R}_n^j von \vec{R}_n gegeben durch:

$$\vec{R}_n^j = \vec{R}_n - \vec{t}_j. \quad (14.2)$$

Im zweiten Schritt sind aus der Menge der \vec{n}_j für jedes j separat diejenigen $k \in j$ mit $k > j$ zu berechnen, die orthogonal zueinander stehen:

$$\vec{n}_j \times \vec{n}_k = 1, \quad \forall k \in j, k > j. \quad (14.3)$$

Nehmen wir nun an, wir hätten für ein j , diejenigen geforderten $k(j)$ berechnet, dann ergeben sich die nächsten l periodischen Kopplungsvektoren zu jedem j durch:

$$\vec{R}_n^{l(j)} = \vec{R}_n - \sum_{\alpha=\Omega(j)_l} t_\alpha. \quad (14.4)$$

Die l -te Index-Untermenge $\Omega(j)_l$ aus der Index-Menge $\Omega(j)$ aller möglichen nicht doppelten Kombinationen von Vektoren t_j und $t_{k(j)}$ mit mindestens zwei bis maximal $k + 1$ Vektoren bildet die Summationsindizes und somit den periodischen Kopplungsvektor $\vec{R}_n^{l(j)}$. Das bedeutet, dass zu jedem j genau l periodische Kopplungsvektoren berechnet werden. Um auf das obige 2D-Beispiel der kubischen Seitenflächen zurückzukommen wäre z.B. $\vec{n}_j = \{e_x, e_y\}$ mit $\vec{n}_k = \{e_y\}$, d.h. $j = \{x, y\}$ und $k(j_1) = \{y\}$. Damit wäre der zweite Satz von periodischen Translationsvektoren gegeben durch eine kombinierte Translation um \vec{t}_x und \vec{t}_y . Anders ausgedrückt wäre $\Omega(j) = \{\{x, y\}\}$ und da die Menge nur aus einem Element besteht, gilt für die einzige Untermenge $\Omega(j)_1 = \{x, y\}$, so dass $\alpha = \{x, y\}$ folgt. Letztendlich lassen sich mit obigen Gleichungen alle periodischen Kopplungsvektoren berechnen, auch für kompliziertere Fälle wie die zu verwendende hexagonale Superzelle mit C_{6v} -Symmetrie.

15 Materialparameter

Parameter	InN	GaN	Parameter	InN	GaN
$a [\text{\AA}]$	3.545	3.189	$m_e^{\parallel} [m_0]$	0.065	0.186
$c [\text{\AA}]$	5.703	5.185	$m_e^{\perp} [m_0]$	0.068	0.209
$E_g [\text{eV}]$	0.78	3.51	$A_1 [-]$	-15.803	-5.947
$\Delta_{cr} [\text{eV}]$	0.040	0.017	$A_2 [-]$	-0.497	-0.528
$\Delta_{so} [\text{eV}]$	0.005	0.010	$A_3 [-]$	15.251	5.414
$\Delta E_v [\text{eV}]$	0.5	0	$A_4 [-]$	-7.151	-2.512
$A_{1,3}^c [\text{eV}]$	4.06	5.31	$A_5 [-]$	-7.060	-2.510
$A_{5,6}^v [\text{eV}]$	-0.57	-0.55	$A_6 [-]$	-10.078	-3.202
$A_{1,3}^v [\text{eV}]$	-3.71	-3.97	$A_7 [\text{eV}\cdot\text{\AA}]$	0.175	0.046
$L_{1,3}^c [\text{eV}]$	4.06	-2.512	$E_p^{\parallel} [\text{eV}]$	8.742	17.292
$L_{1,3}^v [\text{eV}]$	-1.95	-1.95	$E_p^{\perp} [\text{eV}]$	8.809	16.265
$L_{2,4}^v [\text{eV}]$	-2.06	-2.06	$\epsilon_r [-]$	13.8	9.8
$L_{1,3}^v [\text{eV}]$	-6.57	-6.57	$P_{sp} [\text{C}/\text{m}^2]$	-0.042	-0.034
$M_1^c [\text{eV}]$	4.20	5.49			
$M_4^v [\text{eV}]$	-0.85	-1.12			
$M_3^v [\text{eV}]$	-2.01	-2.01			
$M_1^v [\text{eV}]$	-3.67	-3.88			
$H_3^c [\text{eV}]$	5.29	7.89			
$H_3^v [\text{eV}]$	-1.22	-1.4			
$H_3^v [\text{eV}]$	-5.21	-5.93			

