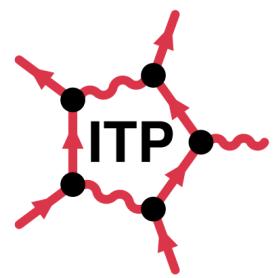




Universität Bremen



Fachbereich Physik und Elektrotechnik

– Institut für Theoretische Physik –

# Masterarbeit

über das Thema

Semi-empirisches Tight-Binding für  
InGaAs-Quantenpunkte

**Autorin:** Judith Schumann  
SchudithJumann@gmail.com

**1. Gutachter:** Prof. Dr. Frank Jahnke

**2. Gutachter:** Prof. Dr. Tim Wehling

**Abgabedatum:** 29.02.16

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theorie</b>	<b>2</b>
2.1 Grundlagen des Tight-Binding (TB) . . . . .	2
2.1.1 LCAO-Ansatz . . . . .	3
2.1.2 Bloch-Theorem . . . . .	3
2.1.3 Tight-Binding-Eigenproblem . . . . .	5
2.1.4 Mehrere Atome in der Einheitszelle . . . . .	6
2.1.5 Bandstruktur . . . . .	6
2.2 Tight-Binding ohne Translationsinvarianz . . . . .	8
2.3 Semi-empirisches Tight-Binding . . . . .	9
2.3.1 Ausnutzung von Symmetrien . . . . .	9
2.3.2 Nächste-Nachbarn-Näherung . . . . .	10
2.3.3 Wahl des Orbitalsatzes . . . . .	10
2.3.4 Zweizentren-Näherung (ZZN) . . . . .	11
2.4 Zinkblende-Struktur . . . . .	12
2.5 Selbstorganisierte Quantenpunkte . . . . .	14
<b>3 Umsetzung</b>	<b>17</b>
3.1 On-site-Submatrizen . . . . .	17
3.2 Hopping-Submatrizen . . . . .	18
3.2.1 Richtungscosinus, Verspannung und ZZN-Basis . . . . .	23
3.3 Spin-Bahn-Wechselwirkung . . . . .	26
3.4 Aufstellung der TB-Matrix . . . . .	29
3.5 Integration des Quantenpunkts . . . . .	32
3.5.1 Valenzband-Offset . . . . .	35
3.6 Umsetzung mit MATLAB . . . . .	36
3.6.1 Berechnung und Visualisierung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit . . . . .	38
<b>4 Ergebnisse</b>	<b>45</b>
4.1 Auswirkungen der Benetzungsschicht . . . . .	45
4.2 InGaAs-Quantenpunkt-Systeme . . . . .	48
4.2.1 Vernachlässigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung . . . . .	48
4.2.2 Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung . . . . .	52
4.2.3 Skalieren der Zustände mit der Größe des Systems . . . . .	58
4.2.4 Legierte Nanostrukturen . . . . .	61
<b>5 Zusammenfassung</b>	<b>69</b>
<b>6 Ausblick</b>	<b>71</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>73</b>

<b>Anhang</b>	<b>I</b>
<b>A Nebenrechnungen</b>	<b>I</b>
A.1 Kartesische TB-Parameter in der ZZN-Basis . . . . .	I
A.2 ZZN-TB-Paramter in der kartesischen Basis . . . . .	V
<b>B Parameter</b>	<b>VII</b>

# 1 Einleitung

Quantenpunkte – das sind Strukturen auf Nanoskala, die aus Halbleitermaterial bestehen und Wissenschaftler/-innen seit einigen Jahren faszinieren. Ihre einzigartigen Eigenschaften sind auf ihr dreidimensionales Confinement der Ladungsträger zurückzuführen, das dann zustande kommt, wenn die Abmessungen des Quantenpunkts im Bereich der de-Broglie-Wellenlänge des Ladungsträgers liegen. Dieses Confinement führt zu einer  $\delta$ -artigen Zustandsdichte, die also nur diskrete, *quantisierte* Energien zulässt. Damit sind Quantenpunkte gewissermaßen „künstliche Atome“, deren optische und elektronische Eigenschaften wie Absorptions- und Emissionsenergien jedoch – im Gegensatz zu echten Atomen – in hohem Maße angepasst werden können, indem man z. B. Quantenpunktmaterial, -form oder -größe verändert. So finden Quantenpunkte Anwendung in den unterschiedlichsten Bereichen: Von Photonendetektoren über Solarzellen und Speichermedien bis hin zu Einzelphotonenquellen mit einstellbarer Energien, die bspw. in der Quantenkryptografie benötigt werden – der Bedarf an Quantenpunkten wächst und wächst, weshalb die Forschung in diesem Bereich ein hochaktuelles Thema bleibt.

Für die Anpassbarkeit von Quantenpunkten ist natürlich ein umfassendes Verständnis der elektronischen Struktur essentiell. Es werden komplexe numerische Modelle benötigt, um den Einfluss von Form und Größe oder der Verspannung im Material zu untersuchen. Da *ab-initio*-Berechnungen mit heutigen Computern nicht bei Kristallen aus Millionen von Atomen durchgeführt werden können, ist eine naheliegende Wahl die *Tight-Binding*-Methode. Diese ist dann anwendbar, wenn sich die Elektronen im Material nicht oder nur langsam durch den Kristall bewegen (was bei Isolatoren oder Halbleitern der Fall ist) und deshalb über längere Zeiträume einem Atom zugeordnet werden können – sie sind gewissermaßen *eng gebunden*. Das Modell eignet sich besonders dann, wenn nur einige wenige Arten elektronischer Wechselwirkungen physikalisch dominieren und somit die Anzahl der zu verwendenden Parameter gering bleibt: Kristalle mit Diamantstruktur sind z. B. aus  $sp^3$ -Bindungen aufgebaut, weshalb d- und höhere Orbitale bei der Modellierung in guter Näherung nicht betrachtet werden müssen.

Da in dieser Arbeit InGaAs-Systeme untersucht werden sollen, welche in einem Diamantgitter kristallisieren (genauer: in der Zinkblende-Struktur – mehr dazu später), werden wir also für die Berechnung der elektronischen Energien und Wellenfunktionen die *Tight-Binding*-Methode verwenden. Im Theorieteil der Arbeit gehen wir dazu auf die Grundlagen des *Tight-Binding* ein und lernen die Besonderheiten des hier angewendeten semi-empirischen *Tight-Binding* kennen. Anschließend wenden wir uns der Umsetzung dieser Methode bei der Zinkblende-Struktur allgemein zu, um sie schließlich speziell auf die Berechnung von Zinkblende-Quantenpunktsystemen anzupassen. Jedes dieser zu untersuchenden Systeme besteht aus einem In(Ga)As-Quantenpunkt in Form einer Linse, der in einen Puffer aus reinem GaAs eingebettet ist. Wir werden in mehreren Rechnungen den Einfluss der genauen Form, Größe sowie der atomaren Zusammensetzung untersuchen und dabei unterschiedliche Berechnungsmethoden erproben.

## 2 Theorie

### 2.1 Grundlagen des Tight-Binding (TB)

Zunächst werden angelehnt an [Jah14, Pic06] sowie [AM76, Kap. 10] die grundsätzlichen Prinzipien der Tight-Binding-Methode für Volumenkristalle zusammengefasst. Beim Tight-Binding-Modell wird der Kristall als Anordnung schwach wechselwirkender, neutraler Atome mit einem festen Satz von Orbitalen angenommen. Die Elektronen sind in dieser Ansicht also eng an die jeweiligen Atome gebunden – daher die Bezeichnung der Methode. Trotzdem ist von gerade so viel Überlapp der atomaren Wellenfunktionen auszugehen, dass dieses Modell Korrekturen gegenüber dem Fall isolierter Atome liefert. Die Tight-Binding-Methode erzielt – wie in der Einleitung bereits angedeutet – besonders gute Ergebnisse bei der Berechnung elektronischer Strukturen von Isolatoren oder Halbleitern.

Betrachten wir ein Elektron bzw. Loch im Potential  $V_{\text{at}}^{\alpha}$  eines einzelnen Atoms der Sorte  $\alpha$  an der Position  $\mathbf{R}_l$ , so lautet die Einteilchen-Schrödinger-Gleichung:

$$H_{\text{at}} |\mathbf{R}_l, \alpha\nu\sigma\rangle = E_{\text{at}}^{\alpha,\nu} |\mathbf{R}_l, \alpha\nu\sigma\rangle, \quad (1)$$

wobei

$$H_{\text{at}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V_{\text{at}}^{\alpha} (\mathbf{r} - \mathbf{R}_l). \quad (2)$$

Dabei bezeichnet  $m$  die Masse des jeweiligen Ladungsträgers,  $\nu$  das Atomorbital und  $\sigma$  den Spin.  $E_{\text{at}}^{\alpha,\nu}$  ist die atomare Orbitalenergie und  $|\mathbf{R}_l, \alpha\nu\sigma\rangle$  die Basis der Atomorbitale.

Die Einteilchen-Schrödinger-Gleichung für den gesamten Kristall lautet dann:

$$H |\mathbf{k}, \lambda\rangle = E_{\lambda}(\mathbf{k}) |\mathbf{k}, \lambda\rangle, \quad (3)$$

wobei aufgrund der Translationsinvarianz in den reziproken Raum übergegangen wurde:  $\mathbf{k}$  bezeichnet den reziproken Wellenvektor, mit dem sich die zugehörige Wellenfunktion  $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \mathbf{k}, \lambda \rangle$  ergibt;  $\lambda$  ist der Energiebandindex.

Der Hamilton-Operator des vollen Einteilchen-Problems lautet:

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}), \quad (4)$$

wobei  $V$  das gesamte Kristallpotential bezeichnet, welches sich aus der Summe der Potentiale aller Atomrümpfe zusammensetzt:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_l V_{\text{at}}^{\alpha} (\mathbf{r} - \mathbf{R}_l). \quad (5)$$

Der Index  $l$  durchläuft dabei die Gitterplatzindizes aller Kristallatome.

### 2.1.1 LCAO-Ansatz

Um das oben beschriebene Eigenproblem (Gl. 3) zu lösen, wird wie in [VHD83, SK54] vorgegangen: Die gesuchte Wellenfunktion  $|\mathbf{k}, \lambda\rangle$  wird zunächst nach den Tight-Binding-Wellenfunktionen  $|\mathbf{k}, \alpha\nu\sigma\rangle$  entwickelt:

$$\begin{aligned} |\mathbf{k}, \lambda\rangle &= \sum_{\alpha\nu\sigma} |\mathbf{k}, \alpha\nu\sigma\rangle \langle \mathbf{k}, \alpha\nu\sigma | \mathbf{k}, \lambda\rangle \\ &= \sum_{\alpha\nu\sigma} |\mathbf{k}, \alpha\nu\sigma\rangle u_{\alpha\nu\sigma}^\lambda(\mathbf{k}), \end{aligned} \quad (6)$$

wobei die  $u_{\alpha\nu\sigma}^\lambda(\mathbf{k})$  Tight-Binding-Koeffizienten genannt werden.

Die Tight-Binding-Wellenfunktionen selbst werden als Linearkombinationen aus quasi-atomaren Orbitalen  $|\mathbf{R}_l, \alpha\nu\sigma\rangle$  zusammengesetzt, was als LCAO-Methode (engl. *linear combination of atomic orbitals*) bezeichnet wird:

$$|\mathbf{k}, \alpha\nu\sigma\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l} |\mathbf{R}_l, \alpha\nu\sigma\rangle. \quad (7)$$

$N$  ist dabei die Anzahl der Einheitszellen im Kristall; für die quasi-atomaren Orbitale werden zueinander orthogonale Löwdin-Funktionen  $\psi_{\alpha\nu\sigma}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \langle \mathbf{r} | \mathbf{R}, \alpha\nu\sigma \rangle$  angenommen, die aus den (ursprünglichen) atomaren Orbitalen abgeleitet sind, aber dieselben Symmetrien beibehalten [SK54, Löw50]. Diese Art der Linearkombination wird auch „Bloch-Summe“ genannt, da sie das Bloch-Theorem erfüllt (s. Kap. 2.1.2).

Die Gesamtwellenfunktion lautet damit:

$$|\mathbf{k}, \lambda\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l,\alpha\nu\sigma} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l} u_{\alpha\nu\sigma}^\lambda(\mathbf{k}) |\mathbf{R}_l, \alpha\nu\sigma\rangle. \quad (8)$$

### 2.1.2 Bloch-Theorem

Das Bloch-Theorem ist bei allen gitterperiodischen Materialien von Bedeutung und gibt Eigenschaften der Wellenfunktionen  $\phi_{\mathbf{k},\lambda}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \mathbf{k}, \lambda \rangle$  an, welche Eigenfunktionen eines Hamilton-Operators mit der Periodizität eines Vektors  $\mathbf{R}_0$  sind [Jah14]:

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_0) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_0} \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (9)$$

was äquivalent ist zu:

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_0). \quad (10)$$

Bei einem Volumenkristall handelt es sich natürlich gerade um ein solches gitterperiodisches

Problem, was sich anhand des Kristallpotentials (Gl. 5) leicht überprüfen lässt –  $\mathbf{R}_0$  bezeichnet dabei einen Bravais-Gittervektor:

$$\begin{aligned} V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_0) &= \sum_l V_{\text{at}}^\alpha(\mathbf{r} - (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_0)) \\ &= \sum_{l'} V_{\text{at}}^\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{l'}) \\ &\equiv V(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (11)$$

Im ersten Schritt wurde  $\mathbf{R}_l \rightarrow \mathbf{R}_{l'} = \mathbf{R}_l - \mathbf{R}_0$  substituiert und im zweiten Schritt die Definition von  $V$  (Gl. 5) verwendet.

Reale Kristalle haben natürlich wegen ihrer endlichen Ausdehnung keine volle Translationsinvarianz und damit auch keine perfekte Periodizität inne. Daher werden in allen Raumrichtungen periodische Randbedingungen angenommen, die die uneingeschränkte Gitterperiodizität wiederherstellen.

Um sicherzustellen, dass unsere Wellenfunktion  $|\mathbf{k}, \lambda\rangle$  aus Gl. 8 das Bloch-Theorem erfüllt, reicht es aus, dieses für die Basis aus Bloch-Summen  $|\mathbf{k}, \alpha\nu\sigma\rangle$  (Gl. 7) zu zeigen, welche allein die Gitterplatzabhängigkeit tragen (vgl. Gl. 6). In Ortsdarstellung lauten sie:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | \mathbf{k}, \alpha\nu\sigma \rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l} \langle \mathbf{r} | \mathbf{R}_l, \alpha\nu\sigma \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l} \varphi_{\alpha\nu\sigma}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l). \end{aligned} \quad (12)$$

Für den Ort  $\mathbf{r} + \mathbf{R}_0$  folgt:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} + \mathbf{R}_0 | \mathbf{k}, \alpha\nu\sigma \rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l} \varphi_{\alpha\nu\sigma}(\mathbf{r} - (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_0)) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l'} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_{l'} + \mathbf{R}_0)} \varphi_{\alpha\nu\sigma}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{l'}), \end{aligned} \quad (13)$$

wobei wieder  $\mathbf{R}_l \rightarrow \mathbf{R}_{l'} = \mathbf{R}_l - \mathbf{R}_0$  substituiert wurde.

Die rechte Seite der Gleichung entspricht gerade der Bloch-Summe am Ort  $\mathbf{r}$ , versehen mit einem Phasenfaktor:

$$\langle \mathbf{r} + \mathbf{R}_0 | \mathbf{k}, \alpha\nu\sigma \rangle = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_0} \langle \mathbf{r} | \mathbf{k}, \alpha\nu\sigma \rangle. \quad (14)$$

Diese Gleichung ist identisch mit dem Bloch-Theorem (Gl. 9) für die Basis der Bloch-Summen; damit erfüllt aber auch die Wellenfunktion  $|\mathbf{k}, \lambda\rangle$  das Bloch-Theorem, da sie durch eine Linearkombination aus den Bloch-Summen gebildet ist. Somit ist der in 2.1.1 beschriebene Ansatz physikalisch sinnvoll und wird im Folgenden verwendet werden.

### 2.1.3 Tight-Binding-Eigenproblem

Für die Einteilchen-Schrödinger-Gleichung (3) ergibt sich in der Basis der Tight-Binding-Wellenfunktionen (s. Gl. 6):

$$H |\mathbf{k}, \lambda\rangle = \sum_{\alpha' \nu' \sigma'} H |\mathbf{k}, \alpha' \nu' \sigma'\rangle u_{\alpha' \nu' \sigma'}^{\lambda}(\mathbf{k}) = E_{\lambda}(\mathbf{k}) |\mathbf{k}, \lambda\rangle \quad (15)$$

Eine Anwendung von  $\langle \mathbf{k}, \alpha \nu \sigma |$  führt zu:

$$\sum_{\alpha' \nu' \sigma'} \langle \mathbf{k}, \alpha \nu \sigma | H |\mathbf{k}, \alpha' \nu' \sigma'\rangle u_{\alpha' \nu' \sigma'}^{\lambda}(\mathbf{k}) = E_{\lambda}(\mathbf{k}) \langle \mathbf{k}, \alpha \nu \sigma | \mathbf{k}, \lambda\rangle. \quad (16)$$

Somit lautet das Eigenproblem in der Tight-Binding-Basis:

$$\sum_{\alpha' \nu' \sigma'} \langle \mathbf{k}, \alpha \nu \sigma | H |\mathbf{k}, \alpha' \nu' \sigma'\rangle u_{\alpha' \nu' \sigma'}^{\lambda}(\mathbf{k}) = E_{\lambda}(\mathbf{k}) u_{\alpha \nu \sigma}^{\lambda}(\mathbf{k}). \quad (17)$$

Die Matrixelemente  $\langle \mathbf{k}, \alpha \nu \sigma | H |\mathbf{k}, \alpha' \nu' \sigma'\rangle =: H_{\alpha \nu \sigma, \alpha' \nu' \sigma'}^{\text{TB}}(\mathbf{k})$  ergeben die Tight-Binding-Matrix  $H^{\text{TB}}$ ; die Energieniveaus  $E_{\lambda}$  als Funktion von  $\mathbf{k}$  bilden die Bandstruktur.

Betrachten wir nun die Tight-Binding-Matrix näher. Mit Gl. 7 folgt:

$$H_{\alpha \nu \sigma, \alpha' \nu' \sigma'}^{\text{TB}}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{l,m} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_m)} \langle \mathbf{R}_m, \alpha \nu \sigma | H | \mathbf{R}_l, \alpha' \nu' \sigma'\rangle. \quad (18)$$

Aufgrund der Periodizität des Kristalls lassen sich auf der rechten Seite der Gleichung in beiden Summen die Gittervektoren um  $\mathbf{R}_m$  verschieben:  $\mathbf{R}_m \rightarrow \mathbf{R}_{m'} = \mathbf{R}_m - \mathbf{R}_m = \mathbf{0}$  und  $\mathbf{R}_l \rightarrow \mathbf{R}_{l'} = \mathbf{R}_l - \mathbf{R}_m$ . Somit ergibt sich:

$$H_{\alpha \nu \sigma, \alpha' \nu' \sigma'}^{\text{TB}}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{l',m'} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{l'}} \langle \mathbf{0}, \alpha \nu \sigma | H | \mathbf{R}_{l'}, \alpha' \nu' \sigma'\rangle. \quad (19)$$

Da  $m'$  nun nicht mehr in der Summe auftaucht, ergibt diese einen konstanten Faktor, nämlich genau  $N$ , und wir erhalten mit der Umbenennung  $l' \rightarrow l$ :

$$H_{\alpha \nu \sigma, \alpha' \nu' \sigma'}^{\text{TB}}(\mathbf{k}) = \sum_l e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l} \langle \mathbf{0}, \alpha \nu \sigma | H | \mathbf{R}_l, \alpha' \nu' \sigma'\rangle. \quad (20)$$

Der Koordinatenursprung  $\mathbf{r} = \mathbf{0}$  liegt dabei auf dem gerade betrachteten Atom.

Offenbar ist Gl. 20 eine Fourier-Transformation bzgl. des Kristallgitters; die zugehörigen Realraum-TB-Matrixelemente  $\langle \mathbf{0}, \alpha \nu \sigma | H | \mathbf{R}, \alpha' \nu' \sigma'\rangle =: H_{\alpha \nu \sigma, \alpha' \nu' \sigma'}^{\text{TB}}(\mathbf{R})$  lauten in Integralform:

$$H_{\alpha \nu \sigma, \alpha' \nu' \sigma'}^{\text{TB}}(\mathbf{R}) = \int \psi_{\alpha \nu \sigma}^*(\mathbf{r}) H \psi_{\alpha' \nu' \sigma'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) dV. \quad (21)$$

Ein solches Matrixelement beschreibt die Wechselwirkung eines  $\nu\sigma$ -Orbitals des Typ- $\alpha$ -Atoms im Ursprung  $\mathbf{r} = \mathbf{0}$  mit einem Orbital  $\nu'\sigma'$  des Atoms der Sorte  $\alpha'$  am Ort  $\mathbf{r} = \mathbf{R}$ . Der Wert des Integrals hängt dabei nicht von den tatsächlichen Orten, sondern nur vom Abstand und der Lage der beiden beteiligten Atome zueinander ab. In diesem Sinne ist  $\mathbf{R}$  als Differenzvektor zwischen den Atomen  $i$  und  $j$  anzusehen. Diese können sich demnach auf beliebigen Gitterplätzen mit  $\mathbf{R}^{(j)} - \mathbf{R}^{(i)} =: \mathbf{R}$  befinden, wobei natürlich jeweils die korrekten Atomsorten  $\alpha$  beachtet werden müssen.

### 2.1.4 Mehrere Atome in der Einheitszelle

Die bisherigen Betrachtungen gelten zunächst nur für Kristalle mit einatomigen Einheitszellen. Bei mehreren, ggf. verschiedenen Atomen in der Einheitszelle, wie sie etwa bei den Zinkblende-Materialien vorkommen, die in dieser Arbeit behandelt werden sollen, erhält man entsprechende Bloch-Summen und kann analog Tight-Binding-Matrixelemente bilden – diese stellen sich als unitäre Transformationen der  $H_{\alpha\nu\sigma,\alpha'\nu'\sigma'}^{\text{TB}}(\mathbf{k})$  in Gl. 20 heraus. Unitäre Transformationen haben bei einer hermiteschen Matrix wie  $H$  jedoch keinen Einfluss auf deren Eigenwerte, weshalb sie in dieser Arbeit vernachlässigt werden können. Für eine ausführlichere Behandlung des mehratomigen Falls sei auf [Pic06, Kap. H] verwiesen.

### 2.1.5 Bandstruktur

Das weitere Vorgehen besteht nun darin, für einen gewünschten  $\mathbf{k}$ -Wert die Tight-Binding-Matrix (Gl. 20) aufzustellen. Anschließend wird diese mit numerischen Methoden diagonalisiert, was einer Lösung des Eigenwertproblems in Gl. 17 entspricht: Man erhält zu dem gegebenen  $\mathbf{k}$  die Energie-Eigenwerte  $E_\lambda(\mathbf{k})$  und Tight-Binding-Koeffizienten  $u_{\alpha\nu\sigma}^\lambda(\mathbf{k})$ . Aus letzteren lassen sich nun mit Hilfe von Gl. 8 die Wellenfunktionen  $\phi_{\mathbf{k},\lambda}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \mathbf{k}, \lambda \rangle$  ableiten und daraus Aufenthaltswahrscheinlichkeiten  $|\phi_{\mathbf{k},\lambda}(\mathbf{r})|^2$  sowie alle weiteren Größen von Interesse berechnen.

Führt man solche Diagonalisierungen für verschiedene Werte von  $\mathbf{k}$  durch, so ergeben die jeweiligen  $E_\lambda(\mathbf{k})$  zusammen die Bandstruktur.  $\lambda$  ist dabei der Index, der die verschiedenen Energiewerte zu demselben  $\mathbf{k}$  durchzählt und so zum Bandindex wird. Die  $\mathbf{k}$ -Werte werden dabei üblicherweise so gewählt, dass sie durch bestimmte hochsymmetrische Punkte in der ersten Brillouin-Zone laufen. Für ein FCC-Gitter (engl. *face centered cubic* – kubisch flächenzentriert) ist die Brillouin-Zone samt solcher Symmetriepunkte in Abb. 1 veranschaulicht.

Der für FCC-Kristalle charakteristische Weg in der Brillouin-Zone ist  $L \rightarrow \Gamma \rightarrow X \rightarrow U, K \rightarrow \Gamma$ . Hierbei wird vom Punkt U aus gewissermaßen zu K „gesprungen“ – da diese Punkte symmetrisch äquivalent sind, haben die Energien dort jeweils dieselben Werte.

In Abb. 2 sind die Bandstrukturen der in dieser Arbeit betrachteten III-V-Halbleiter GaAs und InAs aufgetragen. Erklärungen zu der hier nicht berücksichtigten Spin-Bahn-Wechselwirkung sowie zum gewählten Basissatz  $\text{sp}^3\text{s}^*$  werden in Kap. 3.3 bzw. 2.3.3 erfolgen.