Tabelle 15.1: Materialparameter für InN und GaN.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Konventionelle hexagonale Einheitszelle der Wurtzit-Struktur.	5
1.2	Konventionelle Einheitszelle des hexagonalen Bravais-Gitters.	6
1.3	Erste Brillouin-Zone der Wurtzit-Struktur.	8
2.1	Schematische Darstellung der Bandkanten einer Heterostruktur am Beispiel des InN/GaN Materialsystems.	10
2.2	AFM Aufnahmen der InN/GaN Quantenpunkte aus [30].	13
2.3	GaN/AlN Quantenpunkte aus [46].	14
3.1	Atomares Pseudopotential von Si aus [49].	17
4.1	Zerlegung der Dreizentren-Integrale aus [49].	29
4.2	Berücksichtigte Kopplungsrichtungen.	34
5.1	Konturplot der elektrostatischen potentiellen Energie in eV mit periodischen Randbedingungen.	47
5.2	Konturplot der elektrostatischen potentiellen Energie in eV mit starren Randbedingungen.	47
7.1	Komplette Bandstruktur im $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Modell aus [47].	54
7.2	Valenzbandstruktur im $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Modell aus [47].	54
7.3	Bandstruktur im EBOM mit Nächsten-Nachbar-Kopplungen. . . .	56
7.4	Valenzbandstruktur im EBOM mit Nächsten-Nachbar-Kopplungen.	56
7.5	Bandstruktur im EBOM mit Kopplungen an Übernächste-Nachbarn	57
7.6	Bandstruktur von Wurtzit-GaN aus [18].	58
7.7	Bandstruktur von Wurtzit-InN aus [18].	59
8.1	3D-Ansicht des simulierten InN/GaN Quantenpunktes in der hexagonalen Superzelle.	62
8.2	TEM Aufnahme (Querschnitt) der InGaAs Quantenpunkte aus [1].	62
8.3	Energetisches Konvergenzverhalten der gebundenen Quantenpunkt-Zustände e_i & h_i	63
8.4	Energetischer Einfluss der Kopplungen.	65
8.5	Energetischer Einfluß der Spin-Bahn-Wechselwirkung.	73
8.6	Energieeigenwerte für verschiedene Quantenpunktgrößen.	75
8.7	Konturplot der elektrostatischen potentiellen Energie in eV unter Verwendung einer großen Superzelle.	77

Abbildungsverzeichnis

8.8	Abhängigkeit der elektrostatischen potentiellen Energie in eV entlang der z -Richtung durch die Mitte der Nanostruktur bzw. des Quantenpunktes	78
8.9	Lateral aufintegrierte Wahrscheinlichkeitsdichten der Elektronenzustände unter Berücksichtigung des spontanen Polarisationsfeldes.	79
8.10	Lateral aufintegrierte Wahrscheinlichkeitsdichten der Lochzustände mit Polarisationsfeld.	80
9.1	Simulierten Quantenfilms in der Superzelle unter Verwendung von Bloch-Translationsinvarianz.	81
9.2	Eigenwertspektrum des InN/GaN Quantenfilms am Γ -Punkt (SNN)	82
9.3	Komplette Subbandstruktur des InN/GaN Quantenfilms (SNN). .	83
9.4	Ausgewählte $\varepsilon_i(\vec{k}_\perp)$ des InN/GaN Quantenfilms (SNN).	84
10.1	Modellgeometrie der zwei lateral gekoppelten InN/GaN Quantenpunkte.	88
10.2	Eigenenergien der gekoppelten Quantenpunkte für variierende Abstände.	89

Tabellenverzeichnis

1.1	Koordinaten von Punkten hoher Symmetrie in der ersten Brillouin-Zone der Wurtzit-Struktur.	8
4.1	Anzahl der im EBOM auftretenden Integrale.	29
4.2	Übersicht über die Anzahl der Bestimmungsgleichungen, empirischen Parameter und Zweizentren-Integrale	39
8.1	Wahrscheinlichkeitsdichte der vier niedrigsten Elektronen- und höchsten Lochzustände (SNN-Kopplungen).	67
8.2	Wahrscheinlichkeitsdichte der Wetting-Layer Zustände für Elektronen und für Löcher (SNN-Kopplungen).	70
8.3	Wahrscheinlichkeitsdichte der vier jeweils entarteten niedrigsten Elektronen- und höchsten Lochzustände (SNN-Kopplungen) mit Spin-Bahn-Wechselwirkung.	72
8.4	Untersuchte Quantenpunktgrößen.	74
8.5	Energielücke des InN/GaN Quantenpunktes.	74
8.6	Energetischer Einfluss der spontanen Polarisation auf die gebundenen Quantenpunktzustände in eV.	80
10.1	Wahrscheinlichkeitsdichten der gekoppelten Quantenpunkte für die bindenden und antibindenden Elektronengrundzustände.	91
10.2	Wahrscheinlichkeitsdichten der gekoppelten Quantenpunkte für die Lochgrundzustände.	92
11.1	Koordinaten der acht nächsten Nachbarn (FNN)	101
11.2	Koordinaten der 26 übernächsten Nachbarn (SNN)	101
15.1	Materialparameter für InN und GaN.	113