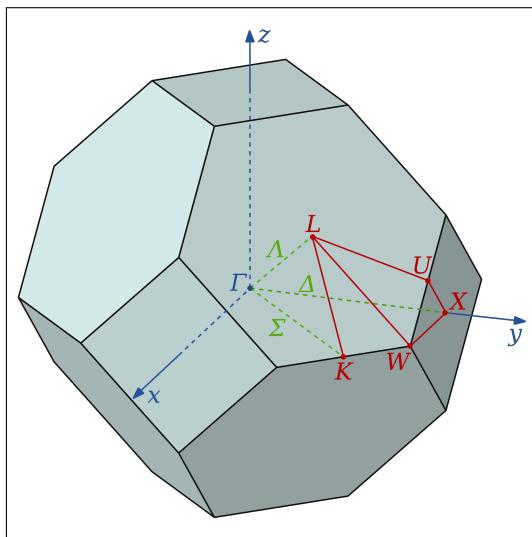
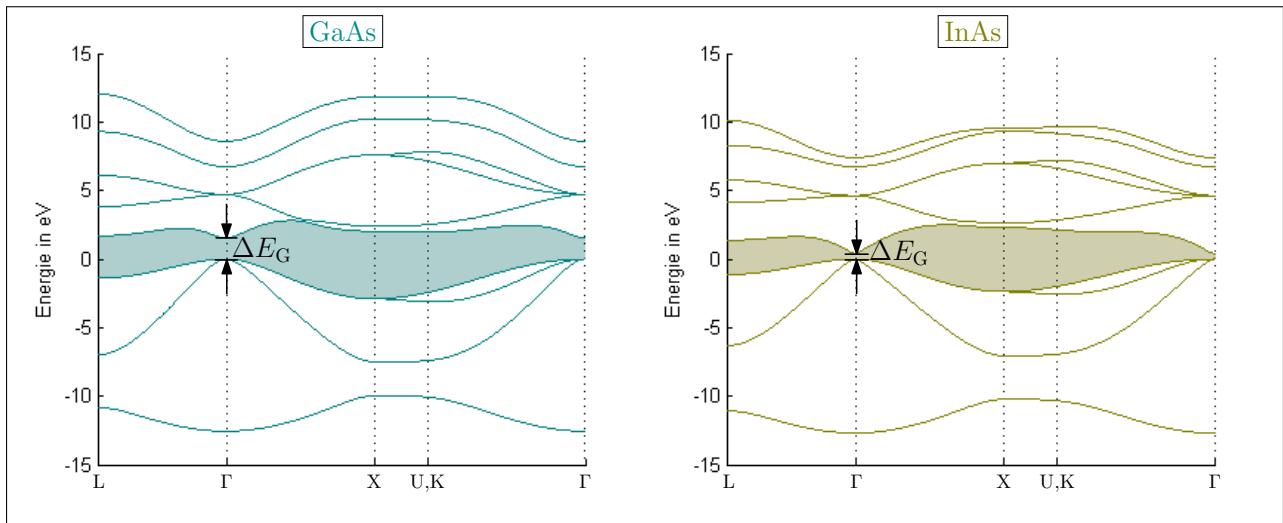


Abbildung 1: Erste Brillouin-Zone des FCC-Gitters mit hochsymmetrischen Punkten.

Quelle: [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Brillouin\\_Zone\\_\(1st,\\_FCC\).svg](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Brillouin_Zone_(1st,_FCC).svg) (19.05.15).

Abbildung 2: Tight-Binding-Bandstrukturen von GaAs und InAs in  $sp^3s^*$ -Basis ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung mit farbig hinterlegter Bandlücke.

Die Bandstruktur eines Materials ist ein wichtiges Werkzeug, um diverse Eigenschaften des Festkörpers zu verstehen und vorauszusagen. Dazu zählen optische Eigenschaften wie Absorption und Emission von Photonen, thermische Eigenschaften (z.B. Wärmeleitung), die elektrische Leitfähigkeit sowie die eng mit der Bandstruktur verwandten Konzepte der Zustandsdichte und der effektiven Masse. Entscheidend für die optischen und elektrischen Eigenschaften ist dabei die Größe und Form der Bandlücke – des „verbotenen“ Bereichs zwischen dem letzten besetzten Band (Valenzband) und dem ersten unbesetzten, dem Leitungsband. Bei Halbleitern und Isolatoren existiert eine solche Bandlücke (im Gegensatz zu Metallen), sodass hier Übergänge zwischen Valenz- und Leitungsband nur durch Anregungen zustande kommen können. In den in Abb. 2 gezeigten Bandstrukturen befindet sich die Oberkante des Valenzbandes – durch die

gewählten Parameter so festgelegt – gerade bei 0 eV; die Bandlücke ist der farbig gekennzeichnete Bereich oberhalb dieses Bandes. In beiden der gewählten Materialien liegt die minimale Bandlücke  $\Delta E_G$  (für engl. **gap** – Lücke) offenbar gerade beim  $\Gamma$ -Punkt, weshalb dieser bei FCC-Halbleitern oft ausschlaggebend ist, wenn es um (optische) Übergänge geht.

## 2.2 Tight-Binding ohne Translationsinvarianz

In dieser Arbeit soll es jedoch nicht um die bisher behandelten Volumenkristalle gehen, sondern um Quantenpunkte, also Einbettungen von Nanostrukturen aus „fremden“ Atomen in einen Kristall. Dies verändert und erschwert die Lösung des Problems in einigen Aspekten: Es gibt nun keine Translationsinvarianz im Kristall mehr, denn die regelmäßige Anordnung gleicher Atome wird durch die Fremdeinschlüsse unterbrochen. Dies führt dazu, dass  $\mathbf{k}$  (mindestens in der näheren Umgebung des Quantenpunktes) keine gute Quantenzahl mehr ist, da das Konzept des reziproken Gitters – im Prinzip eine Fourier-Zerlegung – nur bei ungestörter Gitterperiodizität anwendbar ist. Wir können also zur Lösung des Problems *nicht* die Tight-Binding-Matrix aus Gl. 20 diagonalisieren, da sie  $\mathbf{k}$ -abhängig ist. Stattdessen müssen wir zur zugehörigen Realraum-Tight-Binding-Matrix  $H_{\alpha\nu\sigma,\alpha'\nu'\sigma'}^{\text{TB}}(\mathbf{R}) = \langle \mathbf{0}, \alpha\nu\sigma | H | \mathbf{R}, \alpha'\nu'\sigma' \rangle$  (Gl. 21) übergehen, welche bereits als Fourier-Rücktransformierte der  $\mathbf{k}$ -Raum-Matrix eingeführt wurde.

Die Größe dieser Realraum-Matrix ist quadratisch abhängig von der Anzahl der Atome des Kristalls: Jedes einzelne Atom sowie seine Wechselwirkungen mit anderen Atomen werden jeweils durch eigene Matrixelemente repräsentiert, sodass  $H_{\alpha\nu\sigma,\alpha'\nu'\sigma'}^{\text{TB}}(\mathbf{R})$  aus  $N \times N$  Matrixelementen besteht. Diese wiederum sind selbst  $(b \times b)$ -Submatrizen, wobei  $b$  die Anzahl der verwendeten (quasi-)atomaren Basis-Orbitale  $|\mathbf{R}_l, \alpha\nu\sigma\rangle$  ist. Bei Kristallen  $\approx 10^6$  Atome hat dies natürlich einen ungeheuren Rechenaufwand zur Folge – mit der zusätzlichen Einschränkung, dass man nicht mehr die komplette Bandstruktur erhält, sondern nur die Energieniveaus bei  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ , also am  $\Gamma$ -Punkt. Dafür ist jedoch jede beliebige Nanostruktur exakt in der Matrix abbildbar, was die Tight-Binding-Methode gerade bei kompliziert oder unregelmäßig geformten Quantenpunkten sehr anpassbar macht – bei einer hohen Genauigkeit der Ergebnisse.

Aufgrund der Größe der TB-Matrix erhält man bei der Diagonalisierung eine hohe Zahl von Eigenwerten und -zuständen. Anhand der Lage der Eigenwerte lassen sich jedoch durch Vergleich mit der bekannten Volumenkristall-Bandstruktur die Eigenwerte von Interesse gut herausfiltern. Zudem können wir aus den Eigenzuständen mesoskopische Wellenfunktionen berechnen, also Einhüllende der atomaren Wellenfunktionen, die in der Größenordnung des durch den Quantenpunkt erzeugten Potentialtopfs lokalisiert sind. Anhand der Stärke der Lokalisierung lassen sich im Quantenpunkt gebundene Zustände von solchen unterscheiden, die zu dem Puffer um den Quantenpunkt herum gehören und damit Kontinuumszustände sind. Solche Betrachtungen werden wir in Kap. 4.2 konkret anhand der Ergebnisse der TB-Rechnungen anstellen. Zunächst gilt es jedoch, solche Rechnungen überhaupt in endlicher Zeit machbar zu gestalten.

## 2.3 Semi-empirisches Tight-Binding

Die tatsächliche Berechnung der Realraum-Integrale in Gl. 21 – welche für die Aufstellung der Tight-Binding-Matrix sowohl im Real- als auch im  $\mathbf{k}$ -Raum nötig wären – gestaltet sich als überaus schwierig: Zum einen müssen die Löwdin-Funktionen für jeden Gitterplatz aus atomaren Orbitalen  $\varphi_n$  vieler verschiedener Atome in der Nähe kombiniert werden [SK54]; zum anderen ist das periodische Potential  $V$  im Hamilton-Operator eine Summe über alle Gitterplätze (s. Gl. 5). Insgesamt kommen also in den zu berechnenden Matrixelementen  $H_{\alpha\nu\sigma,\alpha'\nu'\sigma'}^{\text{TB}}$  immens viele Summanden der Form  $\int \varphi_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) V_{\text{at}}^\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) \varphi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) dV$  vor – sog. Dreizentren-Integrale, die von den drei i. Allg. verschiedenen „Zentren“  $\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_l, \mathbf{R}_j$  abhängig sind. Durch die hohe Anzahl der Gitterplätze im Kristall wächst die Zahl der zu betrachtenden Kombinationen bei den Dreizentren-Integralen schier ins Unmögliche.

Aufgrund dieser Schwierigkeiten wurde eine semi-empirische Tight-Binding-Methode entwickelt [SK54], die im Folgenden beschrieben wird:

Die Integrale in Gl. 21 werden nicht explizit berechnet, sondern durch zunächst beliebige Parameter ersetzt, die anschließend bestimmt werden, indem die damit berechnete Bandstruktur an mit anderen Methoden berechnete oder experimentell ermittelte Energien für bestimmte  $\mathbf{k}$ -Werte angefittet wird – daher die Bezeichnung *semi-empirisch*. Dabei ist natürlich eine möglichst begrenzte Anzahl solcher Tight-Binding-Parameter wünschenswert, wofür die folgenden Betrachtungen hilfreich sind.

### 2.3.1 Ausnutzung von Symmetrien

Aufgrund von Kristallsymmetrien und -periodizität müssen viele der Integrale in Gl. 21 betragsmäßig oder sogar absolut gleich sein: Es ist bspw. anschaulich klar, dass die Wechselwirkung zwischen Orbitalen zweier Atome, die bestimmte Positionen in bestimmten Elementarzellen haben, genauso groß ist wie zwischen Orbitalen zweier anderer Atome (des jeweils gleichen Typs), die dieselben Positionen relativ zueinander innehaben (also einem Atompaar, das durch eine Translation in das erste Atompaar überführbar ist).

Doch auch Symmetrieeoperationen wie Rotation und Inversion, die z. B. ein Atom am Gitterplatz  $\mathbf{R}_i$  in ein Atom (desselben Typs) am Platz  $\mathbf{R}_j$  überführen, können ausgenutzt werden, denn es gibt mehrere Atome im Kristall, die auf die gleiche Art in das erste Atom transformiert werden können. Ein einfaches Beispiel hierfür ist im primitiv-kubischen Kristall zu finden: Die Wechselwirkungsintegrale zwischen einem s-Orbital des Atoms im Ursprung und s-Orbitalen von Atomen, die alle um denselben Abstand entlang der  $\pm x$ -,  $\pm y$ - oder  $\pm z$ -Achse verschoben sind, sind alle gleich groß.

Solche Betrachtungen reduzieren die Anzahl unabhängiger Integrale erheblich; dies ist im Detail in Kap. 3.2 ersichtlich, wo solche Symmetrien konkret für die zu berechnenden Quantenpunkt-Materialsystemen gesucht und ausgenutzt werden.

### 2.3.2 Nächste-Nachbarn-Näherung

Es ist sinnvoll anzunehmen, dass die Integrale in Gl. 21 zahlenmäßig kleiner werden, je weiter voneinander entfernt die beteiligten Atome sind. Wären die  $\psi_{\alpha\nu\sigma}$  atomare Orbitale, die exponentiell abfallen, so wäre diese Annahme noch deutlicher gerechtfertigt; da die Löwdin-Orbitale jedoch Beiträge von nur wenigen Nachbar-Atomen beinhalten, können wir trotzdem weiterhin davon ausgehen.

Natürlich ist der Überlapp zwischen übernächsten oder selbst dritt næchsten Nachbarn keineswegs vernachlässigbar. Da unsere Zielsetzung jedoch darin besteht, uns auf möglichst wenige Tight-Binding-Parameter zu beschränken – die durch das Anfitten trotzdem ausreichend akkurate Ergebnisse liefern –, berücksichtigen wir nur nächste Nachbarn (NN). Damit werden die NN-Parameter gewissermaßen zu effektiven Überlapp-Parametern, die auch Beiträge von übernächsten Nachbarn beinhalten. Dieses Vorgehen ist vielfach erprobt und liefert für verschiedenste Materialien erstaunlich gute Ergebnisse, während der Rechenaufwand aufgrund der kleinen Parameterzahl verhältnismäßig gering bleibt [VHD83, SK54, Gol14].

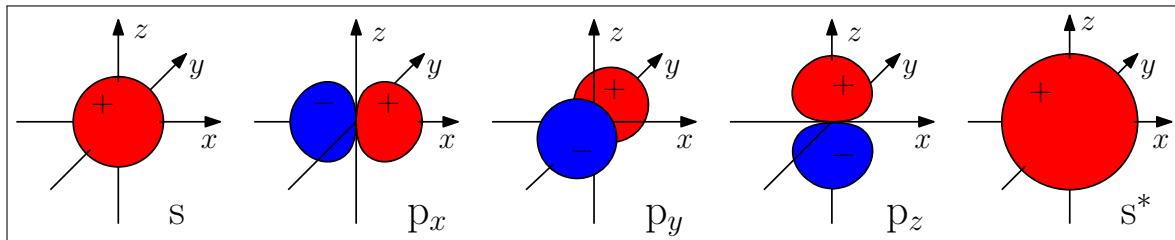


Abbildung 3: Orbitale des Basissatzes  $sp^3s^*$ . Die Farben Rot und Blau repräsentieren die Vorzeichen der Wellenfunktionen.

### 2.3.3 Wahl des Orbitalsatzes

Eine weitere Vereinfachung liegt darin, nur diejenigen atomaren Orbitale für die Modellierung zu verwenden, deren Energien in etwa den für uns interessanten Bandstruktur-Energien entsprechen. Wären wir bspw. an Valenz- und Leitungsbändern von 3d-Übergangsmetallen interessiert, so würde ein passender Satz aus 3d-, 4s- und ggf. 4p-Orbitalen bestehen.

Dabei sind wir natürlich weiterhin bestrebt, die Zahl der verschiedenen Parameter möglichst gering zu halten, und verwenden daher nur eine kleine Anzahl von Orbitalen. Da die entsprechenden Parameter, wie bereits beschrieben, immer an korrekte Energiewerte angepasst werden, sind wir auch hier relativ frei in unserer Wahl – ein zu kleiner Orbitalsatz führt nie zu grundlegend falschen Ergebnissen, sondern modifiziert die gewählten Parameter dahingehend, dass wieder relativ akkurate Energien erzielt werden.

In dieser Arbeit wird der in [VHD83] vorgestellte Orbitalsatz  $\{s, p_x, p_y, p_z, s^*\}$  verwendet (vgl. Abb. 3), welcher die Chemie der  $sp^3$ -Bindungen im Zinkblende-Gitter gut wiederzugeben ver-

mag; zudem liefert die Einbeziehung des angeregten s-Orbitals ( $s^*$ ) genauere Bandstrukturen als reine  $sp^3$ -Modelle, da in die  $s^*$ -Parameter als „Stellvertreter“ diverser angeregter Zustände deren Wechselwirkungen mit den übrigen Orbitalen einfließen können.

### 2.3.4 Zweizentren-Näherung (ZZN)

Die bereits erwähnten Dreizentren-Integrale in Gl. 21 sind i. d. R. kleiner als entsprechende Zweizentren-Integrale, wenn auch definitiv nicht vernachlässigbar. Da wir jedoch versuchen, das Problem auf gerade so wenige empirische Parameter zu vereinfachen, dass noch alle vorhandenen Ergebnisse reproduziert werden können, kann es dennoch von Vorteil sein, zu einer Zweizentren-Näherung überzugehen. Für den Potential-Anteil der Realraum-Tight-Binding-Matrixelemente (Gl. 21) folgt damit:

$$V_{\alpha\nu\sigma,\alpha'\nu'\sigma'}(\mathbf{R}) = \sum_l \int \psi_{\alpha\nu\sigma}^*(\mathbf{r}) V_{\text{at}}^\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) \psi_{\alpha'\nu'\sigma'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) dV \quad (22)$$

$$\begin{aligned} V_{\alpha\nu\sigma,\alpha'\nu'\sigma'}^{\text{ZZN}}(\mathbf{R}) &= \int \psi_{\alpha\nu\sigma}^*(\mathbf{r}) V_{\text{at}}^\alpha(\mathbf{r}) \psi_{\alpha'\nu'\sigma'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) dV \\ &\quad + \int \psi_{\alpha\nu\sigma}^*(\mathbf{r}) V_{\text{at}}^\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \psi_{\alpha'\nu'\sigma'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) dV, \end{aligned} \quad (23)$$

d. h., die Summe über alle Gitterplätze im Potential  $V$  wird ersetzt durch eine Summe aus den atomaren Potentialen nur derjenigen Atome, zu denen auch die beiden im Integral vorkommenden Löwdin-Funktionen gehören.

Eine solche Wechselwirkung ist strukturell identisch mit der zwischen zweiatomigen Molekülen: Das Pendant zur Molekülachse ist hier durch den Differenzvektor  $\mathbf{R}$  zwischen den beiden beteiligten Atomen gegeben, sodass das effektive Potential rotationssymmetrisch bzgl. dieser Achse ist. Folglich wird der Drehimpuls bzgl. dieses Differenzvektors,  $\mathbf{L}_\mathbf{R} = |\mathbf{L}| \frac{\mathbf{R}}{|\mathbf{R}|}$ , zu einer guten Quantenzahl. Da die Löwdin-Funktionen dieselben Symmetrien besitzen wie die zugehörigen atomaren Orbitale, können wir analog zur Molekülorbitaltheorie jede der Löwdin-Funktionen als eine Summe von quantisierten Drehimpuls-Eigenfunktionen darstellen: Bspw. zerfallen p-artige Funktionen immer in Anteile von bindungsparallelen  $\sigma$ - und bindungsnormalen  $\pi$ -Funktionen (vgl. auch Abb. 4):

$$|p_i\rangle = \mathbf{e}_i \cdot \frac{\mathbf{R}}{|\mathbf{R}|} |p_\sigma\rangle + \mathbf{e}_i \cdot \frac{\mathbf{N}}{|\mathbf{N}|} |p_\pi\rangle, \quad i \in \{x, y, z\}. \quad (24)$$

$\mathbf{N}$  bezeichnet dabei einen Normalenvektor, der orthogonal zum Bindungsvektor  $\mathbf{R}$  in der durch  $\mathbf{R}$  und den Einheitsvektor  $\mathbf{e}_i$  aufgespannten Ebene (in Abb. 4 grau angedeutet) liegt. Die Bezeichnungen  $\sigma$  und  $\pi$  stehen für die Drehimpuls-Komponenten bzgl.  $\mathbf{R}$ : s-,  $p_\sigma$ -,  $d_\sigma$ -Orbitale usw. haben die Magnetquantenzahl  $m = 0$  und bilden untereinander bzgl.  $\mathbf{R}$  rotationssymmetrische  $\sigma$ -Bindungen;  $p_{\pi\pm}$ - und  $d_{\pi\pm}$ -Orbitale tragen  $m = \pm 1$  und überlappen zu  $\pi$ -Bindungen.

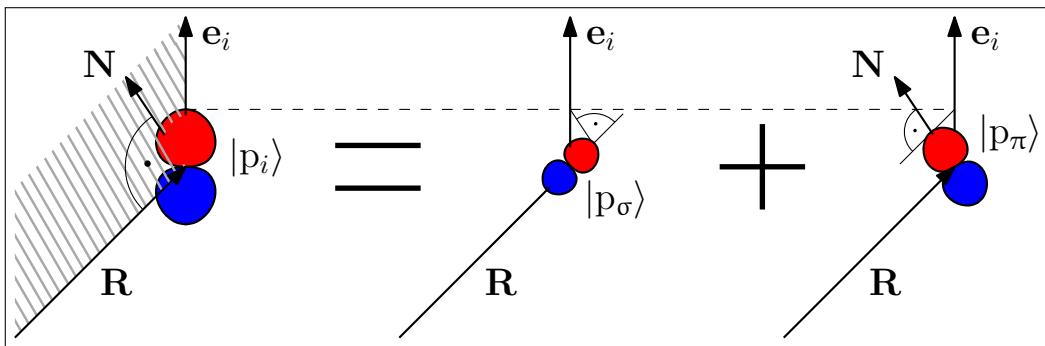


Abbildung 4: Zerfall eines  $p_i$ -Orbitals in  $p_\sigma$ - und  $p_\pi$ -Anteile gemäß Gl. 24.

$\pi_+$ - und  $\pi_-$ -Orbitale desselben Typs haben dabei zueinander orthogonale Orientierungen. Die Drehimpuls-Quantenzahl  $\sigma$  sollte nicht mit der Spin-Quantenzahl verwechselt werden: Sie ist in dieser Arbeit immer aufgestellt geschrieben, die Spin-Quantenzahl  $\sigma$  dagegen kursiv.

Ein Vorteil solcher Zerlegungen ist, dass aufgrund der Orthogonalität von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Funktionen weitere Überlappintegrale in Gl. 21 verschwinden, was wir in Kap. 3.2 ausnutzen werden (s. auch Anhang A.1). Zudem lässt sich in der Zweizentren-Näherung sehr einfach die Verspannung des Materials berücksichtigen, auf welche in Kap. 3.2.1 genauer eingegangen wird.

## 2.4 Zinkblende-Struktur

Wie wir bereits wissen, ist bei der Tight-Binding-Methode die Orientierung der Atome zueinander von entscheidender Bedeutung. Konkret benötigen wir für weitere Betrachtungen die Differenzvektoren  $\mathbf{R}$  zwischen benachbarten Atomen; außerdem hat natürlich auch die Atomsorte selbst Einfluss auf die Werte der TB-Parameter. Betrachten wir daher nun die Zinkblende-Struktur, in der unsere Materialsysteme kristallisieren, näher.

Ein Zinkblende-Gitter besteht aus zwei überlagerten FCC-Gittern – eines gebildet durch die Anionen ( $\alpha = \text{A}$ ), eines durch die Kationen ( $\alpha = \text{C}$  für engl. **cation**) –, die in Richtung einer Raumdiagonalen (hier  $(-1, 1, 1)$ ) zueinander um  $\frac{a}{4}$  verschoben sind, wobei  $a$  die Gitterkonstante bezeichnet. Eine kubische Einheitszelle (EZ) eines solchen Gitters ist schematisch in Abb. 5 dargestellt; die Kantenlänge entspricht der Gitterkonstante  $a$ . Es ist anzumerken, dass zur eigentlichen Einheitszelle natürlich nur 4 der Anionen gehören – so viele, wie es auch Kationen gibt. In der Abbildung sind jedoch der Vollständigkeit halber alle Anionen des EZ-Bereichs eingezeichnet, also auch solche, die den in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung angrenzenden Einheitszellen zuzuordnen sind.

Jedes der Atome besitzt 4 tetraedrisch angeordnete nächste Nachbarn der jeweils anderen Atomsorte, was durch graue Bindungen in Abb. 5 verdeutlicht ist. Entsprechend gibt es 4 verschiedene Verbindungsvektoren zwischen nächsten Nachbarn:

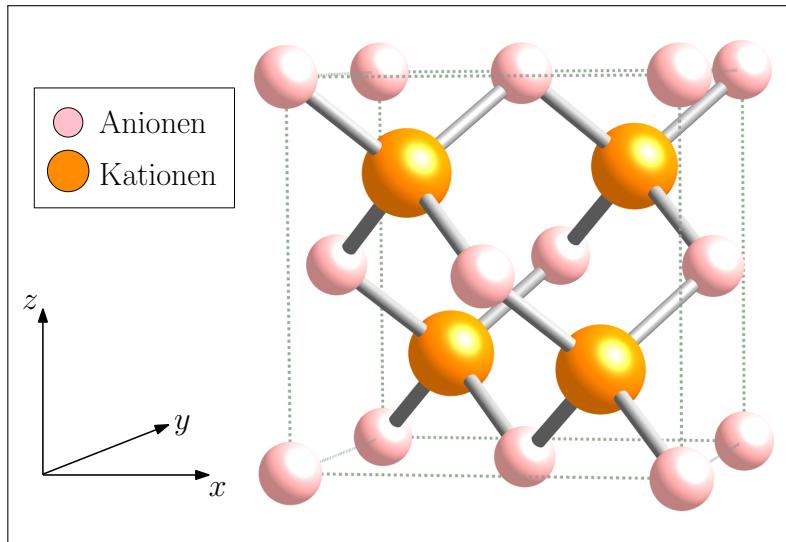


Abbildung 5: Kubische Einheitszelle im Zinkblende-Gitter.

Quelle: <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Boron-phosphide-unit-cell-1963-CM-3D-balls.png> (05.05.15).

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_1 \equiv \mathbf{R}_{\nearrow} &= \frac{a}{4} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, & \mathbf{R}_2 \equiv \mathbf{R}_{\swarrow} &= \frac{a}{4} \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}, \\ \mathbf{R}_3 \equiv \mathbf{R}_{\nwarrow} &= \frac{a}{4} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, & \mathbf{R}_4 \equiv \mathbf{R}_{\searrow} &= \frac{a}{4} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (25)$$

Die Richtungen solcher Differenzvektoren können prinzipiell beliebig gewählt werden, da chemische Bindungen keine zuschreibbaren Richtungen besitzen. Sie wurden hier so festgelegt, dass alle  $z$ -Komponenten jeweils positiv sind, was zunächst nicht intuitiv erscheint, da aus der Perspektive eines bestimmten Atoms nun einige der NN-Vektoren zum Atom hin und einige davon weg zeigen. Diese Wahl vereinfacht jedoch die spätere Umsetzung der Nachbar-Suche im Programm (da sich nächste Nachbarn eines Atoms auf diese Weise immer in der darüber liegenden  $z$ -Schicht befinden) und macht es außerdem Lesenden (und der Autorin) leichter, sich die Richtungen der Vektoren anhand ihrer Bezeichnungen abzuleiten: Die Indizes „ $\nearrow$ “, „ $\swarrow$ “, „ $\nwarrow$ “ und „ $\searrow$ “ visualisieren jeweils die  $x$ - und die  $y$ -Komponente des Vektors, und zusammen mit der positiv definierten  $z$ -Komponente wird ein Nachschlagen der obigen Definition bei jeder Erwähnung einer der Vektoren überflüssig. Die beiden Benennungsweisen (Zahlen oder Pfeile als Indizes) werden im Folgenden synonym verwendet: Bei allgemeinen Verweisen auf die Menge der 4 Differenzvektoren eignen sich die Zahlen besser; wenn es dagegen auf die einzelnen Richtungen ankommt, sind die Pfeile hilfreicher.

## 2.5 Selbstorganisierte Quantenpunkte

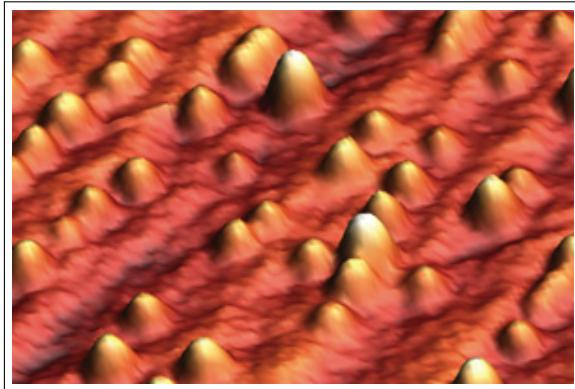


Abbildung 6: InAs-Quantenpunkte auf GaAs vor dem Überwachsen: AFM-Aufnahme.

Quelle: <http://www.rit.edu/showcase/index.php?id=36> (07.07.15).

Nun soll es ja in dieser Arbeit nicht um Volumenkristalle gehen, die homogen aus – im Falle der Zinkblende-Struktur – einer Sorte Anionen und einer Sorte Kationen bestehen, sondern um Quantenpunkte, d. h. in den Kristall integrierte Nanostrukturen aus kristallfremdem Material. Da wir solche Quantenpunkte möglichst realitätsnah simulieren wollen, müssen wir zuerst verstehen, wie diese in der Praxis angefertigt werden. Üblicherweise erfolgt die Herstellung eines solchen Kristallsystems durch epitaktisches Wachstum. Dabei ist es wünschenswert, Versetzungen oder Fehlstellen im Material zu vermeiden, was aufgrund der i. d. R. unterschiedlichen Gitterkonstanten von Quantenpunkt- und Puffermaterial nur mit speziellen Wachstumsverfahren möglich wird. Geeignet dafür ist z.B. die Stranski-Krastanow-Wachstumsmethode [SK38, GB97]: Dabei wird auf ein Substrat aus Puffermaterial eine dünne Benetzungsschicht (engl. *wetting layer*, WL) aus einigen wenigen Monolagen des Quantenpunktmaterials aufgewachsen. Die WL-Atome passen sich in ihrer Position zunächst an das Gitter des Substrats an; da jedoch die Gitterkonstanten der reinen Materialien nicht übereinstimmen, wird ab einer gewissen kritischen Schichtdicke die Spannung im Quantenpunktmaterial so groß, dass es zu abrupten Umordnungen der Atome kommt, durch welche die Verspannungsenergie insgesamt gesenkt wird: Es entstehen im Idealfall gitterangepasste, defektfreie Inseln dreidimensionaler Ausdehnung. In Abb. 6 ist exemplarisch eine AFM-Aufnahme (engl. **atomic force microscopy** – Rasterkraftmikroskopie) solcher Quantenpunkt-Inseln dargestellt. Ein System in diesem Stadium wird nun mit Puffermaterial überwachsen, sodass die Quantenpunkte vollständig eingeschlossen werden. Auf ihre Größe und Form kann dabei nur indirekt über die Wachstumsbedingungen (z. B. Temperatur, zeitlicher Ablauf etc.) sowie die verwendeten Materialien Einfluss genommen werden. Typische Formen sind in den STM-Aufnahmen (engl. **scanning tunneling microscopy** – Rastertunnelmikroskopie) der Abbn. 7 und 8 erkennbar, welche jedoch vor dem Überwachsen mit Puffermaterial und eventuellem anschließenden Tempern aufgenommen wurden. Beide Schritte verändern die Form der Quantenpunkte nochmals drastisch, sodass solche Aufnahmen nur zur groben Schätzung der Form dienen können.

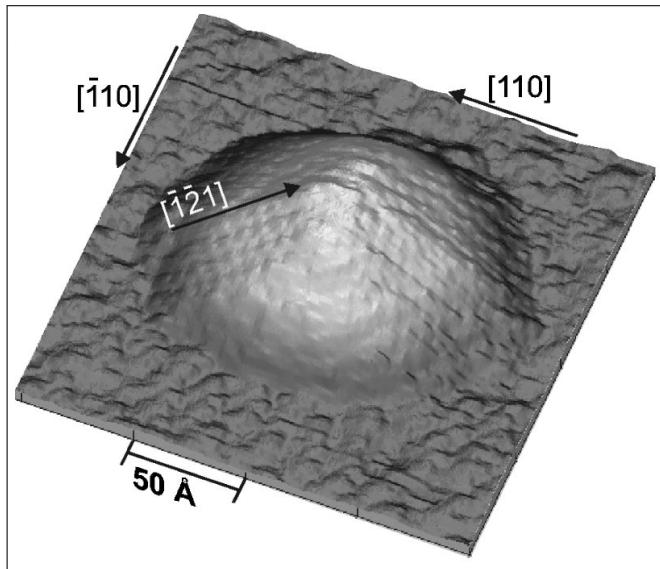


Abbildung 7: InAs-Quantenpunkt auf GaAs vor dem Überwachsen: STM-Aufnahme [MGJ01].

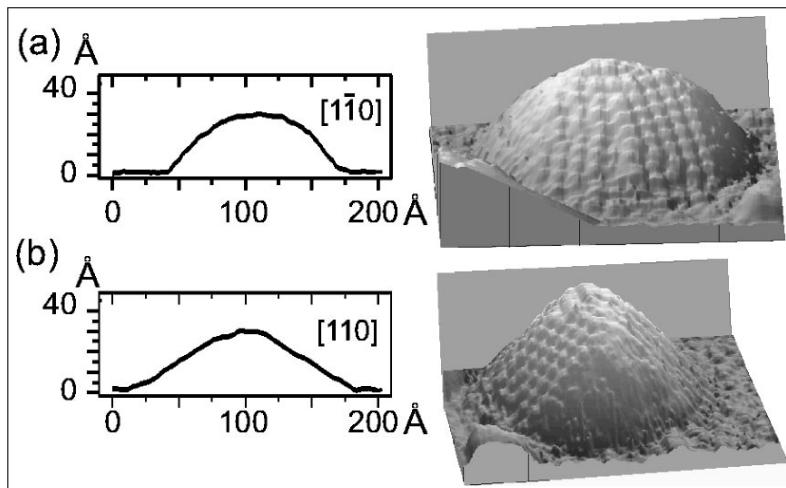


Abbildung 8: Höhenprofile eines InAs-Quantenpunkts in den kristallografischen Richtungen  $[1\bar{1}0]$  (a) und  $[110]$  (b) mit zugehörigen STM-Aufnahmen [MGJ01].

Anhand von Abb. 8 wird zumindest deutlich, dass ein typischer Quantenpunkt keineswegs rotationssymmetrisch ist, sondern je nach Betrachtungswinkel ein unterschiedliches Profil aufweist. Daher werden zur Modellierung oft sehr verschiedene Körper angenommen – gängig sind bspw. Pyramiden(-stümpfe) quadratischer Grundfläche (was dem Profil in (b) nahekommt) sowie Kugelkappen (sog. Linsen, die eher dem Profil (a) entsprechen). In dieser Arbeit werden wir das letztere Modell verwenden: Jeder hier simulierte Quantenpunkt besitzt die in Abb. 9 exemplarisch gezeigte Linsenform der Höhe  $h$  und des Durchmessers  $d$  an der Basis.

Das Wachsen der einzelnen Atomschichten erfolgt entweder durch Molekularstrahlepitaxie (engl. **molecular beam epitaxy**, MBE) oder metallorganische Gasphasenepitaxie (engl. **metal organic chemical vapor phase epitaxy**, MOVPE), auf die hier nicht näher eingegangen wird. Bei beiden Methoden jedoch kann umgebendes Puffermaterial in den Quantenpunktbereich diffundieren,

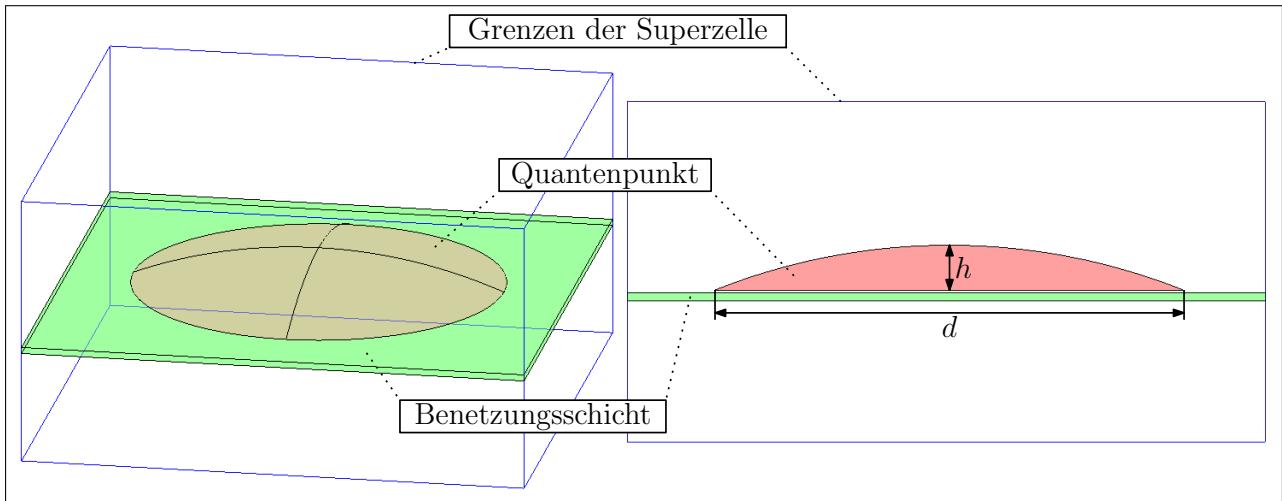


Abbildung 9: Linsenform der simulierten Quantenpunkte (rechts: Seitenansicht).

sodass Quantenpunkte i. d. R. nicht völlig rein sind. Daher wird in dieser Arbeit zur realistischeren Modellierung der Quantenpunkte nur ein bestimmter Anteil zufallsverteilter Ionen im Bereich der Nanostruktur durch entsprechende Quantenpunktmaterial-Ionen ersetzt. Die Konzentration dieser in der Nanostruktur wird dabei angelehnt an [GPK<sup>+</sup>14] mit 40 % in der Benetzungsschicht und Basis des Quantenpunkts abgeschätzt; sie steigt schichtweise linear bis auf 100 % in der Quantenpunktspitze an. Segregationseffekte an den Grenzflächen der Nanostruktur sowie Diffusion des Quantenpunktmaterials in den Pufferbereich werden hier nicht berücksichtigt.

### 3 Umsetzung

Kommen wir nun zur Simulation eines konkreten Quantenpunkt-Systems. Dafür werden wir zunächst die TB-Matrix (Gl. 21) für einen Volumenkristall aufstellen, indem wir alle in Kap. 2.3 angestellten Betrachtungen auf Zinkblende-Materialien (vgl. Kap. 2.4) anwenden. Anschließend (in Kap. 3.5) werden wir durch Austauschen einzelner Atome in der Matrix – d. h. der Parameter einzelner Atome – den Quantenpunkt integrieren und schließlich die Matrix lösen.

Mit der in Kap. 2.3.2 eingeführten Nächste-Nachbarn-Näherung bleiben für ein beliebiges Kristallatom nur 5 Matrixelemente übrig, da der Differenzvektor  $\mathbf{R}$  aus Gl. 21 entweder  $\mathbf{0}$  sein kann (für die Wechselwirkung des Atoms mit sich selbst) oder auf einen der 4 nächsten Nachbarn verweist:

$$H_{\alpha\nu\sigma,\alpha\nu'\sigma'}^{\text{TB}}(\mathbf{0}) = \langle \mathbf{0}, \alpha\nu\sigma | H | \mathbf{0}, \alpha\nu'\sigma' \rangle, \quad (26)$$

$$H_{\alpha\nu\sigma,\alpha'\nu'\sigma'}^{\text{TB}}(\mathbf{R}_{1\dots 4}) = \langle \mathbf{0}, \alpha\nu\sigma | H | \mathbf{R}_{1\dots 4}, \alpha'\nu'\sigma' \rangle. \quad (27)$$

Im ersten Ausdruck (Gl. 26) wurde  $\alpha' = \alpha$  gesetzt, da sich an diesem Gitterplatz natürlich nur ein einziges Atom (und damit eine einzige Atomsorte  $\alpha$ ) befindet. Die in der zweiten Gleichung (27) auftretenden  $\mathbf{R}_{1\dots 4}$  entsprechen den in Gl. 25 definierten NN-Differenzvektoren.

Diese Matrixelemente (Gln. 26/27) lassen sich in der  $\nu\sigma$ -Basis wiederum als Matrizen darstellen, wodurch sie bzgl. der Tight-Binding-Matrix zu Submatrizen werden. Offenbar kann man dabei zwei Arten unterscheiden: die *on-site*-Submatrizen (Gl. 26), die Wechselwirkungen an demselben Gitterplatz ausdrücken und auf der Diagonalen von  $H^{\text{TB}}$  liegen, und die off-diagonalen *hopping*-Submatrizen (Gl. 27), welche die interatomare Wechselwirkung zu den nächsten Nachbarn, vermittelt durch „Hüpfen“ der Ladungsträger, beschreiben. Da, wie oben bereits festgestellt, alle nächsten Nachbarn eines Atoms zur jeweils anderen Sorte gehören, sind alle nicht-verschwindenden Submatrizen mit gleichen Atomsorten-Indizes  $H_{\alpha,\alpha}$  automatisch On-site-Matrizen, während Submatrizen verschiedener Indizes  $H_{\alpha,\alpha'}$  NN-hopping-Matrizen sind (und umgekehrt). Würden wir dagegen z. B. auch übernächste Nachbarn betrachten, so müssten wir bei den  $H_{\alpha,\alpha}$ -Submatrizen zwischen On-site- und Hopping-Matrizen unterscheiden; mit der NN-Näherung aber bleiben ausschließlich diese beiden Fälle, auf welche im Folgenden genauer eingegangen wird.

#### 3.1 On-site-Submatrizen

Betrachten wir die On-site-Matrizen  $H_{\alpha\nu\sigma,\alpha\nu'\sigma'}^{\text{TB}}(\mathbf{0})$  (Gl. 26) zunächst ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung. Dann ist bzgl. des Spins der Hamilton-Operator diagonal ( $\sigma' = \sigma$ ) und die Energien entartet, d. h., sie hängen nicht von  $\sigma$  ab. Zudem wird innerhalb desselben Atoms keine Wechselwirkung zwischen verschiedenen Orbitalen angenommen; insgesamt bleiben daher nur die Diagonalelemente übrig:

$$H_{\alpha\nu,\alpha\nu}^{\text{TB}}(\mathbf{0}) = \langle \mathbf{0}, \alpha\nu\sigma | H | \mathbf{0}, \alpha\nu\sigma \rangle = E_{\nu\alpha} \langle \mathbf{0}, \alpha\nu\sigma | \mathbf{0}, \alpha\nu\sigma \rangle = E_{\nu\alpha}. \quad (28)$$

Die  $E_{\nu\alpha}$  können als Orbitalenergien angesehen werden.

Mit dem in Kap. 2.3 eingeführten Basis-Orbitalsatz  $\{s, p_x, p_y, p_z, s^*\} \ni \nu$  ergibt sich für jedes Atom der Sorte  $\alpha$  die  $5 \times 5$ -Submatrix  $H_{\alpha,\alpha}^{\text{TB}}(\mathbf{0}) =: [\alpha\alpha]$ :

$$[\alpha\alpha] = \begin{array}{c|ccccc} & \overset{\alpha}{\downarrow} & s & p_x & p_y & p_z & s^* \\ \hline s & E_{s\alpha} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ p_x & 0 & E_{p\alpha} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ p_y & 0 & 0 & E_{p\alpha} & 0 & 0 & 0 \\ p_z & 0 & 0 & 0 & E_{p\alpha} & 0 & 0 \\ s^* & 0 & 0 & 0 & 0 & E_{s^*\alpha} & 0 \end{array}, \quad (29)$$

wobei aufgrund der Symmetrien der p-Orbitale deren Energien entartet sind:  $E_{p_x\alpha} = E_{p_y\alpha} = E_{p_z\alpha} =: E_{p\alpha}$ . Nach der Umbenennung in  $[\alpha\alpha]$  wurde der Differenzvektor nicht mehr mitgeschrieben, da, wie oben diskutiert, alle  $H_{\alpha,\alpha}$ -Matrizen On-site-Elemente sind und damit  $\mathbf{R} = \mathbf{0}$  implizieren.

Wegen der zwei Typen dieser Submatrix ([AA] und [CC]) ergeben sich insgesamt 6 unabhängige TB-on-site-Parameter:

$$\begin{aligned} & E_{sA}, E_{pA}, E_{s^*A}, \\ & E_{sC}, E_{pC}, E_{s^*C}. \end{aligned} \quad (30)$$

Die konkreten empirisch gefundenen Werte für diese Parameter sind für die hier relevanten Materialien GaAs und InAs in Tab. 5 in Anhang B aufgelistet.

## 3.2 Hopping-Submatrizen

Die off-diagonalen Hopping-Submatrizen  $H_{\alpha\nu\sigma,\alpha'\nu'\sigma'}^{\text{TB}}(\mathbf{R}_{1\dots 4})$  aus Gl. 27 gestalten sich etwas komplizierter in ihrer Aufstellung – betrachten wir sie zunächst ebenfalls ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung. Es ist klar, dass sich für jeden der Differenzvektoren  $\mathbf{R}_{1\dots 4}$  (Gl. 25) eine andere Submatrix ergibt. Diese entsprechen den 4 möglichen Hopping-Übergängen zwischen Nachbaratomen: Für  $\mathbf{R}_1 \equiv \mathbf{R}_\nearrow$  und  $\mathbf{R}_2 \equiv \mathbf{R}_\swarrow$  sind das Übergänge von Kationen zu Anionen ( $C \rightarrow A$ ); für  $\mathbf{R}_3 \equiv \mathbf{R}_\nwarrow$  und  $\mathbf{R}_4 \equiv \mathbf{R}_\searrow$  von Anionen zu Kationen ( $A \rightarrow C$ ).

Betrachten wir als erstes die Submatrix  $[AC] := H_{A,C}^{\text{TB}}(\mathbf{R}_{3,4})$  für einen (beliebigen) A-C-Übergang ( $\mathbf{R}_3$  oder  $\mathbf{R}_4$ ). Sie lässt sich allgemein in folgender Form schreiben:

$$[AC] = \frac{1}{4} \begin{array}{c|ccccc} & \text{s} & \text{p}_x & \text{p}_y & \text{p}_z & \text{s}^* \\ \text{A} \downarrow \xrightarrow{\text{C}} & \begin{matrix} \text{s} \\ \text{p}_x \\ \text{p}_y \\ \text{p}_z \\ \text{s}^* \end{matrix} & \left( \begin{matrix} V_{\text{sAsC}} & V_{\text{sAp}_x\text{C}} & V_{\text{sAp}_y\text{C}} & V_{\text{sAp}_z\text{C}} & V_{\text{sAs}^*\text{C}} \\ V_{\text{p}_x\text{AsC}} & V_{\text{p}_x\text{Ap}_x\text{C}} & V_{\text{p}_x\text{Ap}_y\text{C}} & V_{\text{p}_x\text{Ap}_z\text{C}} & V_{\text{p}_x\text{As}^*\text{C}} \\ V_{\text{p}_y\text{AsC}} & V_{\text{p}_y\text{Ap}_x\text{C}} & V_{\text{p}_y\text{Ap}_y\text{C}} & V_{\text{p}_y\text{Ap}_z\text{C}} & V_{\text{p}_y\text{As}^*\text{C}} \\ V_{\text{p}_z\text{AsC}} & V_{\text{p}_z\text{Ap}_x\text{C}} & V_{\text{p}_z\text{Ap}_y\text{C}} & V_{\text{p}_z\text{Ap}_z\text{C}} & V_{\text{p}_z\text{As}^*\text{C}} \\ V_{\text{s}^*\text{AsC}} & V_{\text{s}^*\text{Ap}_x\text{C}} & V_{\text{s}^*\text{Ap}_y\text{C}} & V_{\text{s}^*\text{Ap}_z\text{C}} & V_{\text{s}^*\text{As}^*\text{C}} \end{matrix} \right) \end{array}, \quad (31)$$

wobei die Matrixelemente i. Allg.  $\mathbf{R}$ -abhängig sind:

$$\frac{1}{4} V_{\nu A \nu' C} := \langle \mathbf{0}, A \nu \sigma | H | \mathbf{R}_{3,4}, C \nu' \sigma \rangle. \quad (32)$$

Der Faktor  $\frac{1}{4}$  in dieser Definition ist eine Konvention aufgrund der Anzahl nächster Nachbarn.

Analog würde man auch die Matrix  $[CA] := H_{C,A}^{\text{TB}}(\mathbf{R}_{1,2})$  erhalten, die die Übergänge  $\mathbf{R}_1$  und  $\mathbf{R}_2$  repräsentiert.

Die beiden AC-Submatrizen  $[AC3] \equiv [AC\swarrow]$  und  $[AC4] \equiv [AC\searrow]$  (bzw. CA-Submatrizen  $[CA1] \equiv [CA\rightrightarrows]$  und  $[CA2] \equiv [CA\rightleftarrows]$ ), die konkreten NN-Hopping-Übergängen zuzuordnen sind, unterscheiden sich von der allgemeinen Matrix  $[AC]$  (bzw.  $[CA]$ ) durch Vorzeichen vor einzelnen Matrixelementen, die aufgrund der Polarität der p-Orbitale in Verbindung mit der Orientierung der Atome zueinander entstehen.

Drei dieser Matrixelemente werden dabei als verschwindend angenommen [VHD83]:

$$V_{\text{s}\alpha\text{s}^*\alpha'} = V_{\text{s}^*\alpha\text{s}\alpha'} = V_{\text{s}^*\alpha\text{s}^*\alpha'} = 0. \quad (33)$$

Um die Zahl der unterschiedlichen Matrixelemente weiter zu reduzieren, lassen sich die in Kap. 2.3.1 angedeuteten Symmetrieverlegungen anstellen. Betrachten wir dazu als erstes die in der Zinkblende-Struktur möglichen Bindungen zwischen sC- und pA-Orbitalen – einige davon sind exemplarisch in Abb. 10 veranschaulicht.

Die s-Orbitale sind kugelsymmetrisch und damit in jeder Richtung gleich weit ausgedehnt, während die p-Orbitale zylindersymmetrisch bzgl. derjenigen kartesischen Achse sind, auf der sie liegen (vgl. Abb. 3 in Kap. 2.3.3). Da alle Bindungen zwischen NN-Atomen auf Raumdiagonalen liegen (und nicht etwa auf kartesischen Achsen), ist der Überlapp eines sC-Orbitals mit einer „Keule“ eines benachbarten pA-Orbitals betragsmäßig immer gleich groß, unabhängig von der Orientierung des p-Orbitals ( $x$ ,  $y$  oder  $z$ ) und des NN-Vektors  $((\pm 1, \pm 1, 1)$  oder  $(\pm 1, \mp 1, 1)$ ). Dies lässt sich anhand von Abb. 10 auch optisch bestätigen. Allerdings gilt diese Aussage nur innerhalb der gleichen Atomsorten – also nur, wenn z. B. das betrachtete s-Orbital *immer* am Kation liegt und das benachbarte p-Orbital *immer* am Anion, wie es auch in der Abbildung dargestellt ist. Handelte es sich dagegen um einen sA-pC-Übergang, so wäre der Überlapp

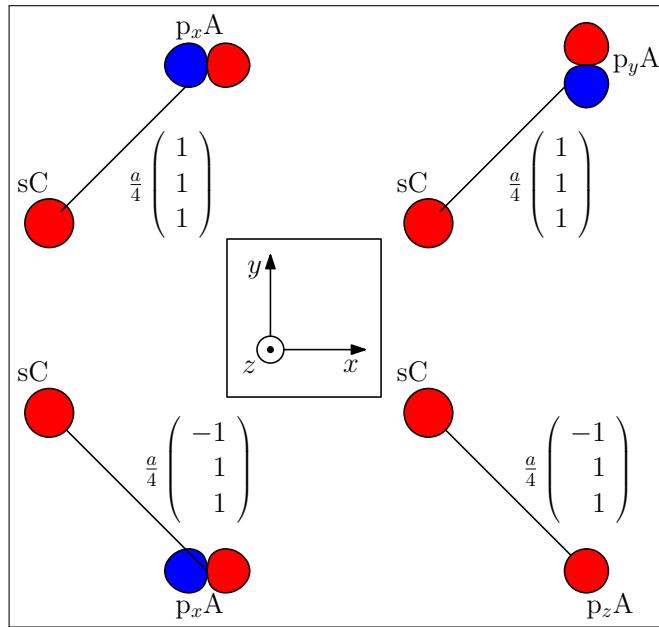


Abbildung 10: Einige Bindungen zwischen sC- und pA-Orbitalen im Zinkblende-Kristall (Draufsicht). Die Farben Rot und Blau repräsentieren die Vorzeichen der Wellenfunktionen.

nicht zwangsläufig betragsmäßig gleich, da die konkreten Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen nicht nur vom Orbital, sondern natürlich auch von der Atomsorte abhängen.