Literaturverzeichnis

- [1] ANDERS, S. ; KIM, C. S. ; KLEIN, B. ; KELLER, Mark W. ; MIRIN, R. P. ; NORMAN, A. G.: Bimodal size distribution of self-assembled $In_xGa_{1-x}As$ quantum dots. In: *Physical Review B* 66 (2002), Nr. 12, 125309. <http://dx.doi.org/{10.1103/PhysRevB.66.125309}>. – DOI 10.1103/PhysRevB.66.125309
- [2] ANDREEV, A. D. ; O'REILLY, E. P.: Theory of the electronic structure of GaN/AlN hexagonal quantum dots. In: *Physical Review B* 62 (2000), Dezember, Nr. 23, 15851. <http://dx.doi.org/{10.1103/PhysRevB.62.15851}>. – DOI 10.1103/PhysRevB.62.15851
- [3] BESTER, Gabriel ; ZUNGER, Alex: Cylindrically shaped zinc-blende semiconductor quantum dots do not have cylindrical symmetry: Atomistic symmetry, atomic relaxation, and piezoelectric effects. In: *Physical Review B* 71 (2005), Nr. 4, 045318. <http://dx.doi.org/{10.1103/PhysRevB.71.045318}>. – DOI 10.1103/PhysRevB.71.045318
- [4] BIRMAN, Joseph L.: Simplified LCAO Method for Zincblende, Wurtzite, and Mixed Crystal Structures. In: *Physical Review* 115 (1959), Nr. 6, 1493. <http://dx.doi.org/{10.1103/PhysRev.115.1493}>. – DOI 10.1103/Phys-Rev.115.1493
- [5] BRIOT, O. ; RUFFENACH, S. ; MORET, M. ; GIL, B. ; GIESEN, Ch. ; HEUKEN, M. ; RUSHWORTH, S. ; LEESE, T. ; SUCCI, M.: MOVPE growth of InN buffer layers on sapphire. In: *Journal of Crystal Growth* 311 (2009), Mai, Nr. 10, 2787–2790. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.01.008>. – DOI 10.1016/j.jcrysgro.2009.01.008. – ISSN 0022-0248
- [6] CARLO, A. D.: Microscopic theory of nanostructured semiconductor devices: beyond the envelope-function approximation. In: *Semiconductor Science and Technology* 18 (2003), Nr. 1, R1–R31. <http://www.iop.org/EJ/abstract/0268-1242/18/1/201/>. – ISSN 0268-1242
- [7] CHADI, D. J.: Spin-orbit splitting in crystalline and compositionally disordered semiconductors. In: *Physical Review B* 16 (1977), Juli, Nr. 2, 790.