Die sA-pC-Übergänge unter sich sind dagegen wieder betragsmäßig gleich groß; zur Veranschaulichung können dazu in Abb. 10 die Anionen als Kationen angesehen werden und umgekehrt.

Für die ebenfalls kugelsymmetrischen  $s^*$ -Orbitale (vgl. Abb. 3 in Kap. 2.3.3) gelten bzgl. der Bindungen mit p-Orbitalen analoge Beziehungen.

Insgesamt erhalten wir also für alle möglichen Übergänge  $\mathbf{R}_{1\dots 4}$  (mit  $i \neq j \in \{x, y, z\}$ ):

$$|V_{sAp_iC}| = |V_{sAp_jC}| = |V_{p_iCsA}| = |V_{p_jCsA}| =: V_{sApC}, \quad (34)$$

$$|V_{p_iAsC}| = |V_{p_jAsC}| = |V_{sCp_iA}| = |V_{sCp_jA}| =: V_{pAsC}, \quad (35)$$

$$|V_{s^*Ap_iC}| = |V_{s^*Ap_jC}| = |V_{p_iCs^*A}| = |V_{p_jCs^*A}| =: V_{s^*ApC}, \quad (36)$$

$$|V_{p_iAs^*C}| = |V_{p_jAs^*C}| = |V_{s^*Cp_iA}| = |V_{s^*Cp_jA}| =: V_{pAs^*C}. \quad (37)$$

Ähnliche Betrachtungen lassen sich für die pA-pC- bzw. pC-pA-Bindungen anstellen, von denen einige in Abb. 11 skizziert sind.

Offenbar sind die Überlappintegrale aller p-p-Bindungen – mit der Ausnahme zweier gleicher p-Orbitale wie  $p_x \leftrightarrow p_x$  (erstes Beispiel in der Abbildung) – betragsmäßig gleich. Die  $p_i$ - $p_i$ -Überlapps untereinander sind ebenfalls gleich groß, unabhängig von der Orientierung der p-

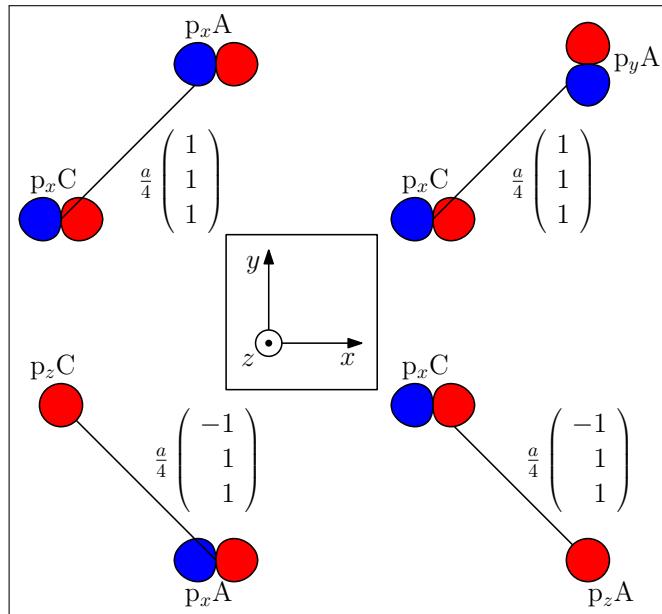


Abbildung 11: Einige Bindungen zwischen p-Orbitalen im Zinkblende-Kristall (Draufsicht). Die Farben Rot und Blau repräsentieren die Vorzeichen der Wellenfunktionen.

Orbitale ( $i \in \{x, y, z\}$ ). Diesmal spielen auch die Atomsorten A und C keine Rolle, da jede der Bindungen aus einem p-Orbital am Anion und einem am Kation besteht. Die p-p-Parameteranzahl verringert sich somit zu:

$$|V_{p_i \alpha p_i \alpha'}| =: V_{xx}, \quad (38)$$

$$|V_{p_i \alpha p_j \alpha'}| =: V_{xy} \quad (39)$$

für alle Kombinationen  $i \neq j \in \{x, y, z\}$  und  $\alpha \neq \alpha' \in \{\text{A,C}\}$ .

Die Unabhängigkeit von den Atomsorten gilt analog auch für s-s-Bindungen, weshalb die Atomindizes hier ebenfalls weggelassen werden können:

$$V_{s\alpha s\alpha'} =: V_{ss}. \quad (40)$$

Dieses Matrixelement ist als einziges *nicht* im Betrag definiert: Es trägt ein negatives Vorzeichen [VHD83], was einleuchtet, wenn man schließlich die Vorzeichen der Matrixelemente systematisch festlegt:

$$\begin{array}{c} + \\ \circlearrowleft \\ - \end{array} \leftrightarrow \begin{array}{c} - \\ \circlearrowright \\ + \end{array} \text{ oder } \begin{array}{c} - \\ \circlearrowleft \\ + \end{array} \leftrightarrow \begin{array}{c} + \\ \circlearrowright \\ - \end{array} \implies ,+ \quad (41)$$

$$\begin{array}{c} + \\ \circlearrowleft \\ + \end{array} \leftrightarrow \begin{array}{c} + \\ \circlearrowright \\ - \end{array} \text{ oder } \begin{array}{c} - \\ \circlearrowleft \\ - \end{array} \leftrightarrow \begin{array}{c} - \\ \circlearrowright \\ - \end{array} \implies ,- \quad (42)$$

Die  $\circlearrowleft$ -Symbole bezeichnen dabei entweder s(<sup>\*</sup>)-Orbitale oder die dem Partneratom zugewandten „Keulen“ von p-Orbitalen, wobei Vorzeichen bzw. Farbe wieder das Vorzeichen der

Orbital-Wellenfunktion repräsentieren. Obige Festlegung ist prinzipiell beliebig, muss jedoch zu dem jeweiligen Parametersatz aus der Literatur passen (und ist damit letztlich durch die Autoren vorgegeben). Wir sehen, dass eine s-s-Paarung immer zu einem negativen Vorzeichen führt, weshalb es sinnvoll erscheint, dieses einfach in der Definition des Matrixelements festzuhalten (Gl. 40).

Gemäß der Gleichungen 33–42 bleiben nur 7 unabhängige TB-hopping-Parameter übrig:

$$V_{ss}, V_{xx}, V_{xy}, V_{sApC}, V_{pAsC}, V_{s^*ApC}, V_{pAs^*C}, \quad (43)$$

die zusammen mit den On-site-Parametern (Gl. 30) in Tab. 5, Anhang B für die relevanten Materialien angegeben sind.

Für die allgemeine AC-Submatrix ergibt sich damit schließlich:

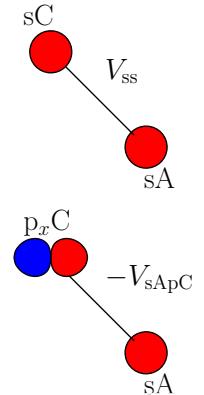
$$[AC] = \frac{1}{4} \begin{array}{c|ccccc} & \overset{C}{\overrightarrow{A}} & s & p_x & p_y & p_z & s^* \\ \hline s & V_{ss} & V_{sApC} & V_{sApC} & V_{sApC} & 0 & \\ p_x & -V_{pAsC} & V_{xx} & V_{xy} & V_{xy} & -V_{pAs^*C} & \\ p_y & -V_{pAsC} & V_{xy} & V_{xx} & V_{xy} & -V_{pAs^*C} & \\ p_z & -V_{pAsC} & V_{xy} & V_{xy} & V_{xx} & -V_{pAs^*C} & \\ s^* & 0 & V_{s^*ApC} & V_{s^*ApC} & V_{s^*ApC} & 0 & \end{array}. \quad (44)$$

Die negativen Vorzeichen bei den  $V_{pAs^{(*)}C}$  in Spalte 1 und 5 röhren daher, dass der Übergang hier von einem p-Orbital ausgeht und zu einem s-Orbital hinführt – im Gegensatz zu den  $V_{s^{(*)}ApC}$  in Zeile 1 und 5, welche Übergänge von s- zu p-Orbitalen repräsentieren. Die „Keule“ des p-Orbitals geht somit „von der anderen Seite“ ein, weshalb entsprechend der Gleichungen 41–42 das Vorzeichen angepasst werden musste.

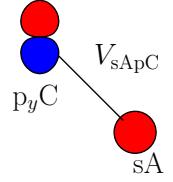
Ausgehend von Gl. 44 können wir uns nun der ersten der beiden konkreten AC-Submatrizen zuwenden –  $[AC\swarrow]$ , welche mit dem NN-Vektor  $\mathbf{R}_3 \equiv \mathbf{R}_{\swarrow}$  aus Gl. 25 korrespondiert – und die Vorzeichen ihrer Elemente einzeln bestimmen:

$\langle \mathbf{0}, As | H | \mathbf{R}_{\swarrow}, Cs \rangle \propto V_{ss}$  repräsentiert die Wechselwirkung zwischen zwei s-Orbitalen (s. Draufsicht rechts) und muss daher laut Gl. 42 negativ sein. Dieses Vorzeichen ist jedoch, wie oben erwähnt, schon in der Definition von  $V_{ss}$  berücksichtigt.

$\langle \mathbf{0}, As | H | \mathbf{R}_{\swarrow}, Cp_x \rangle \propto V_{sApC}$  stellt den Übergang zwischen sA- und  $p_xC$ -Orbital dar, wie rechts skizziert. Da das s-Orbital mit der positiven p-„Keule“ überlappt, muss das Vorzeichen hier entsprechend Gl. 42 negativ sein.



$\langle \mathbf{0}, \text{As} | H | \mathbf{R}_{\nwarrow}, \text{Cp}_y \rangle \propto V_{\text{sApC}}$  symbolisiert eine sA-p<sub>y</sub>C-Wechselwirkung (ebenfalls rechts dargestellt). Da in diesem Fall die negative p-„Keule“ zum s-Orbital zeigt, bleibt das Vorzeichen positiv (s. Gl. 41).



Auf diese Weise lässt sich jedes der Matrixelemente auf sein Vorzeichen überprüfen und man erhält insgesamt:

$$[AC^{\nwarrow}] = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} & \begin{matrix} \text{s} & \text{p}_x & \text{p}_y & \text{p}_z & \text{s}^* \end{matrix} \\ \begin{matrix} \text{s} \\ \text{p}_x \\ \text{p}_y \\ \text{p}_z \\ \text{s}^* \end{matrix} & \begin{pmatrix} V_{ss} & -V_{\text{sApC}} & V_{\text{sApC}} & V_{\text{sApC}} & 0 \\ V_{\text{pAsC}} & V_{xx} & -V_{xy} & -V_{xy} & V_{\text{pAs}^* \text{C}} \\ -V_{\text{pAsC}} & -V_{xy} & V_{xx} & V_{xy} & -V_{\text{pAs}^* \text{C}} \\ -V_{\text{pAsC}} & -V_{xy} & V_{xy} & V_{xx} & -V_{\text{pAs}^* \text{C}} \\ 0 & -V_{\text{s}^* \text{ApC}} & V_{\text{s}^* \text{ApC}} & V_{\text{s}^* \text{ApC}} & 0 \end{pmatrix} \end{pmatrix}. \quad (45)$$

Bei dieser elementweisen Vorzeichenbestimmung wurde die allgemeine Regel zu den negativen Vorzeichen bei p-s-Elementen, die unterhalb von Gl. 44 erläutert ist, bei jedem Orbitalpaar bereits individuell berücksichtigt und musste daher nicht nochmals angewandt werden.

### 3.2.1 Richtungscosinus, Verspannung und ZZN-Basis

Um diesen Prozess nicht für jede der 4 Submatrizen wiederholen zu müssen, führen wir im Folgenden das Konzept der Richtungscosinus ein, mit denen sich die Vorzeichen automatisch ergeben. Die Richtungscosinus  $c_i$  eines beliebigen Vektors  $\mathbf{r}$  sind definiert als die normierten Komponenten des Vektors:

$$c_i(\mathbf{r}) := \frac{\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{r}}{|\mathbf{r}|}, \quad \text{mit } i \in \{x, y, z\}, \quad (46)$$

wobei  $\mathbf{e}_i$  den Einheitsvektor in  $x$ -,  $y$ - bzw.  $z$ -Richtung bezeichnet.

Für die NN-Differenzvektoren (Gl. 25) lautet der Vektor aus Richtungscosinus folglich:

$$\mathbf{c}(\mathbf{R}_{1\dots 4}) \equiv \begin{pmatrix} c_x(\mathbf{R}_{1\dots 4}) \\ c_y(\mathbf{R}_{1\dots 4}) \\ c_z(\mathbf{R}_{1\dots 4}) \end{pmatrix} = \frac{4}{\sqrt{3}a} \mathbf{R}_{1\dots 4}. \quad (47)$$

Dieses Konzept ist besonders dann von Bedeutung, wenn man die Verspannung im Materialsystem berücksichtigen möchte, die dadurch entsteht, dass mehrere Stoffe mit unterschiedlichen Gitterkonstanten  $a$  legiert werden. Sie äußert sich dadurch, dass die tatsächlichen Differenzvektoren zwischen den Atomen in großen Bereichen nicht mehr den hier eingeführten idealen  $\mathbf{R}_{1\dots 4}$  entsprechen, sondern geringfügig andere Richtungen und Längen aufweisen. Damit wird auch klar, warum die Richtungscosinus normiert sein sollten. Obwohl in dieser Arbeit keine Ver-

spannung berücksichtigt wird, ist es dennoch von Vorteil, Richtungscosinus einzuführen (statt direkt die NN-Vektor-Komponenten zu verwenden): So bleiben die hier durchgeführten Rechnungen möglichst allgemeingültig und ggf. können mit nur geringem Mehraufwand genauere Berechnungen angeschlossen werden.

Bei einer von der Raumdiagonalen abweichenden Richtung der Bindungsvektoren wäre die oben diskutierte Betragsgleichheit der verschiedenen s-p- bzw. p-p-Hopping-Matrixelemente nicht mehr gegeben. Aus diesem Grund gehen wir nun im Rahmen der Zweizentren-Näherung von der kartesischen  $s-p_{x,y,z}$ -Basis zu der in Kap. 2.3.4 eingeführten  $\sigma$ - $\pi$ -Basis über, mit der sich die Überlapps in parallele und senkrechte Anteile bzgl. der Verbindungsachse zerlegen lassen (vgl. Abb. 4, S. 12). Mit Hilfe von Gl. 24 lassen sich die bisher eingeführten TB-Parameter in die entsprechenden  $\sigma$ - $\pi$ -Parameter umrechnen. Solche Relationen sind für s- bis d-Orbitale in [SK54, Tab. I] aufgelistet; die davon für uns relevanten, also alle s- und p-Kombinationen, werden in Anhang A.1 ausführlich hergeleitet und lauten:

$$V_{ss} \longrightarrow V_{ss}^\sigma, \quad (48)$$

$$V_{xx} \longrightarrow c_i^2 V_{pp}^\sigma + (1 - c_i^2) V_{pp}^\pi, \quad (49)$$

$$V_{xy} \longrightarrow c_i c_j V_{pp}^\sigma - c_i c_j V_{pp}^\pi, \quad (50)$$

$$V_{s^{(*)}ApC} \longrightarrow c_i V_{s^{(*)}ApC}^\sigma, \quad (51)$$

$$V_{pAs^{(*)}C} \longrightarrow c_i V_{pAs^{(*)}C}^\sigma. \quad (52)$$

Die Richtungscosinus beziehen sich in obigen Relationen natürlich immer auf den jeweiligen Verbindungsvektor:  $c_i \equiv c_i(\mathbf{R}_{1\dots 4})$ . Dabei müssen die  $i, j \in \{x, y, z\}$  so gewählt werden, wie es der Position des jeweiligen Matrixelements  $V_{xx}$ ,  $V_{xy}$  etc. in der Submatrix entspricht: Z. B. erfordert das Matrixelement  $\langle \mathbf{0}, Ap_z | H | \mathbf{R}_\nwarrow, Cp_y \rangle \propto V_{xy}$  die Indizes  $i = z, j = y$ .

In Abb. 12 sind die  $\sigma$ - $\pi$ -Parameter schematisch durch Orbitalüberlapps veranschaulicht.

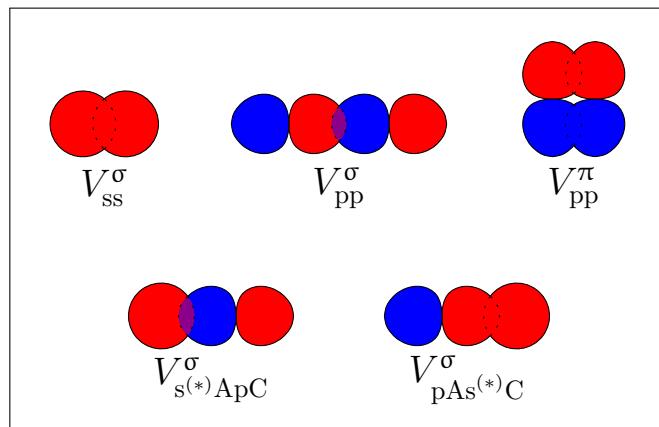


Abbildung 12: Veranschaulichung der  $\sigma$ - $\pi$ -Parameter durch Überlapps der s- und p-Orbitale (Perspektive jeweils senkrecht zur Bindungsachse).

Die entsprechenden Zahlenwerte dazu können mit Hilfe der in Anhang A.2 gegebenen Rücktransformationen aus den in Tab. 5, Anhang B aufgelisteten Parametern berechnet werden.

Wenden wir die Umrechnungen 48–52 nun auf die allgemeine AC-Submatrix (Gl. 44) an, so können wir die Submatrix für beide AC-Hopping-Übergänge ( $\mathbf{R}_\nwarrow$ ,  $\mathbf{R}_\swarrow$ ) ausdrücken als:

$$[\text{AC}^\nwarrow_\swarrow] = \frac{1}{4} \begin{array}{c|ccccc} & \text{s} & & \text{p}_x & & \\ \text{A} \downarrow \xrightarrow{\text{C}} & & & & & \\ \text{s} & V_{ss}^\sigma & & c_x V_{sApC}^\sigma & & \\ \text{p}_x & -c_x V_{pAsC}^\sigma & c_x^2 V_{pp}^\sigma + (1 - c_x^2) V_{pp}^\pi & & & \\ \text{p}_y & -c_y V_{pAsC}^\sigma & c_y c_x V_{pp}^\sigma - c_y c_x V_{pp}^\pi & \cdots & & \\ \text{p}_z & -c_z V_{pAsC}^\sigma & c_z c_x V_{pp}^\sigma - c_z c_x V_{pp}^\pi & & & \\ \text{s}^* & 0 & c_x V_{s^*ApC}^\sigma & & & \end{array} \quad (53)$$

$$\begin{array}{ccccc} & \text{p}_y & & \text{p}_z & \text{s}^* \\ & c_y V_{sApC}^\sigma & & c_z V_{sApC}^\sigma & 0 \\ & c_x c_y V_{pp}^\sigma - c_x c_y V_{pp}^\pi & & c_x c_z V_{pp}^\sigma - c_x c_z V_{pp}^\pi & -c_x V_{pAs^*C}^\sigma \\ \cdots & c_y^2 V_{pp}^\sigma + (1 - c_y^2) V_{pp}^\pi & & c_y c_z V_{pp}^\sigma - c_y c_z V_{pp}^\pi & -c_y V_{pAs^*C}^\sigma \\ & c_z c_y V_{pp}^\sigma - c_z c_y V_{pp}^\pi & & c_z^2 V_{pp}^\sigma + (1 - c_z^2) V_{pp}^\pi & -c_z V_{pAs^*C}^\sigma \\ & c_y V_{s^*ApC}^\sigma & & c_z V_{s^*ApC}^\sigma & 0 \end{array}$$

mit  $c_i \equiv c_i(\mathbf{R}_\nwarrow_\swarrow)$ .

Durch Einsetzen der entsprechenden Richtungscosinus sowie der Rücktransformationen in Anhang A.2 (Gln. 96–100) lässt sich leicht verifizieren, dass dies für den Vektor  $\mathbf{R}_\nwarrow$  der manuell aufgestellten Matrix  $[\text{AC}^\nwarrow]$  (Gl. 45) entspricht.

Nun schließlich können wir uns den CA-Submatrizen  $[\text{CA}^\nwarrow_\swarrow]$  zuwenden. Stellen wir dazu zunächst wieder die allgemeine Matrix  $[\text{CA}]$  auf (analog zu Gl. 31):

$$[\text{CA}] = \frac{1}{4} \begin{array}{c|ccccc} & \text{s} & \text{p}_x & \text{p}_y & \text{p}_z & \text{s}^* \\ \text{C} \downarrow \xrightarrow{\text{A}} & & & & & \\ \text{s} & V_{sCsA} & V_{sCp_xA} & V_{sCp_yA} & V_{sCp_zA} & V_{sCs^*A} \\ \text{p}_x & V_{p_xCsA} & V_{p_xCp_xA} & V_{p_xCp_yA} & V_{p_xCp_zA} & V_{p_xCs^*A} \\ \text{p}_y & V_{p_yCsA} & V_{p_yCp_xA} & V_{p_yCp_yA} & V_{p_yCp_zA} & V_{p_yCs^*A} \\ \text{p}_z & V_{p_zCsA} & V_{p_zCp_xA} & V_{p_zCp_yA} & V_{p_zCp_zA} & V_{p_zCs^*A} \\ \text{s}^* & V_{s^*CsA} & V_{s^*Cp_xA} & V_{s^*Cp_yA} & V_{s^*Cp_zA} & V_{s^*Cs^*A} \end{array}. \quad (54)$$

All diese CA-Matrixelemente lassen sich mit Hilfe der Gleichungen 33–40 auf die bereits definierten Parameter zurückführen, sodass wir analog zu Gl. 44 erhalten:

$$[CA] = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} & \overset{\text{A}}{\overset{\text{C}\downarrow}{\rightarrow}} & s & p_x & p_y & p_z & s^* \\ s & \begin{pmatrix} V_{ss} & V_{pAsC} & V_{pAsC} & V_{pAsC} & 0 \\ -V_{sApC} & V_{xx} & V_{xy} & V_{xy} & -V_{s^*ApC} \\ -V_{sApC} & V_{xy} & V_{xx} & V_{xy} & -V_{s^*ApC} \\ -V_{sApC} & V_{xy} & V_{xy} & V_{xx} & -V_{s^*ApC} \\ 0 & V_{pAs^*C} & V_{pAs^*C} & V_{pAs^*C} & 0 \end{pmatrix} \\ p_x \\ p_y \\ p_z \\ s^* \end{pmatrix}. \quad (55)$$

Die negativen Vorzeichen wurden hier genau wie bei Gl. 44 in den Spalten 1 und 5 gesetzt, da sich hier weiterhin die p-zu-s<sup>(\*)</sup>-Übergänge repräsentierenden Matrixelemente befinden – trotz der nun gegensätzlichen Bezeichnung der Parameter.

In der ZZN-Basis erhalten wir daraus gemäß der Gleichungen 48–52 für die beiden konkreten CA-Übergänge die folgende Submatrix (analog zu Gl. 53):

$$[CA_{\swarrow\searrow}] = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} & \overset{\text{A}}{\overset{\text{C}\downarrow}{\rightarrow}} & s & p_x \\ s & \begin{pmatrix} V_{ss}^\sigma & c_x V_{pAsC}^\sigma \\ -c_x V_{sApC}^\sigma & c_x^2 V_{pp}^\sigma + (1 - c_x^2) V_{pp}^\pi \\ -c_y V_{sApC}^\sigma & c_y c_x V_{pp}^\sigma - c_y c_x V_{pp}^\pi \\ -c_z V_{sApC}^\sigma & c_z c_x V_{pp}^\sigma - c_z c_x V_{pp}^\pi \\ 0 & c_x V_{pAs^*C}^\sigma \end{pmatrix} \\ p_x \\ p_y \\ p_z \\ s^* \\ p_y \\ p_z \\ s^* \\ \cdots \\ c_y V_{pAsC}^\sigma & c_z V_{pAsC}^\sigma & 0 \\ c_x c_y V_{pp}^\sigma - c_x c_y V_{pp}^\pi & c_x c_z V_{pp}^\sigma - c_x c_z V_{pp}^\pi & -c_x V_{s^*ApC}^\sigma \\ c_y^2 V_{pp}^\sigma + (1 - c_y^2) V_{pp}^\pi & c_y c_z V_{pp}^\sigma - c_y c_z V_{pp}^\pi & -c_y V_{s^*ApC}^\sigma \\ c_z c_y V_{pp}^\sigma - c_z c_y V_{pp}^\pi & c_z^2 V_{pp}^\sigma + (1 - c_z^2) V_{pp}^\pi & -c_z V_{s^*ApC}^\sigma \\ c_y V_{pAs^*C}^\sigma & c_z V_{pAs^*C}^\sigma & 0 \end{pmatrix} \quad (56)$$

mit  $c_i \equiv c_i(\mathbf{R}_{\swarrow\searrow})$ .

### 3.3 Spin-Bahn-Wechselwirkung

Für eine akkurate Beschreibung der Energiebänder muss Spin-Bahn-Wechselwirkung mit in Betracht gezogen werden. Sie bewirkt neben einer Aufhebung der zweifachen Entartung jedes Bandes an vielen Stellen des  $\mathbf{k}$ -Pfades auch leichte qualitative Veränderungen in den Bandverläufen. Am  $\Gamma$ -Punkt ist die wichtigste solcher Abweichungen eine Aufspaltung der drei höchstliegenden Valenzbänder derart, dass das dritthöchste Bänderpaar von den beiden höheren (welche weiterhin entartet sind) getrennt wird. Die Energiedifferenz dieser Aufspaltung wird hier als  $\Delta E_{SO}$  bezeichnet („SO“ für engl. *spin orbit coupling*).

In Abb. 13 sind für GaAs und InAs die Bandstrukturen mit Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgetragen und können mit den in Abb. 2, S. 7 gezeigten Bandstrukturen ohne Spin-Bahn-

Wechselwirkung verglichen werden. Die oben erwähnte Aufspaltung am  $\Gamma$ -Punkt sowie die Spin-Bahn-Aufspaltungen sind detaillierter in Abb. 14 erkennbar. Am  $\Gamma$ -Punkt selbst sind alle Bänderpaare Spin-entartet, jedoch spaltet das höchste Valenzband in unmittelbarer Nähe von  $\Gamma$  in die sog. *heavy-hole*- und *light-hole*-Bänder auf – benannt nach den effektiven Massen der entsprechenden Elektronenfehlstellen (Löcher).

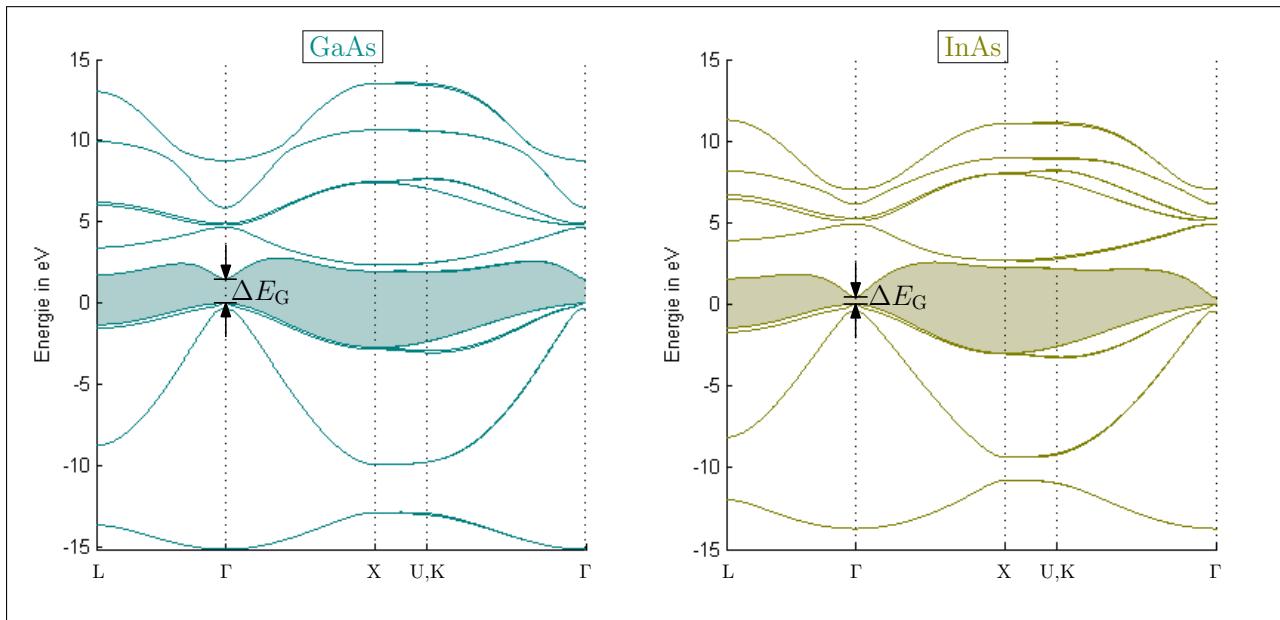


Abbildung 13: Tight-Binding-Bandstrukturen von GaAs und InAs in  $sp^3s^*$ -Basis mit Spin-Bahn-Wechselwirkung gemäß [Cha77] mit farbig hinterlegter Bandlücke.

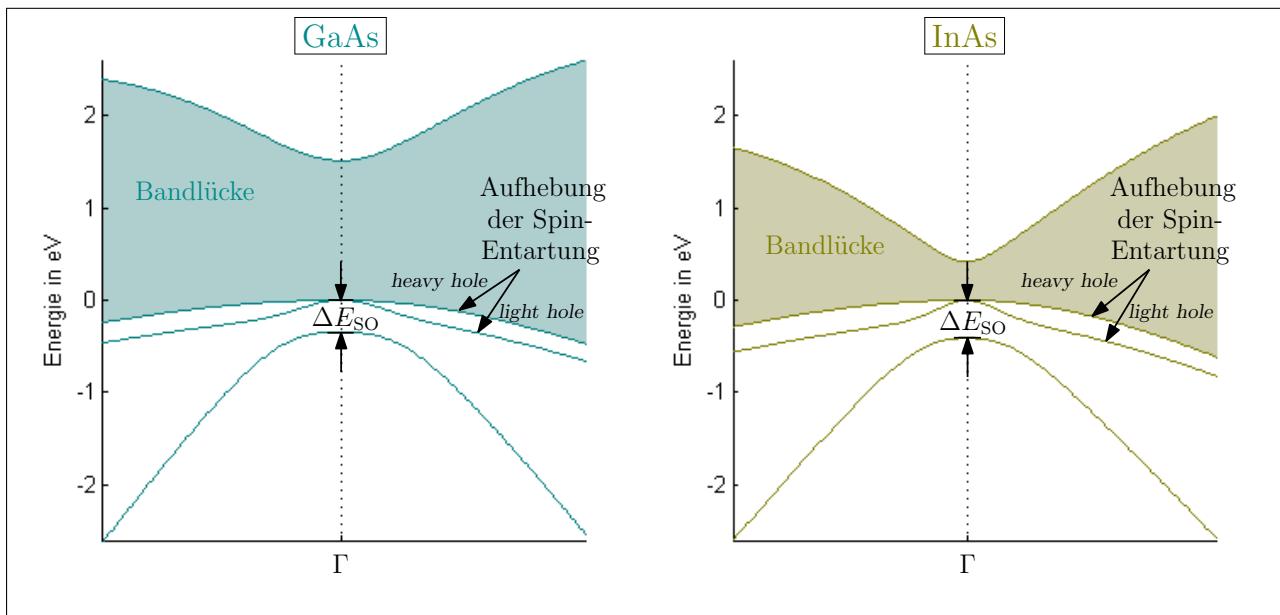


Abbildung 14: Ausschnitte der Tight-Binding-Bandstrukturen von GaAs und InAs in Abb. 13 um den  $\Gamma$ -Punkt herum mit markierten Aufspaltungen.

Die Integration der Spin-Bahn-Wechselwirkung in unser bisheriges Modell erfolgt nach der in [Cha77] vorgestellten Methode, welche den Vorteil hat, dass die Ausgangsbasisgröße nicht zunimmt. Unabhängig davon benötigen wir eine doppelt so große Basis, da die bisherigen Zustände dem Pauli-Prinzip entsprechend jeweils einmal mit „Spin up“ und einmal mit „Spin down“ ( $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$ ) besetzt werden können. Zum bisher betrachteten Hamilton-Operator kommt additiv eine Spin-Bahn-Komponente  $H_{SO}$  hinzu. Dabei ist es für die gewünschte Bänder-Aufspaltung ausreichend, einen atomaren Spin-Bahn-Operator anzunehmen, der lediglich p-Orbitale desselben Atoms untereinander koppelt – die einzigen nichtverschwindenden Matrixelemente sind daher [Sch07, Kap. 3.1.1]:

$$\langle \mathbf{0}, \alpha p_x \uparrow | H_{SO} | \mathbf{0}, \alpha p_z \downarrow \rangle = \lambda_\alpha, \quad (57)$$

$$\langle \mathbf{0}, \alpha p_x \downarrow | H_{SO} | \mathbf{0}, \alpha p_z \uparrow \rangle = -\lambda_\alpha, \quad (58)$$

$$\langle \mathbf{0}, \alpha p_x \uparrow | H_{SO} | \mathbf{0}, \alpha p_y \uparrow \rangle = -i\lambda_\alpha, \quad (59)$$

$$\langle \mathbf{0}, \alpha p_x \downarrow | H_{SO} | \mathbf{0}, \alpha p_y \downarrow \rangle = i\lambda_\alpha, \quad (60)$$

$$\langle \mathbf{0}, \alpha p_y \uparrow | H_{SO} | \mathbf{0}, \alpha p_z \downarrow \rangle = -i\lambda_\alpha, \quad (61)$$

$$\langle \mathbf{0}, \alpha p_y \downarrow | H_{SO} | \mathbf{0}, \alpha p_z \uparrow \rangle = -i\lambda_\alpha, \quad (62)$$

sowie die komplex Konjugierten davon. Der von der Atomsorte abhängige reelle Parameter  $\lambda_\alpha$  wird als zusätzlicher Fitparameter genutzt, um die Valenzband-Aufspaltung am  $\Gamma$ -Punkt korrekt zu reproduzieren. Er ist in Tab. 5 in Anhang B angegeben.

Für die On-site-Submatrizen der Tight-Binding-Matrix – wegen der doppelten Basisgröße nun  $10 \times 10$  groß – ergibt sich anstelle von Gl. 29 folglich:

$$[\alpha\alpha]^{SO} = \begin{pmatrix} & s^\uparrow & p_x \uparrow & p_y \uparrow & p_z \uparrow & s^* \uparrow & s^\downarrow & p_x \downarrow & p_y \downarrow & p_z \downarrow & s^* \downarrow \\ s^\uparrow & E_{s\alpha} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ p_x \uparrow & 0 & E_{p\alpha} & -i\lambda_\alpha & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \lambda_\alpha & 0 \\ p_y \uparrow & 0 & i\lambda_\alpha & E_{p\alpha} & 0 & 0 & 0 & 0 & -i\lambda_\alpha & 0 & 0 \\ p_z \uparrow & 0 & 0 & 0 & E_{p\alpha} & 0 & 0 & -\lambda_\alpha & i\lambda_\alpha & 0 & 0 \\ s^* \uparrow & 0 & 0 & 0 & 0 & E_{s^*\alpha} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ s^\downarrow & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_{s\alpha} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ p_x \downarrow & 0 & 0 & 0 & -\lambda_\alpha & 0 & 0 & E_{p\alpha} & i\lambda_\alpha & 0 & 0 \\ p_y \downarrow & 0 & 0 & 0 & -i\lambda_\alpha & 0 & 0 & -i\lambda_\alpha & E_{p\alpha} & 0 & 0 \\ p_z \downarrow & 0 & \lambda_\alpha & i\lambda_\alpha & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_{p\alpha} & 0 \\ s^* \downarrow & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_{s^*\alpha} \end{pmatrix}. \quad (63)$$

Die off-diagonalen Hopping-Submatrizen werden durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung nicht verändert, da diese, wie oben beschrieben, nur innerhalb eines Atoms angenommen wird und nicht interatomar. Es muss lediglich die Größe der Submatrizen angepasst werden:

$$\left[ \alpha \alpha' \right]^{SO} = \begin{pmatrix} & & & \uparrow & & \downarrow & \\ & & & \left[ \alpha \alpha' \right] & & 0 & \dots & 0 \\ & & & \vdots & \ddots & \vdots & & \\ & & & 0 & \dots & 0 & & \\ & & & 0 & \dots & 0 & & \\ & & & \vdots & \ddots & \vdots & & \\ & & & 0 & \dots & 0 & & \left[ \alpha \alpha' \right] \end{pmatrix}. \quad (64)$$

$\left[ \alpha \alpha' \right]$  ist hierbei die entsprechende  $(5 \times 5)$ -Submatrix ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung aus Gl. 53 bzw. 56.

### 3.4 Aufstellung der TB-Matrix

Nun schließlich kann die TB-Realraummatrix (Gl. 21) aus On-site- und Hopping-Submatrizen zusammengesetzt werden. Dazu wird jedes einzelne Kristallatom systematisch durchnummeriert und bekommt dann gemäß seines Typs  $\alpha \in \{A, C\}$  eine On-site-Submatrix  $[\alpha \alpha]^{(SO)}$  (Gl. 29 bzw. 63) sowie 4 Hopping-Submatrizen  $\left[ \alpha \alpha' \right]^{(SO)}$  (Gln. 53/56 bzw. 64) entsprechend seiner 4 Bindungen mit nächsten Nachbarn zugewiesen.

Für die Nummerierung muss natürlich zunächst klar sein, wie viele Atome simuliert werden müssen und an welchen Orten, d.h., die genaue Ausdehnung des Kristalls muss festgelegt sein. In dieser Arbeit werden ausschließlich Kristalle simuliert, die aus ganzen Einheitszellen zusammengesetzt sind und eine Quadergestalt besitzen. Diese ist bei den hier betrachteten kubischen Einheitszellen die einfachste geometrische Form, um periodische Randbedingungen in allen drei Raumrichtungen zu realisieren.

In Abb. 15 ist exemplarisch eine Superzelle der Größe  $2 \times 2 \times 1$  Einheitszellen abgebildet, anhand welcher das verwendete Nummerierungssystem der Atome deutlich wird: Es werden zunächst in der ersten  $y$ -Reihe der untersten  $z$ -Ebene alle Atome in  $x$ -Richtung durchgezählt, danach wird die  $y$ -Koordinate um 1 erhöht, usw., bis die  $z$ -Schicht abgeschlossen ist. Anschließend geht man zur zweiten  $z$ -Schicht über, usf.

Es ist in der Abbildung eine Superzelle dargestellt; laut der periodischen Randbedingungen wiederholt sich diese in  $\pm x$ -,  $\pm y$ - und  $\pm z$ -Richtung unendlich oft, sodass z.B. auf die hier oberste  $z$ -Schicht ( $z = 3 \frac{a}{4}$ ) wieder die unterste ( $z = 0$ ) folgt und die doppelt eingezeichneten Anionen 1, 2, 5, 17 usw., welche den in  $x$ - und  $y$ -Richtung nächsten Superzellen zuzuordnen sind, auf dem Rand der hier gezeigten Superzelle liegen (in der Abbildung durch grau eingefärbte Anionen gekennzeichnet).

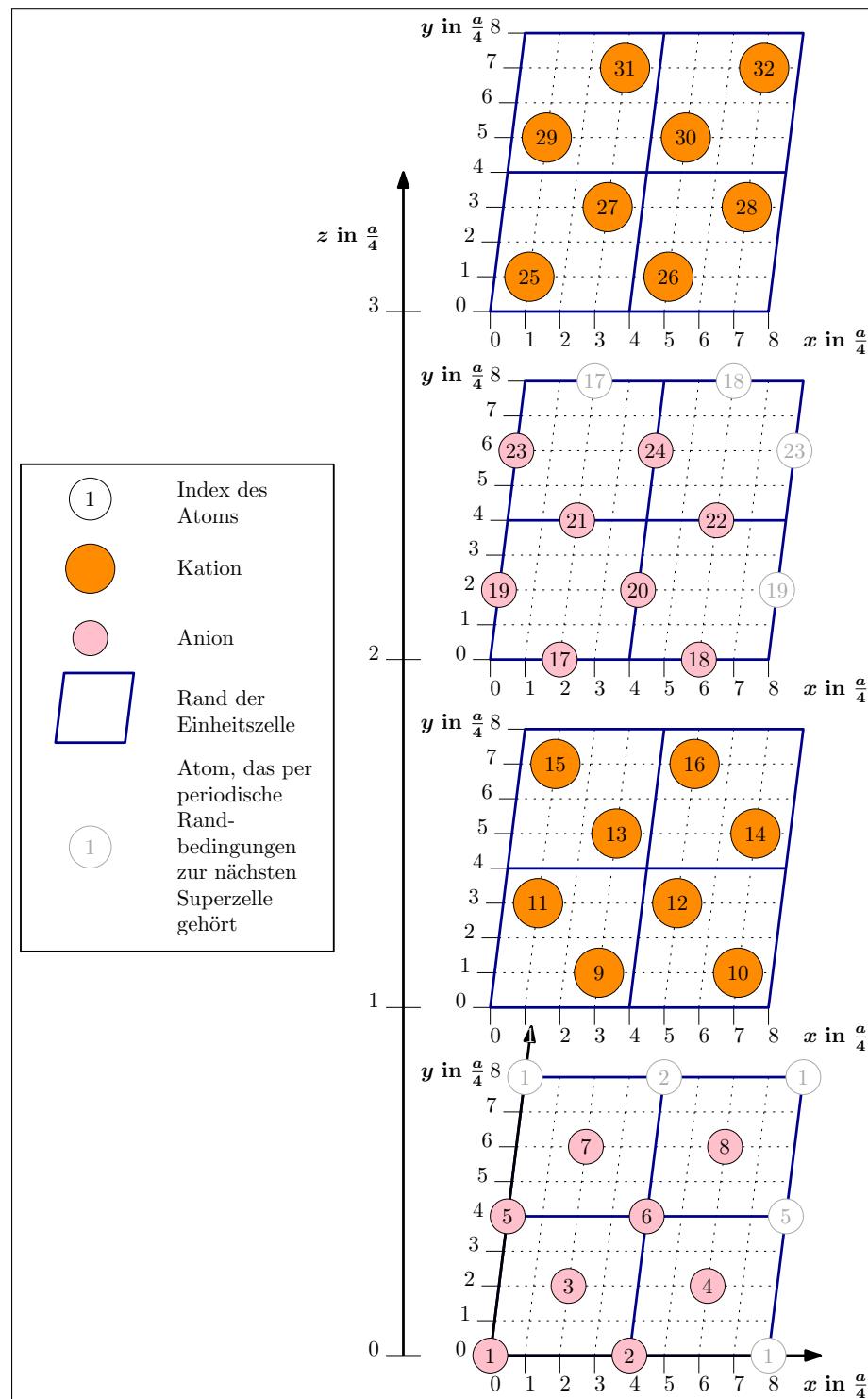


Abbildung 15: Supercelle bestehend aus 2/2/1 Einheitszellen in  $x$ -/ $y$ -/ $z$ -Richtung mit nummerierten Atomen.

Für dieses Beispiel einer Supercelle ergibt sich die folgende TB-Matrix, die aufgrund ihrer Größe hier nur angedeutet werden kann:

$$H^{\text{TB}} = \text{Index} \left( \begin{array}{ccccccccc} & 1 & 2 & \dots & 8 & & & & \\ & [AA] & [0] & \cdots & [0] & & & & \\ & [0] & [AA] & \cdots & [0] & [AC\searrow] & \cdots & [AC\swarrow] & [CA\searrow]^\dagger \\ & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & [0] & \cdots & [0] & [0] \\ & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \vdots \\ 8 & [0] & [0] & \cdots & [AA] & [0] & \cdots & [0] & [CA\swarrow]^\dagger \\ & [0] & [AC\searrow]^\dagger & \cdots & [0] & [CC] & \cdots & [0] & \cdots \\ & [AC\searrow]^\dagger & [0] & \cdots & [0] & [0] & \cdots & [0] & [0] \\ & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \vdots \\ & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \vdots \\ 9 & [AC\searrow]^\dagger & [0] & \cdots & [0] & [0] & \cdots & [0] & [0] \\ & [AC\searrow]^\dagger & [0] & \cdots & [0] & [0] & \cdots & [0] & [0] \\ & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \vdots \\ 10 & [AC\searrow]^\dagger & [0] & \cdots & [0] & [0] & \cdots & [0] & [0] \\ & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \vdots \\ 15 & [AC\searrow]^\dagger & [0] & \cdots & [0] & [0] & \cdots & [0] & [0] \\ 16 & [AC\searrow]^\dagger & [0] & \cdots & [AC\searrow]^\dagger & [0] & \cdots & [0] & [0] \\ & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \vdots \\ 25 & [CA\swarrow] & [0] & \cdots & [0] & [0] & \cdots & [0] & [0] \\ & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \vdots \\ 31 & [0] & [CA\nearrow] & \cdots & [0] & [0] & \cdots & [0] & [0] \\ 32 & [CA\nearrow] & [0] & \cdots & [CA\swarrow] & [0] & \cdots & [0] & [0] \end{array} \right) \quad (65)$$

Die Farben markieren dabei Anionen und Kationen sowie Wechselwirkungen innerhalb und zwischen diesen beiden Typen. „[0]“ steht für eine Submatrix mit derselben Größe wie die übrigen Submatrizen, jedoch ausschließlich Nullen als Einträgen.

Für jedes Atom (Index  $i$ ) enthält diese Matrix genau eine On-site-Submatrix  $[AA]$  bzw.  $[CC]$  (Gl. 29), die auf der Diagonalen  $(i, i)$  liegt. Außerdem gehören zu jedem Atom jeweils 4 Hopping-Submatrizen des Typs  $[\alpha\alpha']$  (Gl. 53 bzw. 56) pro Zeile und Spalte, die an den Plätzen  $(i, j)$  (bzw.  $(j, i)$ ) mit  $j \neq i$  liegen und die Wechselwirkung des  $i$ -ten mit dem  $j$ -ten Atom (bzw. umgekehrt) repräsentieren. Die meisten dieser Hopping-Submatrizen befinden sich in Gl. 65 in den Auslassungen; nur für Atom 1 sind exemplarisch alle Hopping-Submatrizen explizit in der Gleichung angegeben: Es hat Bindungen zu den Atomen 10, 15, 25 und 32, wobei jeweils zwei der Submatrizen durch hermitesch adjungierte Matrizen  $[\dots]^{\dagger}$  dargestellt sind. Dies hat den Grund, dass die NN-Vektoren in Gl. 25 so definiert wurden, dass nur Bindungen „nach oben“, d. h. in positiver  $z$ -Richtung betrachtet werden. Die übrigen Hopping-Übergänge („nach unten“) ergeben sich durch Adjungieren der entsprechenden Submatrizen, was einer Inversion der Betrachtungsrichtung gleichkommt: Die Bindung  $1 \rightarrow 25$  entspricht der umgekehrten Bindung  $25 \rightarrow 1$ . Dieser Zusammenhang lässt sich auch durch ein etwas technisches Vorgehen herleiten: Beim Aufstellen der Matrix trage man zuerst alle aus den Gleichungen 53 und 56 bekannten Submatrizen ein und lasse die Plätze für die umgekehrten Bindungen frei. Wegen der Hermitezität des Hamilton-Operators muss sich diese verbleibende Hälfte der Matrix nun durch Adjungieren der anderen ergeben (wobei die Diagonale davon unbeeinflusst bleibt).

Die SO-Indizes für die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung wurden in Gl. 65 aus Platzgründen weggelassen; die entsprechende TB-Matrix  $H_{SO}^{TB}$  kann natürlich auf völlig identische Weise aus den SO-Submatrizen  $[\alpha\alpha]^{SO}$  (Gl. 63) und  $[\alpha\alpha' \otimes \otimes]^{SO}$  (Gl. 64) zusammengesetzt werden.

Damit die TB-Matrix (Gl. 65) – mit oder ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung – ein wirkliches Material repräsentiert, müssen den einzelnen Anionen und Kationen noch tatsächliche Atomsorten zugeordnet werden. Wollte man bspw. einen GaAs-Volumenkristall simulieren, so müsste man in allen Submatrizen für die TB-Parameter (Gln. 30 und 43) die in Tab. 5, Anhang B unter „GaAs“ aufgelisteten Werte einsetzen.

### 3.5 Integration des Quantenpunkts

Um in eine TB-Matrix, die einen bestimmten Volumenkristall darstellt, einen Quantenpunkt eines anderen Materials zu integrieren, muss zunächst festgelegt werden, welche Form und Größe sowie Position in der Superzelle dieser haben soll, ob eine Benetzungsschicht (mit welcher Dicke) angenommen wird, etc. Der genaue Index  $i$  jedes einzelnen „fremden“ Atoms muss also bekannt sein, damit an den betreffenden Matrixplätzen  $(i, j)$  alle TB-Parameter, die bisher das Puffermaterial repräsentierten, durch Quantenpunktmaterial-Parameter ersetzt werden können.

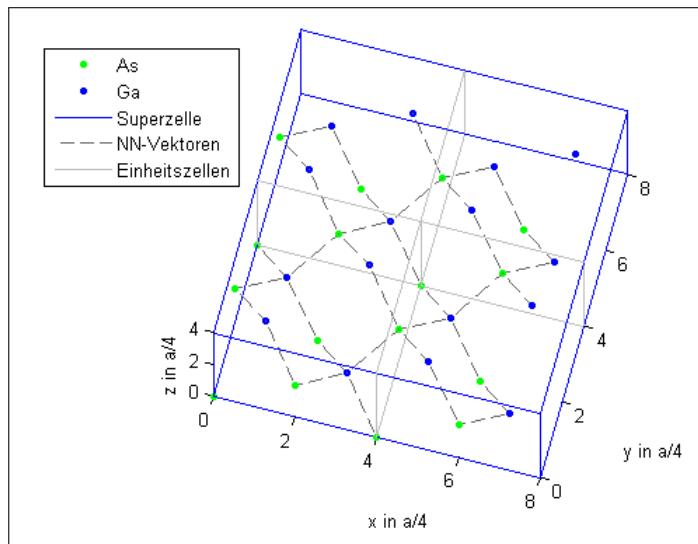


Abbildung 16: GaAs-Volumenkristall der Größe  $2 \times 2 \times 1$  Einheitszellen mit eingezeichneten NN-Bindungen.