- <http://dx.doi.org/{10.1103/PhysRevB.16.790}>. – DOI 10.1103/PhysRevB.16.790
- [8] CHANG, Yia-Chung: Bond-orbital models for superlattices. In: *Physical Review B* 37 (1988), Mai, Nr. 14, 8215. <http://dx.doi.org/{10.1103/PhysRevB.37.8215}>. – DOI 10.1103/PhysRevB.37.8215
- [9] CHELIKOWSKY, James R. ; COHEN, Marvin L.: Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors. In: *Physical Review B* 14 (1976), Juli, Nr. 2, 556. <http://dx.doi.org/{10.1103/PhysRevB.14.556}>. – DOI 10.1103/PhysRevB.14.556
- [10] CHEN, Chun-Nan: Bond orbital model for wurtzite semiconductors. In: *Physics Letters A* 329 (2004), August, Nr. 1-2, 136–139. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physleta.2004.06.083>. – DOI 10.1016/j.physleta.2004.06.083. – ISSN 0375-9601
- [11] CHUANG, S. L. ; CHANG, C. S.: $\vec{k}\cdot\vec{p}$ method for strained wurtzite semiconductors. In: *Physical Review B* 54 (1996), Juli, Nr. 4, 2491. <http://dx.doi.org/{10.1103/PhysRevB.54.2491}>. – DOI 10.1103/PhysRevB.54.2491
- [12] COHEN, M. L. ; CHELIKOWSKY, J. R.: *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors*. 2. Auflage. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1989 (Springer Series in Solid-State Sciences)
- [13] CZYCHOLL, Gerd: *Theoretische Festkörperphysik - Von den klassischen Modellen zu modernen Forschungsthemen*. 3. Auflage. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2008. – ISBN 978-3-540-74789-5
- [14] DUGDALE, D. J. ; BRAND, S. ; ABRAM, R. A.: Direct calculation of $\vec{k}\cdot\vec{p}$ parameters for wurtzite AlN, GaN, and InN. In: *Physical Review B* 61 (2000), Mai, Nr. 19, 12933. <http://dx.doi.org/{10.1103/PhysRevB.61.12933}>. – DOI 10.1103/PhysRevB.61.12933
- [15] EL-MASRY, N. A. ; PINER, E. L. ; LIU, S. X. ; BEDAIR, S. M.: Phase separation in InGaN grown by metalorganic chemical vapor deposition. In: *Applied Physics Letters* 72 (1998), Nr. 1, 40–42. <http://dx.doi.org/10.1063/1.120639>. – DOI 10.1063/1.120639
- [16] ENDERLEIN, Rolf ; HORING, Norman J. M.: *Fundamentals Of Semiconductor Physics And Devices*. 1. Auflage. World Scientific Singapore/New Jersey/London/Hong Kong, 1997. – ISBN 981-02-2387-0

-
- [17] FONOBEROV, Vladimir A. ; BALANDIN, Alexander A.: Excitonic properties of strained wurtzite and zinc-blende $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$ quantum dots. In: *Journal of Applied Physics* 94 (2003), Dezember, Nr. 11, 7178–7186. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1623330>. – DOI 10.1063/1.1623330
 - [18] FRITSCH, Daniel ; SCHMIDT, Heidemarie ; GRUNDMANN, Marius: Band-structure pseudopotential calculation of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN. In: *Physical Review B* 67 (2003), Juni, Nr. 23, 235205. <http://dx.doi.org/{10.1103/PhysRevB.67.235205}>. – DOI 10.1103/PhysRevB.67.235205
 - [19] FRITSCH, Daniel ; SCHMIDT, Heidemarie ; GRUNDMANN, Marius: Band dispersion relations of zinc-blende and wurtzite InN. In: *Physical Review B* 69 (2004), April, Nr. 16, 165204. <http://dx.doi.org/{10.1103/PhysRevB.69.165204}>. – DOI 10.1103/PhysRevB.69.165204
 - [20] FU, Y.K. ; KUO, C.H. ; TUN, C.J. ; KUO, C.W. ; LAI, W.C. ; CHI, G.C. ; PAN, C.J. ; CHEN, M.C. ; HONG, H.F. ; LAN, S.M.: Self-assembled InN dots grown on GaN with an $\text{In}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$ intermediate layer by metal organic chemical vapor deposition. In: *Journal of Crystal Growth* 310 (2008), Oktober, Nr. 20, 4456–4459. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysGro.2008.07.067>. – DOI 10.1016/j.jcrysGro.2008.07.067. – ISSN 0022–0248
 - [21] HARRIS, J. J. ; LEE, K. J. ; WEBB, J. B. ; TANG, H. ; HARRISON, I. ; FLANNERY, L. B. ; CHENG, T. S. ; FOXON, C. T.: The implications of spontaneous polarization effects for carrier transport measurements in GaN. In: *Semiconductor Science and Technology* 15 (2000), Nr. 4, 413–417. <http://www.iop.org/EJ/abstract/0268-1242/15/4/319>. – ISSN 0268–1242
 - [22] HYBERTSEN, Mark S. ; LOUIE, Steven G.: Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies. In: *Physical Review B* 34 (1986), Oktober, Nr. 8, 5390. <http://dx.doi.org/{10.1103/PhysRevB.34.5390}>. – DOI 10.1103/PhysRevB.34.5390
 - [23] KITTEL, Charles: *Einführung in die Festkörperphysik*. 14. Auflage. Oldenbourg Verlag Muenchen Wien, 2006. – ISBN 3–486–57723–9
 - [24] KOBAYASHI, Akiko ; SANKEY, Otto F. ; VOLZ, Stephen M. ; DOW, John D.: Semiempirical tight-binding band structures of wurtzite semiconductors: AlN, CdS, CdSe, ZnS, and ZnO. In: *Physical Review B* 28 (1983), Juli, Nr. 2, 935. <http://dx.doi.org/{10.1103/PhysRevB.28.935}>. – DOI 10.1103/PhysRevB.28.935