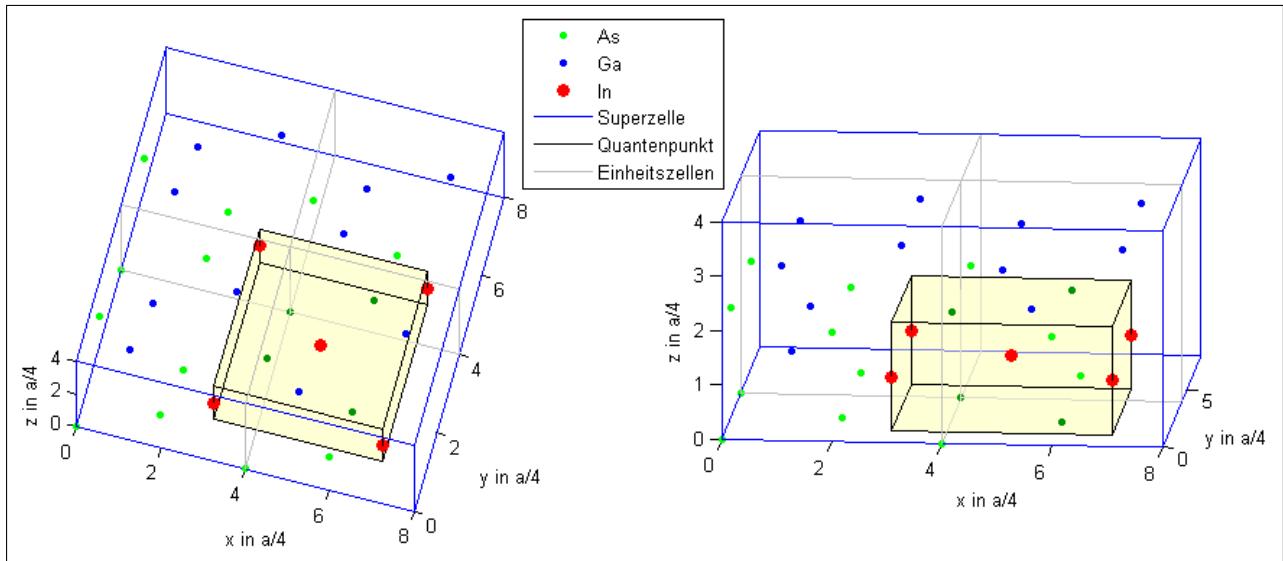
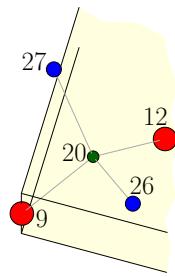


Abbildung 17: GaAs-Superzelle der Größe  $2 \times 2 \times 1$  Einheitszellen mit quaderförmigem InAs-Quantenpunkt der Größe  $1 \times 1 \times 0,5$  Einheitszellen.  
Links: Draufsicht, rechts: Seitenansicht.

As-Ionen des Quantenpunktbereichs sind dunkel eingefärbt.

Als einfaches Beispiel betrachten wir dazu die schon aus Abb. 15, S. 30, bzw. Gl. 65 bekannte Superzelle, die in Abb. 16 als GaAs-Volumenkristall realisiert ist und in Abb. 17 mit einem quaderförmigen Quantenpunkt aus reinem InAs versehen wurde, indem die Gallium-Ionen (blau), die sich innerhalb des gewählten Quaderbereichs befanden, durch Indium-Ionen (rot) ersetzt wurden. Die im Quader liegenden Arsenid-Ionen wurden in diesem Fall als gemeinsame Anionen beider Materialien beibehalten und lediglich zur besseren Erkennbarkeit in Abb. 17 dunkelgrün eingefärbt.

Um für diese neue Quantenpunkt-Superzelle die TB-Matrix (Gl. 65) aufzustellen, müssen in jeder Submatrix die Parameter entsprechend der beteiligten Materialien ausgewählt werden. Die Zuordnung eines Atoms zu einem Material ist jedoch nicht immer eindeutig: Es gibt mehrere As-Ionen, die als Nachbarn Ga- und In-Ionen besitzen (z. B. Atom 20, s. Skizze), womit weder die GaAs- noch die InAs-TB-Parameter geeignet erscheinen.



Zur Lösung dieses Problems sind im Wesentlichen zwei Vorgehensweisen naheliegend:

**Hopping-Mittelung** Die erste besteht darin, die Grenzen zwischen Puffermaterial und Quantenpunkt bzw. Benetzungsschicht gleichzeitig als Materialgrenzen anzusehen und die Atome eindeutig den entsprechenden Stoffen – hier also GaAs oder InAs – zuzuordnen. As-Ion 20 wäre in diesem Fall also ein „InAs“-Atom und besäße am Platz (20, 20) in Gl. 65 das On-site-Element  $[AA]_{\text{InAs}}^{(\text{SO})}$ . Damit ergibt sich allerdings die Frage, wie Bindungen über die Materialgrenzen hinweg zu behandeln sind – z. B. die AC-Bindung 20 → 27. Gemäß der Zweizentren-Näherung spielen nur die beiden beteiligten Atome eine Rolle für den Charakter der Bindung, und da diese zwischen einem „InAs“- und einem „GaAs“-Atom besteht, werden die TB-Parameter beider Stoffe konsequenterweise gemittelt, sodass die resultierende Hopping-Matrix am Platz (20, 27) lautet:  $\frac{1}{2} \left( [AC\searrow]_{\text{GaAs}}^{(\text{SO})} + [AC\searrow]_{\text{InAs}}^{(\text{SO})} \right)$ . Dasselbe gilt natürlich für CA-Bindungen.

Möchte man den Quantenpunkt (im obigen Beispiel reines InAs) realitätsgetreuer mit hineindiffundierten Ionen des Puffermaterials simulieren (vgl. Kap. 2.5), so wird nur ein bestimmter Prozentsatz der Ionen im Quader durch Quantenpunktmaterial-Ionen ersetzt, wobei gleich viele (zufällig gewählte) Anionen und Kationen ausgetauscht werden. Die ersetzen Ionen gehören dann im Rahmen der Hopping-Mittelung eindeutig zum Quantenpunktmaterial, sodass Bindungen zu nicht ersetzen Ionen immer gemittelt werden.

Die Hopping-Mittelung ist damit in der Umsetzung sehr einfach – die Materialzugehörigkeit (GaAs/InAs) jedes Ions steht mit dem Aufbau der Superzelle sofort fest. Physikalisch ist jedoch nicht einzusehen, warum z. B. ein bestimmtes As-Ion einen eindeutigen „InAs“-Charakter haben soll, obwohl sich vielleicht kein einziges In-Ion in seiner näheren Umgebung befindet.

**On-site-Mittelung** Ein atomistischeres (und physikalisch besser einsehbares) Vorgehen besteht daher darin, das Material eines Atoms anhand der nächsten Nachbarn festzulegen. Für unser Beispiel-As-Ion 20 folgt wegen der je zwei Ga- und In-Nachbarn eine Mittelung der On-site-Parameter von GaAs und InAs zu gleichen Teilen. Allgemein wird zum Anion  $i$  des Elements X mit 4 Nachbar-Ionen der Elemente Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, Y<sub>3</sub> und Y<sub>4</sub> die On-site-Submatrix  $\frac{1}{4} \left( [AA]_{XY1}^{(\text{SO})} + [AA]_{XY2}^{(\text{SO})} + [AA]_{XY3}^{(\text{SO})} + [AA]_{XY4}^{(\text{SO})} \right)$  am Platz ( $i, i$ ) in Gl. 65 konstruiert. Analog würde man auch die CC-on-site-Elemente mitteln. In unserem Fall sind jedoch alle Kationen (Ga/In) ausschließlich von As-Ionen umgeben und damit reinem GaAs bzw. InAs zugeordnet. Für die AC- und CA-Bindungen spielen entsprechend der Zweizentren-Näherung nur die beiden Bindungspartner (also Ga/In und As) eine Rolle, sodass in den entsprechenden Hopping-

Submatrizen ebenfalls unmittelbare GaAs- oder InAs-Parameter zu wählen sind – im Falle des Übergangs 20 → 27 lautet die Submatrix folglich  $[AC\backslash]_{\text{GaAs}}^{(\text{SO})}$ .

Diese Vorgehensweise folgt dem atomistischen Charakter der Tight-Binding-Methode und bleibt gerade bei der Simulation legierter Nanostrukturen nahe an den physikalischen Vorgängen: Umgebende Ga-Ionen diffundieren in den Bereich der Nanostruktur und bilden mit den allgegenwärtigen As-Ionen und den dortigen In-Ionen ein tertiäres Kompositum. Die As-Ionen sind folglich nicht mehr eindeutig dem einen oder anderen Material zuzuordnen, sondern besitzen unterschiedlich abgestufte Mischcharaktere. Die On-site-Mittelung sollte demnach bessere Ergebnisse liefern als die Hopping-Mittelung, ist dafür aber aufwendiger, da jedes As-Ion auf das Verhältnis seiner In- und Ga-Nachbarn geprüft werden muss.

In dieser Arbeit werden wir beide der obigen Mittelungen testen und die Ergebnisse in Kap. 4.2 für das jeweilige Materialsystem miteinander vergleichen.

### 3.5.1 Valenzband-Offset

Zunächst ist jedoch ein letzter Aspekt zu beachten, der die Kombination verschiedener Materialien betrifft: Wie bereits erwähnt, sind die TB-Parameter eines Materials i. d. R. so gewählt, dass das Maximum des Valenzbandes gerade bei  $E = 0 \text{ eV}$  liegt. Die tatsächlichen, absoluten Energiewerte sind jedoch dazu verschoben. Wenn also die Parameter zweier Materialien in einer TB-Matrix kombiniert werden, so müssen deren Energieskalen zueinander in das richtige Verhältnis gebracht werden. Zu diesem Zweck wird ein Energieversatz-Parameter, der sog. Valenzband-Offset  $\Delta E_V$ , eingeführt, der die Valenzbandmaxima beider Materialien gegeneinander verschiebt (s. Abb. 18).

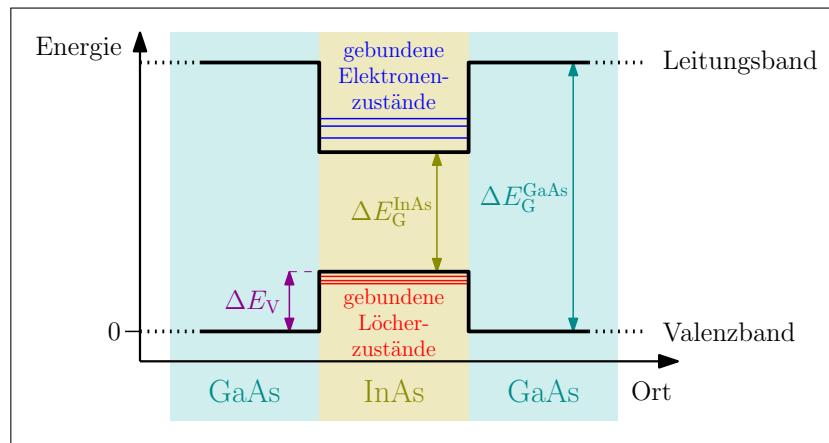


Abbildung 18: Schematische Verläufe von Valenz- und Leitungsband am  $\Gamma$ -Punkt bei einer in GaAs eingebetteten InAs-Nanostruktur mit Valenzbandversatz  $\Delta E_V$ .

Wie in der Abbildung erkennbar, führt erst dieser Versatz zu den Einschlusspotentialen, die Elektronen und Löcher binden und Quantenpunkten ihre besonderen Eigenschaften als „künstliche Atome“ verleihen.

Der Valenzband-Offset wird wie folgt in unser bisheriges Modell, d. h. in die TB-Matrix (Gl. 65), eingebunden: Da es sich hier um eine bloße Energieverschiebung handelt, wird der Parameter lediglich zu den On-site-Elementen des Quantenpunktmaterials addiert. In unserem Beispiel werden also alle On-site-Parameter, die das Material InAs repräsentieren, additiv mit dem Versatz  $\Delta E_V$  versehen, bevor sie in die Matrix aus Gl. 65 eingetragen werden (s. Tab. 5, Anhang B). Damit verschiebt sich die gesamte Energieskala des Quantenpunkt- und Benetzungsschicht-Bereichs um diesen Betrag – so, wie es in Abb. 18 angedeutet ist.

Für den Wert des Valenzband-Offsets gibt es in der Literatur sehr unterschiedliche Angaben, die für das System GaAs/InAs von einigen zehn bis hin zu mehreren hundert meV reichen (z. B. [WZ98, Pry98] und [CC87, Kap. VI.B.3]). Der Parameter kann bspw. mit *ab-initio*- oder störungstheoretischen Methoden berechnet werden (s. [VM01] für einen Überblick an Methoden und erhaltenen Parametern). Der genaue Wert scheint dabei laut [Gol14, Kap. 2.8] keine besonders große Rolle für die Ergebnisse (Wellenfunktionen o. Ä.) zu spielen, solange er bewirkt, dass genügend Elektronen- und Löcherzustände im Einschlusspotential gebunden sind. Es wird daher für die zu berechnenden InGaAs-Systeme der in [Gol14] erprobte Wert aus [WZ98] verwendet, welcher sich zusammen mit den übrigen Parametern in Tab. 5, Anhang B findet.

### 3.6 Umsetzung mit MATLAB

Nachdem wir nun also auch die Integration der Nanostruktur in die TB-Matrix (Gl. 65) sowie die Wahl der Parameter theoretisch abgehandelt haben, kommen wir abschließend zu einer kurzen Beschreibung der praktischen Umsetzung des Problems mit dem Programm MATLAB, da die vollständigen Programmcodes bei weitem zu lang für den Anhang wären.

Zunächst werden die grundlegenden Parameter festgelegt, z.B. Größe der Superzelle, Vorhandensein und ggf. Dicke der Benetzungsschicht, Vorhandensein und ggf. Form und Größe des Quantenpunkts, Hopping- oder On-site-Mittelung, Größe des Valenzbandversatzes, Be trachtung oder Vernachlässigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung, Diagonalisierungsoptionen, In-Konzentration in der Nanostruktur, diverse Plot- und Darstellungsoptionen, usw.

Als erster Programmschritt werden nun je nach Größe der Superzelle die Positionen aller Atome laut dem in Abb. 15, S. 30 gezeigten System generiert, wobei als Superzellengröße nur ganzzahlige Vielfache der kubischen Einheitszellen möglich sind. Jeder Ort  $(x, y, z)$  eines Atoms wird dem zugehörigen Atomindex  $i$  zugeordnet. Außerdem erzeugt das Programm eine Liste, die zu jedem Index die Identifikation „Anion“ bzw. „Kation“ enthält.

Mit Hilfe der Positionen werden nun zu jedem Atom  $i$  dessen 4 nächste Nachbarn gesucht und deren Indizes abgespeichert. Diese Nachbarsuche muss die periodischen Randbedingungen der Superzelle berücksichtigen, sodass auch Atompaare in äußeren, jeweils gegenüberliegenden Schichten korrekt als nächste Nachbarn identifiziert werden (in Abb. 15 bspw. 1–10, 2–16, 32–8

usw.). Die Differenzvektoren zwischen diesen gefundenen Nachbarn werden ebenfalls abgespeichert, zusammen mit den Indizes der NN-Paare.

Als nächstes wird die gewünschte Nanostruktur (Quantenpunkt und/oder Benetzungsschicht) integriert, d. h., diejenigen Atome, die innerhalb der gewählten Grenzen liegen, werden gesondert gelistet. Den Anionen und Kationen der Nanostruktur werden außerdem die konkreten Atomsorten des Quantenpunkts bzw. der Benetzungsschicht zugewiesen (In/As), den übrigen die des Puffermaterials (Ga/As). Bei der Kennzeichnung der Atomindizes wird zwischen der Hopping- und der On-site-Mittelung unterschieden: Im ersten Fall werden ausschließlich die Atome innerhalb der gewählten Grenzen gelistet; für die On-site-Mittelung dagegen werden alle Nachbarn dieser Atome ebenfalls gekennzeichnet, da die Atomsorten dieser Nachbarn später für die Mittelung von Wichtigkeit sind.

Nachdem nun also die konkrete Sorte sowie die Zugehörigkeit zu Nanostruktur oder Puffer jedes Atoms bekannt ist, kann wahlweise die gesamte Superzelle oder lediglich der Bereich der Nanostruktur atomweise geplottet werden, wobei verschiedene Optionen möglich sind: So können etwa die Grenzen der Nanostruktur eingezeichnet werden (Abb. 9, S. 16; Abb. 17, S. 33), die Bindungen zwischen nächsten Nachbarn (Abb. 16, S. 33) oder die Einheitszellen des kubischen Gitters (Abbn. 16/17, S. 33).

Schließlich wird die Tight-Binding-Hamilton-Matrix  $H_{(SO)}^{\text{TB}}$  gemäß Gl. 65 aufgestellt – je nach Vorgabe mit oder ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung. Dazu werden zunächst alle benötigten Materialparameter (Gln. 30, 43) definiert und daraus die verschiedenen Submatrizen (Gln. 29 bzw. 63; Gln. 53/56 bzw. 64) zusammengesetzt. Nacheinander können nun On-site- und Hopping-Anteil der TB-Matrix erstellt werden, wobei je nach der gewählten Mittelungsmethode (s. Kap. 3.5) entweder die On-site- oder die Hopping-Submatrizen an den Materialübergängen gemittelt werden müssen. Für die Erzeugung des Hopping-Anteils wird dabei wie in Kap. 3.4 beschrieben vorgegangen: Zuerst werden alle Submatrizen der 4 bekannten Hopping-Übergänge  $\left[ \alpha\alpha' \begin{smallmatrix} \nearrow \\ \searrow \end{smallmatrix} \right]^{(SO)}$  (ggf. gemittelt) an die richtigen Positionen  $(i, j)$  einer temporären Matrix eingetragen, welche dann komplex konjugiert wird, um die andere Hälfte der Hopping-Submatrizen zu erhalten. Nun können beide Hälften zur Hopping-Matrix kombiniert und zusammen mit dem diagonalen On-site-Anteil zur TB-Matrix zusammengesetzt werden. Aus Performance-Gründen empfiehlt es sich, alle benötigten Matrizen im MATLAB-Format `sparse` zu erstellen, da sonst für die vielen Null-Einträge unnötiger Speicherplatz allokiert werden müsste.

Die fertige TB-Matrix kann nun diagonalisiert werden: Für kleinere Matrizen (insb. zu Testzwecken) eignet sich der MATLAB-Befehl `eigs`, der für `sparse`-Matrizen optimiert ist und deren Eigenwerte um einen vorgegebenen Wert herum findet sowie die zugehörigen Eigenvektoren ausgibt. Bei realistischeren Superzellengrößen muss jedoch auf parallele Diagonalisierung zurückgegriffen werden. Dafür wird das Programm Paket SLEPc (**S**calable **L**ibrary for **E**igenvalue **P**roblem **C**omputations) benutzt, ein Modul des vielseitigen Toolkits PETSc

(*Portable, Extensible Toolkit for Scientific Computation*). Es übernimmt die parallele (und damit weitaus schnellere) Diagonalisierung der TB-Matrix, wobei die Eigenwerte auch hier um eingegebene Energiewerte herum gesucht werden.

Alle gefundenen Eigenwerte und -vektoren werden abgespeichert. Um aus den Eigenvektoren die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für Elektronen bzw. Löcher zu berechnen sowie grafisch zu veranschaulichen, wird wie folgt vorgegangen:

### 3.6.1 Berechnung und Visualisierung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit wird natürlich die Wellenfunktion (Gl. 8) benötigt:

$$\begin{aligned} |\mathbf{k}, \lambda\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l,\alpha\nu\sigma} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l} u_{\alpha\nu\sigma}^\lambda(\mathbf{k}) |\mathbf{R}_l, \alpha\nu\sigma\rangle \\ &= \sum_{l,\alpha\nu\sigma} c_{l,\alpha\nu\sigma}^{\mathbf{k},\lambda} |\mathbf{R}_l, \alpha\nu\sigma\rangle, \end{aligned} \quad (66)$$

wobei alle Vorfaktoren und Koeffizienten der Atomorbitale hier zu dem gesammelten Koeffizienten  $c_{l,\alpha\nu\sigma}^{\mathbf{k},\lambda}$  zusammengefasst wurden.

Da wir, wie schon erwähnt, nur Lösungen am  $\Gamma$ -Punkt, also  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ , erhalten, folgt:

$$|\mathbf{0}, \lambda\rangle = \sum_{l,\alpha\nu\sigma} c_{l,\alpha\nu\sigma}^\lambda |\mathbf{R}_l, \alpha\nu\sigma\rangle. \quad (67)$$

Natürlich ist die direkte  $l$ -Abhängigkeit der  $c_{l,\alpha\nu\sigma}^\lambda$  nun nicht mehr gegeben, aber da wir solche Koeffizienten für jeden Gitterplatz  $l$  erhalten, wurde dieser Index dennoch beibehalten. Der  $\lambda$ -te Koeffizient  $c_{l,\alpha\nu\sigma}^\lambda$  entspricht nämlich den  $n$  Einträgen des Eigenvektors zum Eigenwert  $\lambda$ : Die zu diagonalisierende TB-Matrix (Gl. 65) hat die Größe  $n \times n$  mit  $n = 5N$  bzw.  $n = 10N$  – je nach verwendetem Basissatz ( $\{s, p_x, p_y, p_z, s^*\}$  bzw.  $\{s\uparrow, p_x\uparrow, p_y\uparrow, p_z\uparrow, s^*\uparrow, s\downarrow, p_x\downarrow, p_y\downarrow, p_z\downarrow, s^*\downarrow\}$ ;  $N$  ist nach wie vor die Anzahl der Atome in der Superzelle). Daher hat auch jeder Eigenvektor  $\mathbf{c}^{(\lambda)}$  die Länge  $5N$  bzw.  $10N$ , denn für jeden Gitterplatz  $l$  (mit der entsprechenden Atomsorte  $\alpha$ ) gibt es jeweils einen Eintrag pro Basisorbital  $\nu\sigma$ .

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ladungsträger ergibt sich also folgendermaßen aus der Wellenfunktion  $|\mathbf{0}, \lambda\rangle \equiv |\lambda\rangle$ :

$$\begin{aligned} |\phi_\lambda|^2 &= \sum_{l',\alpha'\nu'\sigma'} \sum_{l,\alpha\nu\sigma} c_{l',\alpha',\nu',\sigma'}^\lambda {}^* c_{l,\alpha\nu\sigma}^\lambda \langle \mathbf{R}_{l'}, \alpha'\nu'\sigma' | \mathbf{R}_l, \alpha\nu\sigma \rangle \\ &= \sum_{l,\alpha\nu\sigma} |c_{l,\alpha\nu\sigma}^\lambda|^2, \end{aligned} \quad (68)$$

wobei in der zweiten Zeile die Orthonormalität der (quasi-)atomaren Orbitale ausgenutzt wurde:  $\langle \mathbf{R}_{l'}, \alpha'\nu'\sigma' | \mathbf{R}_l, \alpha\nu\sigma \rangle = \delta_{l'l} \delta_{\alpha'\alpha} \delta_{\nu'\nu} \delta_{\sigma'\sigma}$ .

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $|\phi_\lambda|^2$  in obiger Form ist zunächst die Wahrscheinlichkeit eines Ladungsträgers, sich *irgendwo* in der Superzelle aufzuhalten, da die  $l$ -Summe über *alle* Gitterplätze läuft. Sie ist nicht von Interesse, da sie natürlich 1 ergeben muss. Um ortsabhängige Wahrscheinlichkeiten zu erhalten, müssen statt der gesamten Summe über  $l$  einzelne Gitterplätze betrachtet und dort jeweils die Werte für die verschiedenen Basisorbitale  $\nu\sigma$  aufsummiert werden, also:

$$|\phi_\lambda(\mathbf{r} = \mathbf{R}_l)|^2 = \sum_{\nu\sigma} |c_{l,\alpha\nu\sigma}^\lambda|^2. \quad (69)$$

Dieser Ausdruck gibt nun also die Wahrscheinlichkeit dafür an, dass ein Elektron bzw. Loch sich an einem bestimmten Gitterplatz  $\mathbf{R}_l$  aufhält. Sie kann natürlich nicht kontinuierlich für alle  $\mathbf{r}$  in der Zelle berechnet werden, sondern nur mit der Auflösung einzelner Atome  $\mathbf{r} \in \mathbf{R}_l$ .

Es gibt mehrere Möglichkeiten, diese Aufenthaltswahrscheinlichkeit zu visualisieren. In dieser Arbeit werden zweidimensionale Plots verwendet, in denen die Wahrscheinlichkeiten in einer der Raumrichtungen lagenweise aufsummiert worden sind. Das bedeutet z. B. für die  $z$ -Richtung, dass die Werte aller Atome mit gleichen Koordinaten  $(x, y)$  jeweils addiert werden – für einen bestimmten  $(x, y)$ -Punkt also das  $i$ -te Atom jeder 4. Schicht – und die erhaltenen Summen als farbcodierte Punkte in einen  $x$ - $y$ -Plot eingetragen werden. Ein so entstandener Plot entspricht einer Draufsicht auf die Superzelle, in dem Unterschiede der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten in der Horizontalen (sog. *in-plane*-Anteile) gut erkannt werden können, aber keine Aussagen über die vertikale Wahrscheinlichkeitsverteilung möglich sind. Aus diesem Grund benötigen wir immer je zwei Plots: einen  $x$ - $y$ - sowie einen  $x$ - $z$ -*in-plane*-Plot – da die hier behandelten Nanostrukturen in  $x$ - $z$ - und in  $y$ - $z$ -Richtung jeweils identisch sind (bis auf statistische Abweichungen bei nicht-reinen Nanostrukturen), reichen diese beiden Ansichten aus, um die volle Wahrscheinlichkeitsverteilung zu veranschaulichen.

**Glättung räumlicher Oszillationen** In einem Volumenkristall treten Bereiche hoher und niedriger Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ladungsträger auf, was leicht einzusehen ist: Die unterschiedliche Ladung von Anionen und Kationen führt zu einer verstärkten Abstoßung bzw. Anziehung der Ladungsträger, sodass Elektronen und Löcher jeweils bevorzugt bei einer der beiden Ionsorten weilen. Dies ist in Abb. 20 bei einer kleinen GaAs-Superzelle (vgl. Abb. 19) exemplarisch anhand des ersten Elektron-Zustands dargestellt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist maximal (hellgelb) bei den positiv geladenen Kationen und minimal (dunkelblau) bei den negativen Anionen. Bei Loch-Zuständen würde man entsprechend ein umgekehrtes Bild erhalten.

Das Einbinden einer Nanostruktur in die Superzelle bewirkt weitere Oszillationen der Aufenthaltswahrscheinlichkeit: Es treten nun auch zwischen Anionen bzw. Kationen verschiedener Schichten Oszillationen auf, was anhand der nun folgenden Abbildungen veranschaulicht wird.

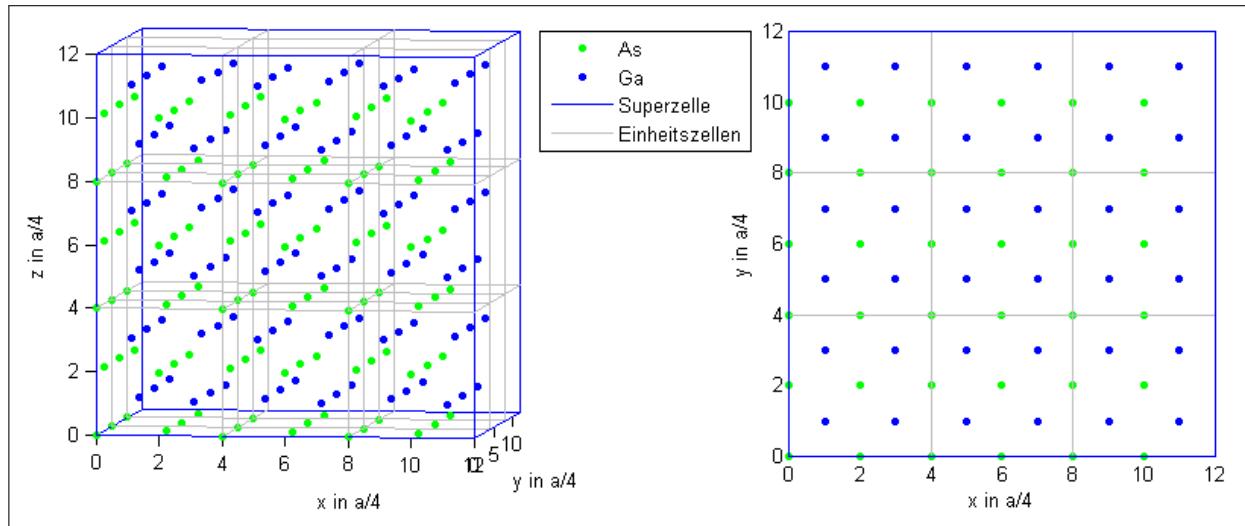


Abbildung 19: Exemplarische GaAs-Superzelle der Größe  $3 \times 3 \times 3$  Einheitszellen.  
Links: perspektivische Ansicht, rechts: Draufsicht.

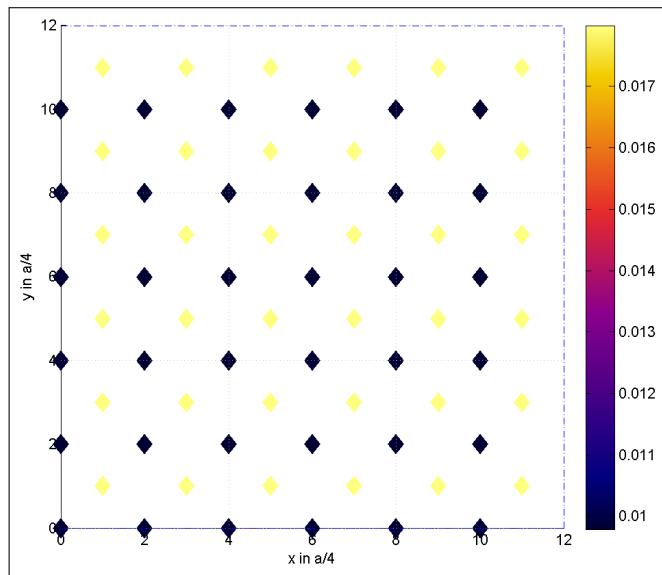


Abbildung 20:  $x$ - $y$ -in-plane-Anteil der Aufenthaltswahrscheinlichkeit für den ersten Elektronenzustand der Superzelle aus Abb. 19.  
Berechnung in Hopping-Mittelung, mit Spin-Bahn-Wechselwirkung.

In Abb. 21 wurde in obige Superzelle eine Benetzungsschicht aus reinem InAs eingebunden und in Abb. 23, S. 42 zusätzlich ein Quantenpunkt. Die unterschiedlichen Schichten der Superzellen (hier bzgl. der  $z$ -Richtung) sind zur besseren Unterscheidbarkeit in beiden Abbildungen jeweils verschiedenfarbig markiert.

Da sich Ionen aus unterschiedlichen Schicht-Typen in der Draufsicht an verschiedenen  $(x, y)$ -Positionen befinden, bleiben die Oszillationen auch nach der In-plane-Mittelung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit erkennbar (s. Abb. 22 oder Abb. 24, S. 42). Um also glattere Bilder zu erhalten, bei denen auf Anhieb die Geometrie der Aufenthaltswahrscheinlichkeit erkennbar ist,

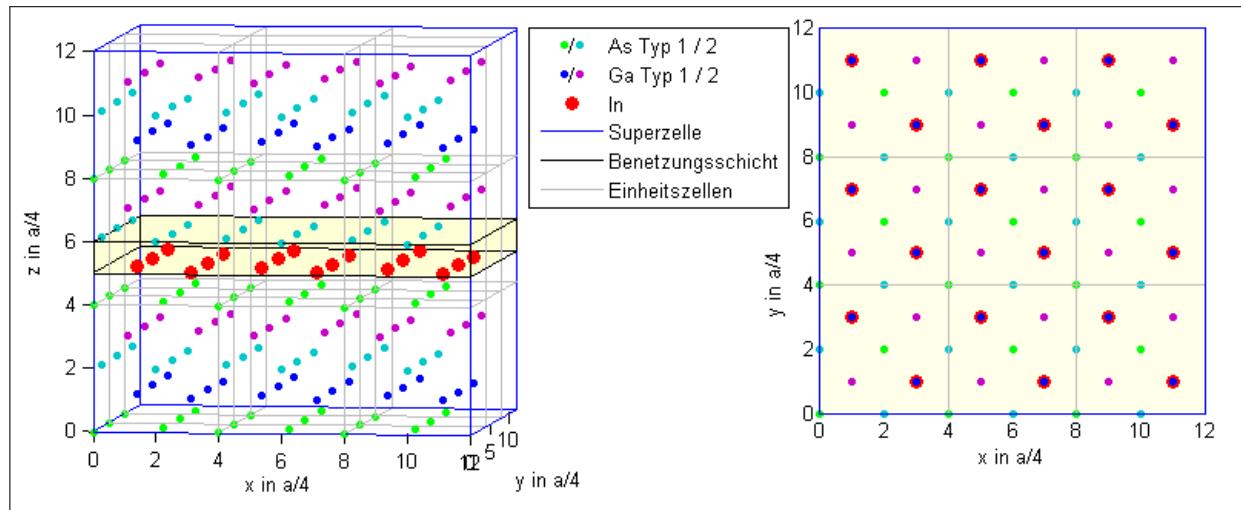


Abbildung 21: Exemplarische InGaAs-Superzelle der Größe  $3 \times 3 \times 3$  Einheitszellen mit Benetzungsschicht (1 InAs-Monolage).  
Links: perspektivische Ansicht, rechts: Draufsicht.

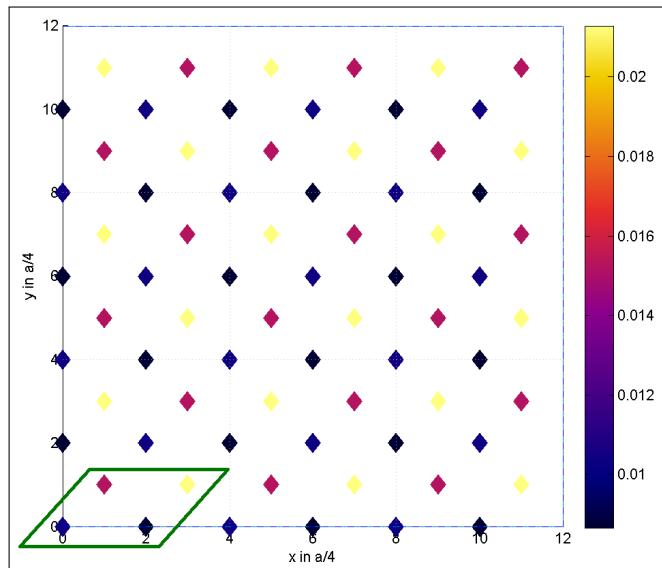


Abbildung 22:  $x$ - $y$ -in-plane-Anteil der Aufenthaltswahrscheinlichkeit für den ersten Elektron-Zustand der Superzelle aus Abb. 21.  
Berechnung in Hopping-Mittelung, mit Spin-Bahn-Wechselwirkung.  
4 benachbarte Atomsäulen verschiedener Typen wurden markiert.

müssen diese Oszillationen entfernt werden, was entweder durch Mittelung der Werte je 4 benachbarter Atomsäulen unterschiedlicher Schicht-Typen geschehen kann (im Folgenden „Mittelungsdarstellung“ genannt) oder dadurch, dass nur Werte jeder  $n$ -ten Atomsäule abgebildet werden („Auslassungsdarstellung“). Zusätzlich wird in allen nun folgenden Abbildungen jeweils zwischen den einzelnen Datenpunkten interpoliert, sodass sich kontinuierliche Flächen abgestufter Farbtöne ergeben, was die Geometrien ebenfalls deutlicher hervortreten lässt.

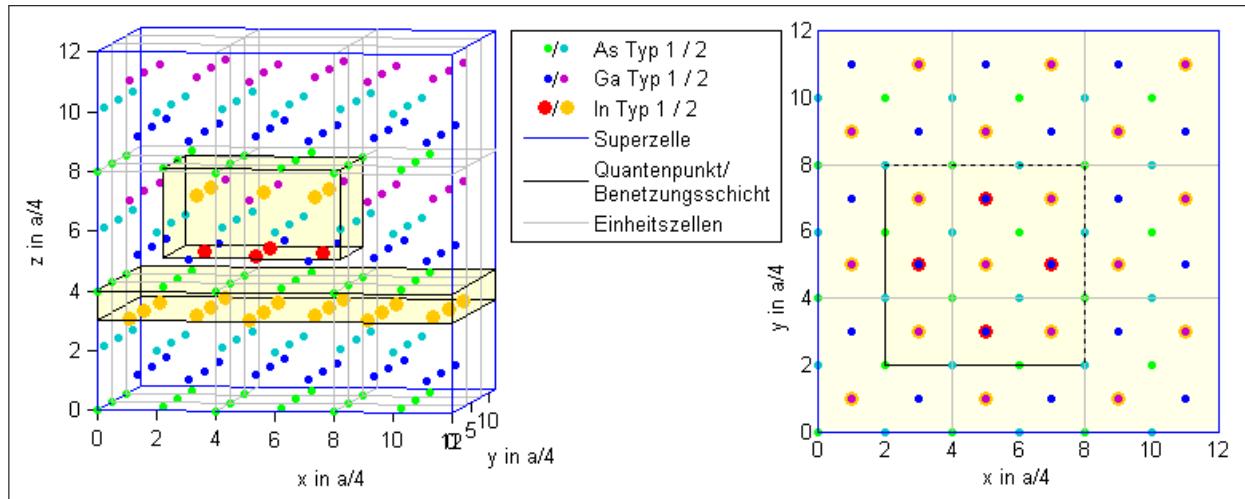


Abbildung 23: Exemplarische InGaAs-Superzelle der Größe  $3 \times 3 \times 3$  Einheitszellen mit Benetzungsschicht (1 InAs-Monolage) und quaderförmigem Quantenpunkt ( $1,5 \times 1,5 \times 0,75$  EZ).

Links: perspektivische Ansicht, rechts: Draufsicht.

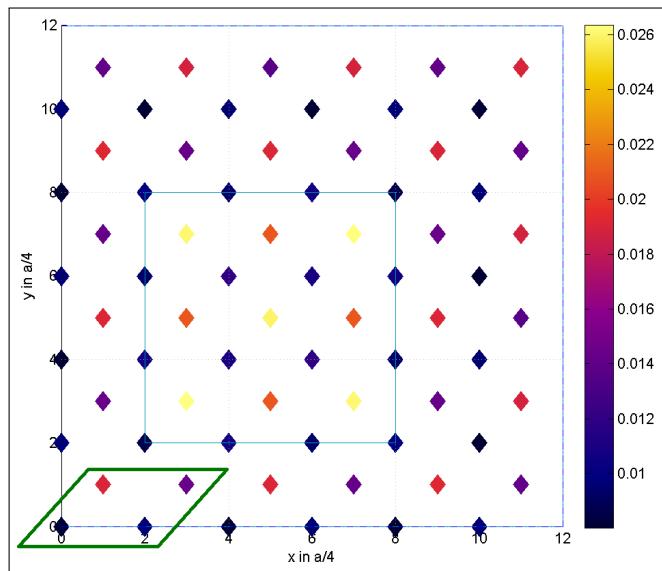


Abbildung 24:  $x$ - $y$ -in-plane-Anteil der Aufenthaltswahrscheinlichkeit für den ersten Elektron-Zustand der Superzelle aus Abb. 23.

Berechnung in Hopping-Mittelung, mit Spin-Bahn-Wechselwirkung.  
4 benachbarte Atomsäulen verschiedener Typen wurden markiert.

Die erste Methode – die Mittelungsdarstellung – führt zu einer starken Verzerrung der Bilder, da dabei immer je 4 parallelogramm förmig angeordnete Datenpunkte (in den Abb. 22 und 24 exemplarisch markiert) zu einem einzigen Punkt auf einem kartesischen Gitter zusammengefasst werden. Gerade bei kleinen Superzellen ist die Verformung so stark, dass die Geometrien kaum mehr erkennbar sind. Dafür werden jedoch die Oszillationen vollständig geglättet, sodass in den Fällen des Volumenkristalls (Abb. 20, S. 40) und der Benetzungsschicht-Superzelle (Abb. 22) in Mittelungsdarstellung tatsächlich eine völlig konstante  $x$ - $y$ -in-plane-

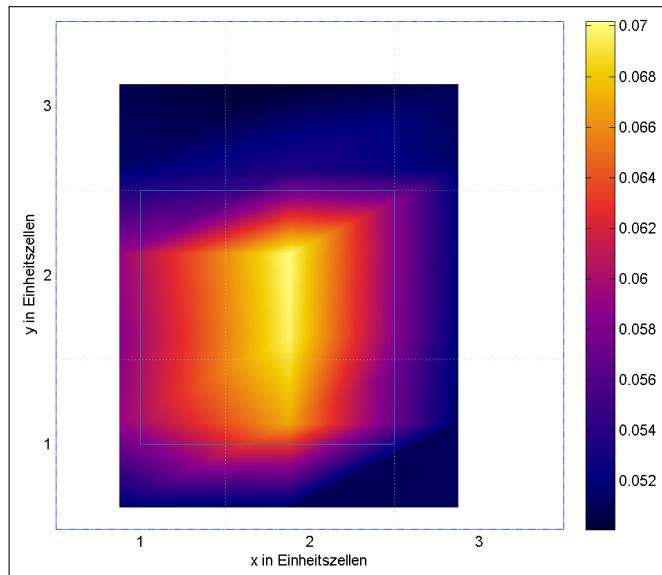


Abbildung 25: Mittelungsdarstellung der  $x$ - $y$ -Aufenthaltswahrscheinlichkeit für den ersten Elektron-Zustand der Superzelle aus Abb. 23.  
Berechnung in Hopping-Mittelung, mit Spin-Bahn-Wechselwirkung.

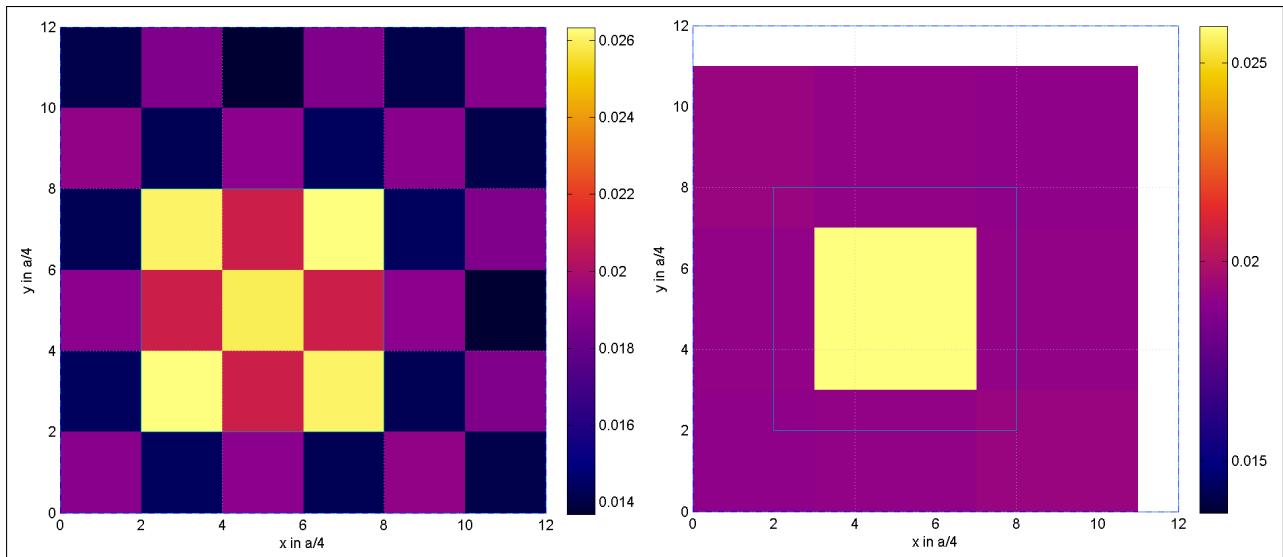


Abbildung 26: Auslassungsdarstellung der  $x$ - $y$ -Aufenthaltswahrscheinlichkeit für den ersten Elektron-Zustand der Superzelle aus Abb. 23.  
Berechnung in Hopping-Mittelung, mit Spin-Bahn-Wechselwirkung.  
Links:  $n = 2$  (an allen Kationen), rechts:  $n = 4$  (an jedem zweiten Kation).

Aufenthaltswahrscheinlichkeit resultiert (nicht abgebildet), welche die Translationsinvarianz der beiden Superzellen in  $x$ - und  $y$ -Richtung widerspiegelt. Die Mittelungsdarstellung des  $x$ - $y$ -in-plane-Anteils der Quantenpunkt-Superzelle (Abb. 24) ist in Abb. 25 gezeigt. Es ist gut erkennbar, dass die Oszillationen sich herausgemittelt haben, allerdings wurde die Geometrie der Wellenfunktion leicht verzerrt, sodass der Quantenpunkt nun abgeschrägt (statt quadratisch) erscheint.

Die Auslassungsdarstellung als zweite Variante liefert schon eine recht starke Glättung für  $n = 2$ , d. h. bei Auslassung entweder aller Anionen oder Kationen: In Abb. 26 ist links die Aufenthaltswahrscheinlichkeit an den Positionen aller Kationen aufgetragen. Es bleibt nur eine einfache (statt einer doppelten) Oszillation, deren Amplitude wesentlich kleiner als vorher ist, da der stark abweichende Anteil an den Anionenplätzen ausgelassen wurde. Außerdem ist die Geometrie der Superzelle deutlich wiedererkennbar: Der Quantenpunkt (in dem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit maximal ist) hat eine quadratische Grundfläche. Die Geometrie der Wellenfunktion wird noch deutlicher bei  $n = 4$ , wenn also nur ein einziger Schicht-Typ (z. B. jedes zweite Kation) aufgetragen wird (s. Abb. 26, rechts). Allerdings werden nun so viele Datenpunkte ausgelassen, dass die Größen von Quantenpunkt und Superzelle in der Darstellung nicht mehr realistisch wiedergegeben werden.

Wenn wir im Folgenden zur Auswertung der Ergebnisse kommen, werden wir ausschließlich die Mittelungsdarstellung verwenden, da wir von nun an ausreichend große Superzellen betrachten werden, bei denen die Verzerrung kaum mehr ins Gewicht fällt.

## 4 Ergebnisse

Kommen wir nun zur Auswertung der in Kap. 3 beschriebenen Rechnungen: Dabei werden wir als erstes die Auswirkungen der Benetzungsschicht auf die Elektronen- und Loch-Zustände untersuchen (Kap. 4.1), bevor wir uns in Kap. 4.2 den zu betrachtenden Quantenpunkt-Systemen zuwenden.

### 4.1 Auswirkungen der Benetzungsschicht

Da der Quantenpunkt herstellungsbedingt (s. Kap. 2.5) nicht die einzige Nanostruktur in der Superzelle ist, sondern sich unterhalb davon noch die Benetzungsschicht befindet, liegt es nahe, zunächst deren Effekt auf die Bandlücke isoliert zu untersuchen, d. h. ohne Quantenpunkt. Dadurch lassen sich bei der Untersuchung von Systemen *mit* Quantenpunkt diejenigen Zustände, die innerhalb des Quantenpunktes lokalisiert sind, leichter von denen innerhalb der Benetzungsschicht unterscheiden. Die Benetzungsschicht – wie der Quantenpunkt eine InAs-Nanostruktur – sorgt qualitativ ebenfalls für die Erhöhung des Valenzbandes und Absenkung des Leitungsbandes, wie schon in Abb. 18, S. 35 prinzipiell veranschaulicht wurde.

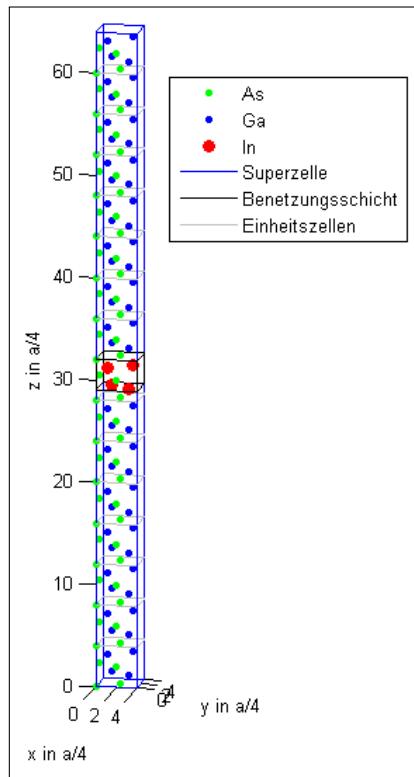


Abbildung 27: Exemplarische InGaAs-Superzelle für die Berechnung von Benetzungsschicht-Zuständen. Größe:  $1 \times 1 \times 16$  EZ, Benetzungsschicht: 2 Monolagen reines InAs.

Um also die genauen Werte von Erhöhung und Absenkung zu bestimmen, wurden die in Kap. 3 beschriebenen TB-Rechnungen für Systeme ohne Quantenpunkte durchgeführt. Aufgrund der periodischen Randbedingungen war es dabei für reine InAs-Benetzungsschichten ausreichend,

Superzellen der Größe  $1 \times 1 \times z$  Einheitszellen zu generieren (s. Abb. 27), wobei  $z$  die Höhe der entsprechenden Superzelle mit Quantenpunkt bezeichnet, zu welcher die Benetzungsschicht-Zustände gefunden werden sollten. Natürlich musste dafür auch die Schichtdicke in beiden Superzellen übereinstimmen. Für legierte Nanostrukturen wurde im Bereich der Benetzungsschicht jeweils exakt die gleiche Positionierung der einzelnen In-, Ga- und As-Ionen gewählt wie in den entsprechenden zu berechnenden Superzellen mit Quantenpunkten. Die Ergebnisse für reine InAs-Benetzungsschichten finden sich in Tab. 1, für legierte InGaAs-Benetzungsschichten in Tab. 2.

reine InAs-WL	$z$ in EZ	WL-Dicke in ML	ohne Spin-Bahn-Ww. $E_e^{\text{WL}}$ in eV   $E_h^{\text{WL}}$ in eV		mit Spin-Bahn-Ww. $E_e^{\text{WL}}$ in eV   $E_h^{\text{WL}}$ in eV	
Hopping- Mittelung	6	1	1,4027	0,0075	1,3811	0,0090
	10	1	1,4359	0,0047	1,4204	0,0055
	16	1	1,4481	0,0032	1,4403	0,0035
	26	2	1,3051	0,0056	1,3362	0,0044
	32	2	1,3052	0,0053	1,3364	0,0040
On-site- Mittelung	6	1	1,4160	0,0092	1,2690	0,0078
	10	1	1,4485	0,0060	1,3207	0,0050
	16	1	1,4613	0,0042	1,3411	0,0034
	26	2	1,3164	0,0084	1,2048	0,0062
	32	2	1,3164	0,0082	1,2049	0,0059

Tabelle 1: Erste Elektronen- und Lochzustände von reinen Benetzungsschichten (WL) der angegebenen Dicken (in InAs-Monolagen, ML):  $E_e^{\text{WL}}$  ist jeweils der energetisch niedrigste Elektronenzustand,  $E_h^{\text{WL}}$  der höchste Lochzustand.

legierte InGaAs-WL	In-Konzentration in %	mit Spin-Bahn-Ww. $E_e^{\text{WL}}$ in eV   $E_h^{\text{WL}}$ in eV	
Hopping- Mittelung	40	1,4706	0,0014
	50	1,4526	0,0018
On-site- Mittelung	40	1,3560	0,0015
	50	1,3272	0,0020

Tabelle 2: Erste Elektronen- und Lochzustände von legierten, 2 ML-dicken Benetzungsschichten (WL) der angegebenen Konzentrationen (jeweils eingebettet in Superzellen der Größe  $60 \times 60 \times 32$  EZ):  $E_e^{\text{WL}}$  ist jeweils der energetisch niedrigste Elektronenzustand,  $E_h^{\text{WL}}$  der höchste Lochzustand.

Wie zu erwarten war, ist die Dicke der Benetzungsschicht – im Verhältnis zur Höhe der Superzelle – ausschlaggebend für den verkleinernden Einfluss der Benetzungsschicht auf die Bandlücke  $E_e^{\text{WL}} - E_h^{\text{WL}}$ : Bei gleichbleibender Schichtdicke wird mit steigender Superzellengröße (s. Tab. 1) das Leitungsband zunehmend weniger abgesenkt und das Valenzband weniger angehoben, da der relative Anteil an Quantenpunktmaterial in der Superzelle sinkt. Bei kleineren Superzellen ist dieser Effekt stärker zu beobachten als bei größeren. Eine höhere Konzentration an InAs bei

gleicher Benetzungsschichtdicke (s. Tab. 2) sorgt ebenfalls für eine stärkere Verkleinerung der Bandlücke.