- [25] KOHN, W. ; SHAM, L. J.: Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. In: *Physical Review* 140 (1965), November, Nr. 4A, A1133. <http://dx.doi.org/{10.1103/PhysRev.140.A1133}>. – DOI 10.1103/PhysRev.140.A1133
- [26] LOEHR, John P.: Improved effective-bond-orbital model for superlattices. In: *Physical Review B* 50 (1994), Nr. 8, 5429. <http://dx.doi.org/{10.1103/PhysRevB.50.5429}>. – DOI 10.1103/PhysRevB.50.5429
- [27] LOEHR, John P.: *Physics of Strained Quantum Well Lasers*. 1. Auflage. Kluwer Academic Publishers, Boston/Dordrecht/London, 1998. – ISBN 0-7923-8098-3
- [28] LOWDIN, Per-Olov: On the Non-Orthogonality Problem Connected with the Use of Atomic Wave Functions in the Theory of Molecules and Crystals. In: *The Journal of Chemical Physics* 18 (1950), März, Nr. 3, 365–375. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1747632>. – DOI 10.1063/1.1747632
- [29] MARQUARDT, Oliver ; MOURAD, Daniel ; SCHULZ, Stefan ; HICKEL, Tilmann ; CZYCHOLL, Gerd ; NEUGEBAUER, Jorg: Comparison of atomistic and continuum theoretical approaches to determine electronic properties of GaN/AlN quantum dots. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 78 (2008), Dezember, Nr. 23, 235302–9. <http://dx.doi.org/{10.1103/PhysRevB.78.235302}>. – DOI 10.1103/PhysRevB.78.235302
- [30] MEISSNER, Christian ; PLOCH, Simon ; LEYER, Martin ; PRISTOVSEK, Markus ; KNEISSL, Michael: Indium nitride quantum dot growth modes in metalorganic vapour phase epitaxy. In: *Journal of Crystal Growth* 310 (2008), November, Nr. 23, 4959–4962. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.07.066>. – DOI 10.1016/j.jcrysgro.2008.07.066. – ISSN 0022–0248
- [31] MEYBERG, Kurt ; VACHENAUER, Peter: *Hoehere Mathematik 1*. 6. Auflage. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2001
- [32] MOURAD, Daniel: *Vergleichende Modellierung von Halbleiter-Quantenpunkten*, Universität Bremen, Diplomarbeit, 2007
- [33] PRETORIUS, Angelika: *Transmission electron microscopy of GaN based, doped semiconductor heterostructures*, Bremen, Diss., 2006
- [34] RINKE, Patrick ; WINKELNKEMPER, M. ; QTEISH, A. ; BIMBERG, D. ; NEUGEBAUER, J. ; SCHEFFLER, M.: Consistent set of band parameters for the group-III nitrides AlN, GaN, and InN. In: *Physical Review*

- B (*Condensed Matter and Materials Physics*) 77 (2008), Februar, Nr. 7, 075202–15. <http://dx.doi.org/{10.1103/PhysRevB.77.075202}>. – DOI 10.1103/PhysRevB.77.075202
- [35] RUFFENACH, S. ; MALEYRE, B. ; BRIOT, O. ; GIL, B.: Growth of InN quantum dots by MOVPE. In: *physica status solidi (c)* 2 (2005), Nr. 2, 826–832. <http://dx.doi.org/10.1002/pssc.200460319>. – DOI 10.1002/pssc.200460319
- [36] SCHULZ, S. ; CZYCHOLL, G.: Electronic states in nitride semiconductor quantum dots: A tight-binding approach. In: *physica status solidi (c)* 3 (2006), Nr. 6, 1675–1678. <http://dx.doi.org/10.1002/pssc.200565110>. – DOI 10.1002/pssc.200565110
- [37] SCHULZ, S. ; SCHUMACHER, S. ; CZYCHOLL, G.: Tight-binding model for semiconductor quantum dots with a wurtzite crystal structure: From one-particle properties to Coulomb correlations and optical spectra. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 73 (2006), Juni, Nr. 24, 245327–15. <http://dx.doi.org/{10.1103/PhysRevB.73.245327}>. – DOI 10.1103/PhysRevB.73.245327
- [38] SCHULZ, S. ; SCHUMACHER, S. ; CZYCHOLL, G.: Spin-orbit coupling and crystal-field splitting in the electronic and optical properties of nitride quantum dots with a wurtzite crystal structure. In: *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems* 64 (2008), Juli, Nr. 1, 51–60. <http://dx.doi.org/10.1140/epjb/e2008-00269-7>. – DOI 10.1140/epjb/e2008-00269-7
- [39] SCHWABL, Franz: *Quantenmechanik- Eine Einführung*. 7. Auflage. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2007. – ISBN 978-3-540-73674-5
- [40] SLATER, J. C. ; KOSTER, G. F.: Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem. In: *Physical Review* 94 (1954), Juni, Nr. 6, 1498. <http://dx.doi.org/{10.1103/PhysRev.94.1498}>. – DOI 10.1103/PhysRev.94.1498
- [41] SUZUKI, Masakatsu ; UENOYAMA, Takeshi: Strain effect on electronic and optical properties of GaN/AlGaN quantum-well lasers. In: *Journal of Applied Physics* 80 (1996), Dezember, Nr. 12, 6868–6874. <http://dx.doi.org/10.1063/1.363755>. – DOI 10.1063/1.363755
- [42] SUZUKI, Masakatsu ; UENOYAMA, Takeshi ; YANASE, Aki-ra: First-principles calculations of effective-mass parameters of AlN and GaN. In: *Physical Review B* 52 (1995), Nr. 11, 8132. <http://dx.doi.org/{10.1103/PhysRevB.52.8132}>. – DOI 10.1103/PhysRevB.52.8132

- [43] TSAI, Wen-Che ; LIN, Hsuan ; KE, Wen-Chen ; CHANG, Wen-Hao ; CHOU, Wu-Ching ; CHEN, Wei-Kuo ; LEE, Ming-Chih: Structural and optical properties of In-rich InGaN nanodots grown by metallo-organic chemical vapor deposition. In: *Nanotechnology* 18 (2007), Nr. 40, 405305. <http://www.iop.org/EJ/abstract/0957-4484/18/40/405305/>. – ISSN 0957-4484
- [44] VURGAFTMAN, I. ; MEYER, J. R.: Band parameters for nitrogen-containing semiconductors. In: *Journal of Applied Physics* 94 (2003), Nr. 6, 3675–3696. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1600519>. – DOI 10.1063/1.1600519
- [45] WANG, L. W. ; WILLIAMSON, A. J. ; ZUNGER, Alex ; JIANG, H. ; SINGH, J.: Comparison of the $\vec{k} \cdot \vec{p}$ and direct diagonalization approaches to the electronic structure of InAs/GaAs quantum dots. In: *Applied Physics Letters* 76 (2000), Nr. 3, 339–341. <http://dx.doi.org/10.1063/1.125747>. – DOI 10.1063/1.125747
- [46] WIDMANN, F. ; SIMON, J. ; DAUDIN, B. ; FEUILLET, G. ; ROUVIERE, J. L. ; PELEKANOS, N. T. ; FISHMAN, G.: Blue-light emission from GaN self-assembled quantum dots due to giant piezoelectric effect. In: *Physical Review B* 58 (1998), Dezember, Nr. 24, R15989. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.58.R15989>. – DOI 10.1103/PhysRevB.58.R15989
- [47] WINKELNKEMPER, Momme ; SCHLIWA, Andrei ; BIMBERG, Dieter: Interrelation of structural and electronic properties in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ quantum dots using an eight-band $\vec{k} \cdot \vec{p}$ model. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 74 (2006), Oktober, Nr. 15, 155322–12. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.74.155322>. – DOI 10.1103/PhysRevB.74.155322
- [48] YEO, Y. C. ; CHONG, T. C. ; LI, M. F.: Electronic band structures and effective-mass parameters of wurtzite GaN and InN. In: *Journal of Applied Physics* 83 (1998), Februar, Nr. 3, 1429–1436. <http://dx.doi.org/10.1063/1.366847>. – DOI 10.1063/1.366847
- [49] YU, Peter Y. ; CARDONA, Manuel: *Fundamentals of Semiconductors - Physics and material Properties*. 2. Auflage. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1999. – ISBN 3-540-65352