Die unterschiedlichen Auswirkungen von Hopping- und On-site-Mittelung sind anhand der Energieniveaus nicht konsistent ablesbar: Bei den reinen Benetzungsschichten scheint bei nicht betrachteter Spin-Bahn-Wechselwirkung die On-site-Mittelung durchgängig leicht höhere Werte zu bewirken; außerdem ist die Bandlücke stets etwas größer als bei der Hopping-Mittelung. Mit Spin-Bahn-Wechselwirkung dagegen sind die Energien in On-site-Mittelung gegenüber der Hopping-Mittelung abgesenkt, bis auf den höchsten Lochzustand bei einer WL-Dicke von 2 Monolagen, welcher sowohl bei reinen als auch bei legierten Benetzungsschichten stets höher liegt als der höchste Hopping-Lochzustand.

Wir werden die unterschiedlichen Auswirkungen der beiden Mittelungen ausführlicher in den Kapiteln 4.2.1, 4.2.2 und 4.2.4 anhand der eigentlichen Quantenpunkt-Systeme untersuchen.

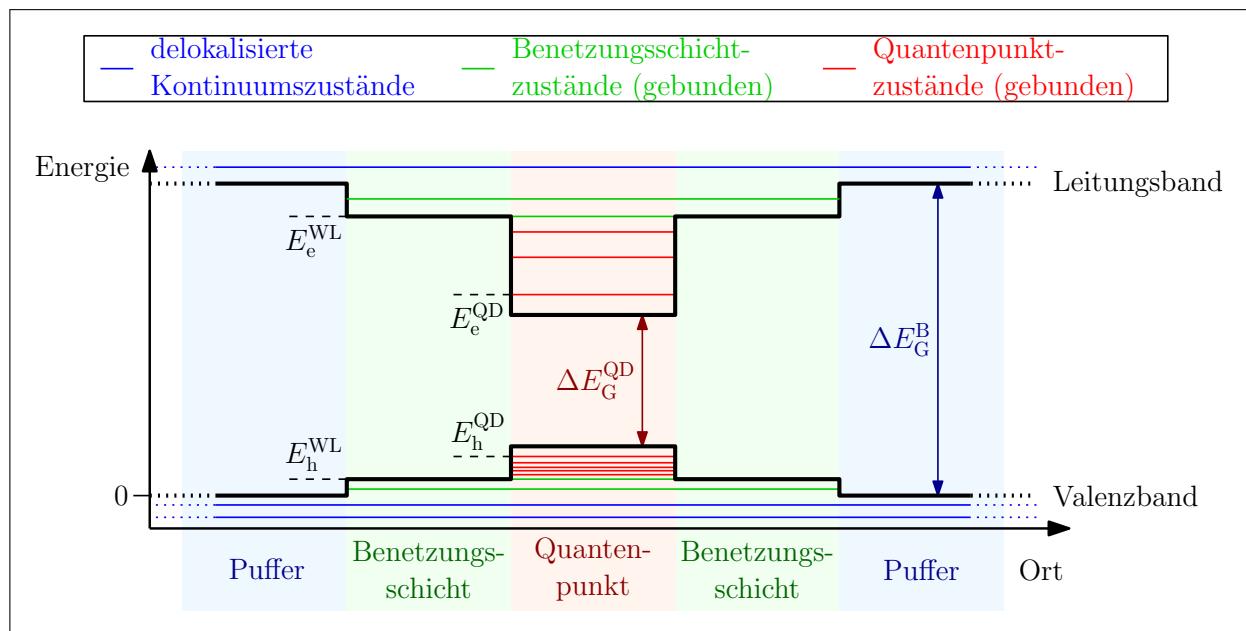


Abbildung 28: Schematische Verläufe von Valenz- und Leitungsband am  $\Gamma$ -Punkt bei einem in ein Puffermaterial (B) eingebetteten Quantenpunkt (QD) mit Benetzungsschicht (WL), mit exemplarischen Elektronen- (oben) und Lochzuständen (unten), entsprechend ihrer Lokalisierung farbig gekennzeichnet.

Mit den in Tab. 1 und 2 gelisteten Eigenenergien sind wir in der Lage, den Bandlückenverlauf eines Volumenkristalls sowie eines Kristalls mit Benetzungsschicht quantitativ anzugeben und somit zu entscheiden, ob ein bestimmter Zustand des berechneten Systems im Puffer delokalisiert oder aber in der Benetzungsschicht bzw. im Quantenpunkt gebunden ist. In Abb. 28 ist ein solcher Potentialverlauf schematisch dargestellt, in den exemplarisch einige mögliche Zustände in diese drei Bereiche eingetragen wurden.

## 4.2 InGaAs-Quantenpunkt-Systeme

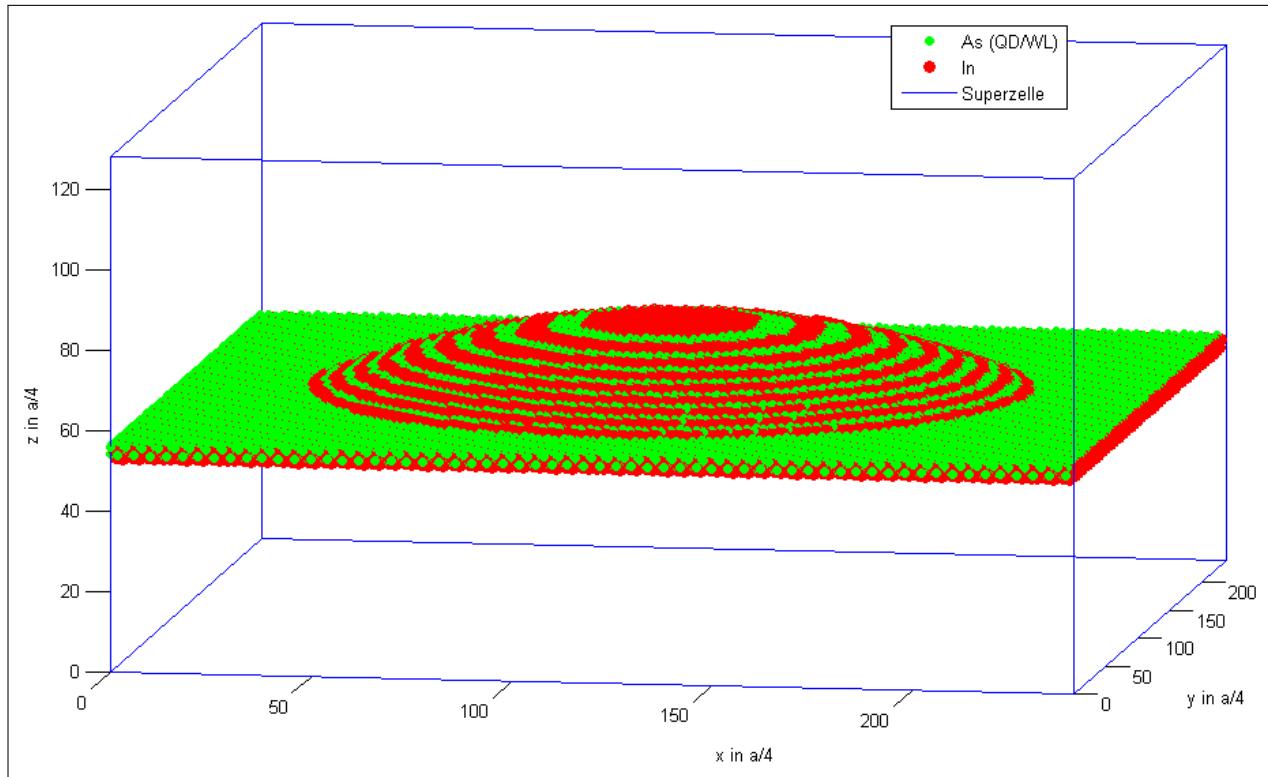


Abbildung 29: Linsenförmiger InAs-Quantenpunkt auf Benetzungsschicht (InAs-Konzentration in der Nanostruktur: 100 %), eingebettet in GaAs-Puffer (nicht dargestellt). Abmessungen der Superzelle:  $60 \times 60 \times 32$  EZ  $\equiv 339,20 \times 339,20 \times 180,91$  Å. Basis-Durchmesser und Höhe des Quantenpunkts:  $h = 22,61$  Å,  $d = 248,75$  Å, Dicke der Benetzungsschicht: 2 InAs-Monolagen.

Die zu untersuchenden Systeme bestehen – angelehnt an [Gol14, Kap. 2.7, Lens-shaped QDs] – jeweils aus einem linsenförmigen InGaAs-Quantenpunkt, der mit einer Benetzungsschicht in einen GaAs-Puffer eingebettet ist (s. Abb. 29 für eine reine InAs-Nanostruktur dieser Art). Es erfolgten Berechnungen der  $n$  am tiefsten im Potential liegenden elektronischen bzw. Loch-Zustände durch Diagonalisierung der entsprechenden TB-Matrix (Gl. 65), wobei diverse Parameter variiert wurden: die Berücksichtigung bzw. Vernachlässigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung, die Art der Parameter-Mittelung (Hopping-/On-site-Mittelung), sowie die InAs-Konzentration in der Nanostruktur. Zudem wurde das System auf verschiedene Größen von Superzelle und Quantenpunkt skaliert. Die Ergebnisse werden in den folgenden Kapiteln diskutiert.

### 4.2.1 Vernachlässigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung

Um die Auswirkungen der Spin-Bahn-Wechselwirkung zu verdeutlichen, wurde das in Abb. 29 dargestellte System zunächst ohne diese simuliert, wobei die Berechnung sowohl in Hopping- als auch in On-site-Mittelung erfolgte. Die sich durch die Matrix-Diagonalisierung ergebenden ersten 6 Elektronen- und Loch-Zustände wurden in den Abbn. 30 bzw. 31 für die jeweiligen

Mittelungen in Potentialverläufe (vgl. Abb. 28, S. 47) eingezeichnet. Die zu diesen Zuständen gehörenden Aufenthaltswahrscheinlichkeiten sind in den Abbn. 32 bzw. 33, S. 51, jeweils in  $x$ - $y$ - sowie in  $x$ - $z$ -Mittelungsdarstellung aufgetragen.

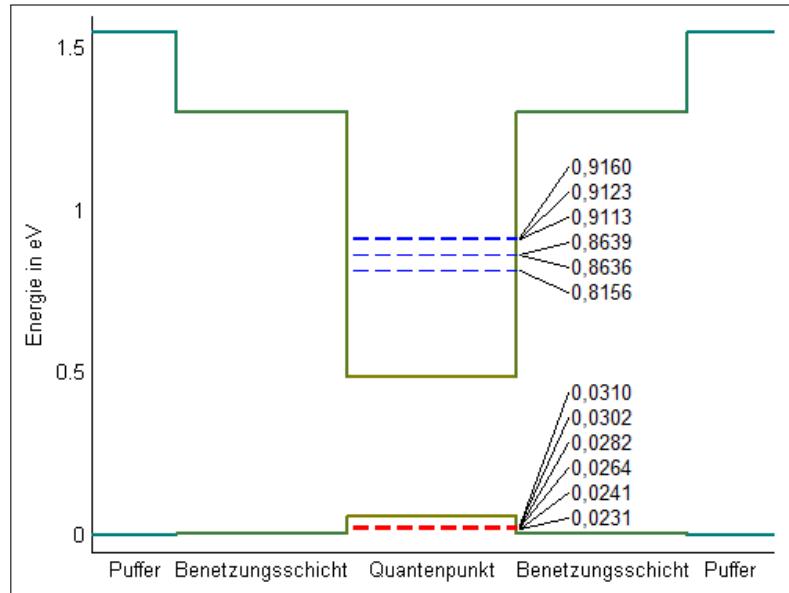


Abbildung 30: Potentialverlauf bei der Superzelle aus Abb. 29 (InAs-Konzentration in der Nanostruktur: 100 %), ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung, in Hopping-Mittelung, mit Elektronen- (blau) und Lochzuständen (rot).

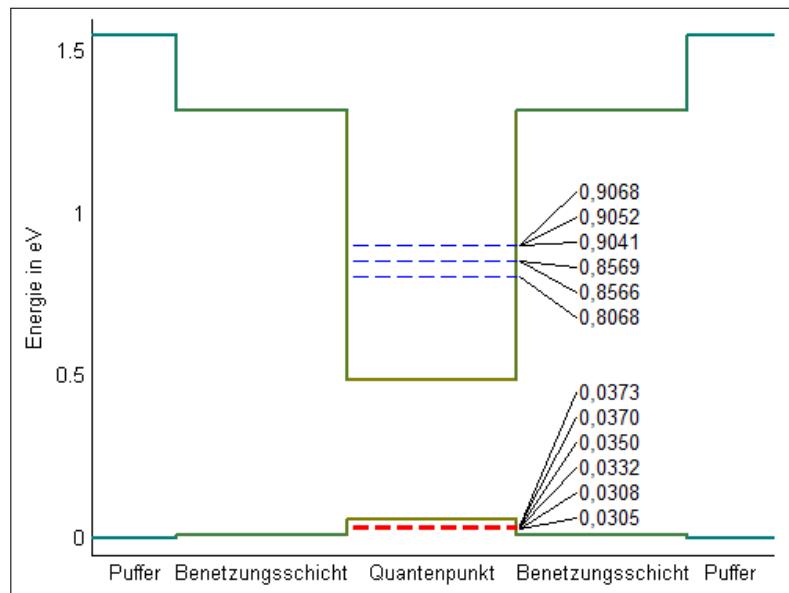


Abbildung 31: Potentialverlauf bei der Superzelle aus Abb. 29 (In-Konzentration in der Nanostruktur: 100 %), ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung, in On-site-Mittelung, mit Elektronen- (blau) und Lochzuständen (rot).

In beiden Potentialverläufen (Abbn. 30/31) fällt sofort auf, wieviel kleiner das Einschlusspotential für die Löcher gegenüber dem der Elektronen ist (bedingt durch den kleinen Valenz-

band-Offset). Löcher sind also wesentlich schwieriger zu lokalisieren als Elektronen: Wie wir in Kap. 4.2.3 noch sehen werden, benötigt man für gebundene Loch-Zustände relativ große Quantenpunkte.

Trotz des flachen Potentialtopfes ergibt sich (bei ausreichender Quantenpunktgröße) eine hohe Anzahl gebundener Loch-Zustände, da diese energetisch viel dichter zusammen liegen als die Elektronen-Zustände. Dies lässt sich qualitativ mit dem Modell des harmonischen Quantenoszillators erklären, welches hier aufgrund der annähernd parabelförmigen Bänder von GaAs oder InAs in der Nähe des  $\Gamma$ -Punktes (s. Abb. 2, S. 7) angewendet werden kann: Aus der Krümmung des Valenzbandes gegenüber der des Leitungsbandes lässt sich ablesen, dass die effektive Masse  $m^*$  der Löcher größer ist als die der Elektronen. Somit liegen die Energien der Loch-Zustände gemäß  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$  dichter beisammen. Gleiches gilt natürlich auch bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung (vgl. Abb. 13, S. 27 sowie Kap. 4.2.2).

Beim Vergleich der beiden Potentialverläufe (Abbn. 30/31) wird deutlich, dass die On-site-Mittelung zu durchgängig tiefer im Potentialtopf liegenden Zuständen führt: Elektronische Zustände haben kleinere Energien als bei der Hopping-Mittelung; Lochzustände größere. Die qualitative Verteilung der Elektronenzustände ist bei beiden Mittelungsmethoden gleich: Der erste Zustand ist energetisch weit entfernt vom zweiten und dritten Zustand, welche sehr eng beieinander liegen. Es folgt mit einem Abstand ein Trio weiterer dicht liegender Zustände. Die Lochzustände sind dagegen bei beiden Mittelungen annähernd äquidistant verteilt.

Um diese Verteilungen besser zu verstehen, betrachten wir nun die dazugehörigen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten (Abbn. 32/33), die gemäß Kap. 3.6.1 berechnet und visualisiert wurden. Die Elektronen-Zustände (obere Reihen in den Bildern) sehen in beiden Mittelungen identisch aus: Man erkennt einen s-artigen Zustand, danach zwei zueinander orthogonale p-artige Zustände, deren Energien dicht beieinander liegen, und zuletzt das Trio aus orthogonalen d-artigen Zuständen. Diese Geometriegruppen erklären die Verteilung der Zustände im Potentialtopf (Abbn. 30/31) und zeigen deutliche Charakteristika des harmonischen Quantenoszillators. Bei den Löchern hingegen sind wegen der nicht berücksichtigten Spin-Bahn-Wechselwirkung die ersten drei Valenzbänder entartet (vgl. Abb. 13, S. 27), was zu anderen Geometrien der Zustände führt: Statt des erwarteten s-Zustands erhalten wir in beiden Mittelungen zwei zueinander orthogonale Zustände, die zwar s-ähnlich sind, da sie in der Mitte ein Maximum besitzen, aber keine Zylindersymmetrie aufweisen. Außerdem tritt bei Löchern mehr Bandmischung auf als bei Elektronen, was zu weiteren Abweichungen vom Oszillatormodell führt: Es treten keine p- oder d-Symmetrien auf; zudem werden erstmals Unterschiede zwischen den zwei Mittelungen deutlich: Die Zustände 3 und 4 haben noch eine jeweils ähnliche Form, der 5. ist in beiden Mittelungen sogar optisch identisch, aber der 6. Zustand weicht völlig ab. Offenbar führt die On-site-Mittelung gegenüber der Hopping-Mittelung zu einer anderen Reihenfolge der Zustände, da der 7. On-site-Zustand sich als der zum 5. orthogonale herausstellte (nicht gezeigt).

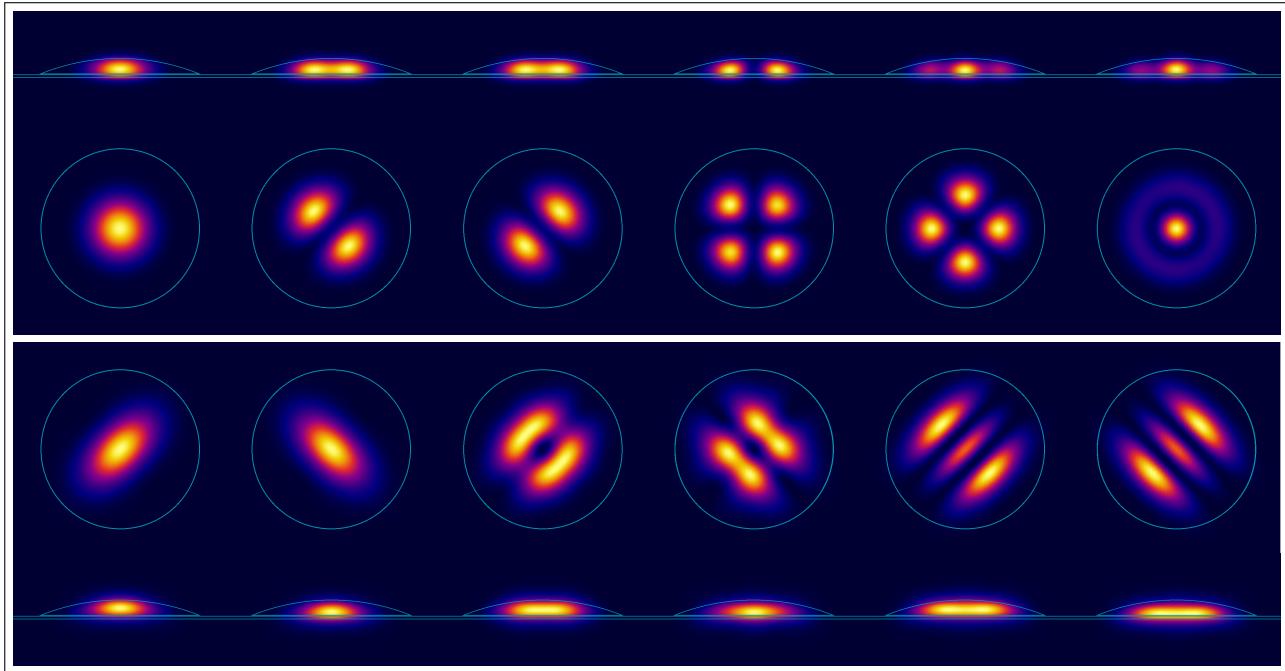


Abbildung 32: Mittelungsdarstellungen der  $x$ - $y$ -/ $x$ - $z$ -Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der ersten 6 Elektron- (oben) und Lochzustände (unten) der Superzelle aus Abb. 29, S. 48 (InAs-Konzentration in der Nanostruktur: 100 %). Berechnung in Hopping-Mittelung, ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung.

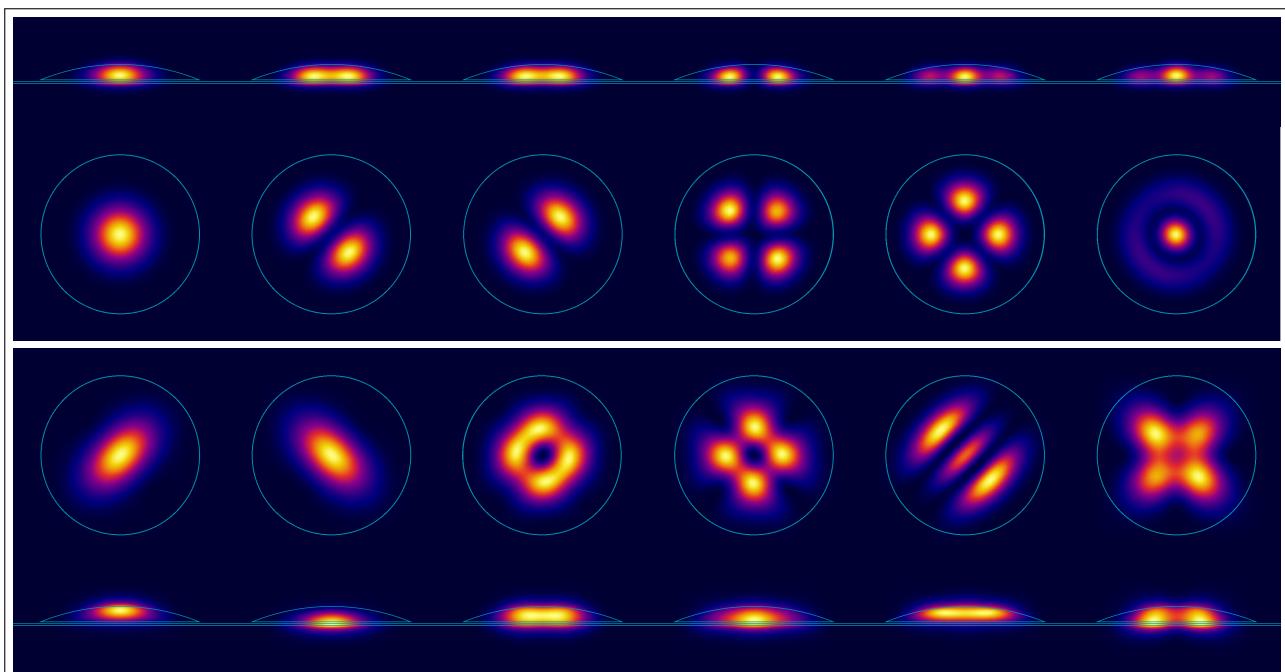


Abbildung 33: Mittelungsdarstellungen der  $x$ - $y$ -/ $x$ - $z$ -Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der ersten 6 Elektron- (oben) und Lochzustände (unten) der Superzelle aus Abb. 29, S. 48 (In-Konzentration in der Nanostruktur: 100 %). Berechnung in On-site-Mittelung, ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung.

#### 4.2.2 Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung

Kommen wir nun zu den Ergebnissen der Berechnungen selbiger Superzelle (Abb. 29, S. 48) mit Spin-Bahn-Wechselwirkung. Es wurden wieder die Potentialverläufe mit den Eigenzuständen sowie die  $x$ - $y$ - und  $x$ - $z$ -Anteile der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten aufgetragen (s. Abbn. 34/35 bzw. Abbn. 36/37, S. 54).

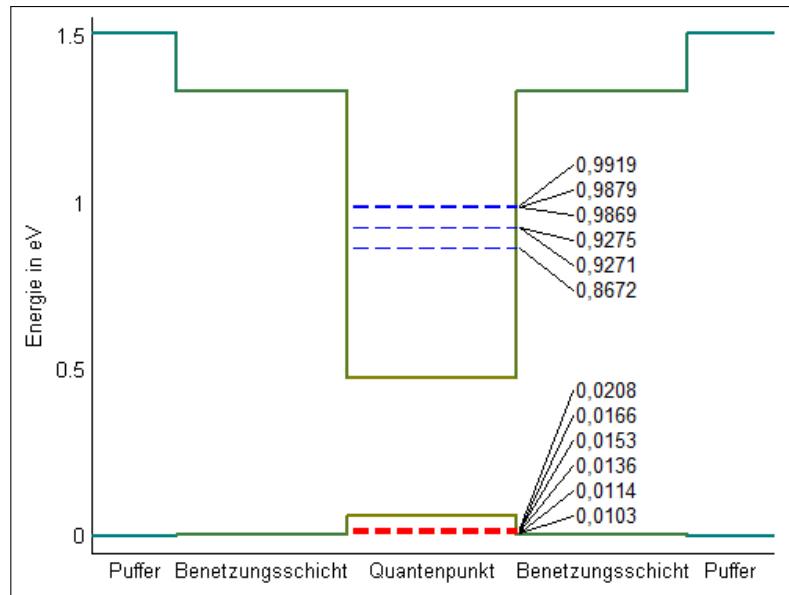


Abbildung 34: Potentialverlauf bei der Superzelle aus Abb. 29, S. 48 (InAs-Konzentration in der Nanostruktur: 100 %), mit Spin-Bahn-Wechselwirkung, in Hopping-Mittelung, mit Elektronen- (blau) und Lochzuständen (rot), jeweils zweifach entartet.

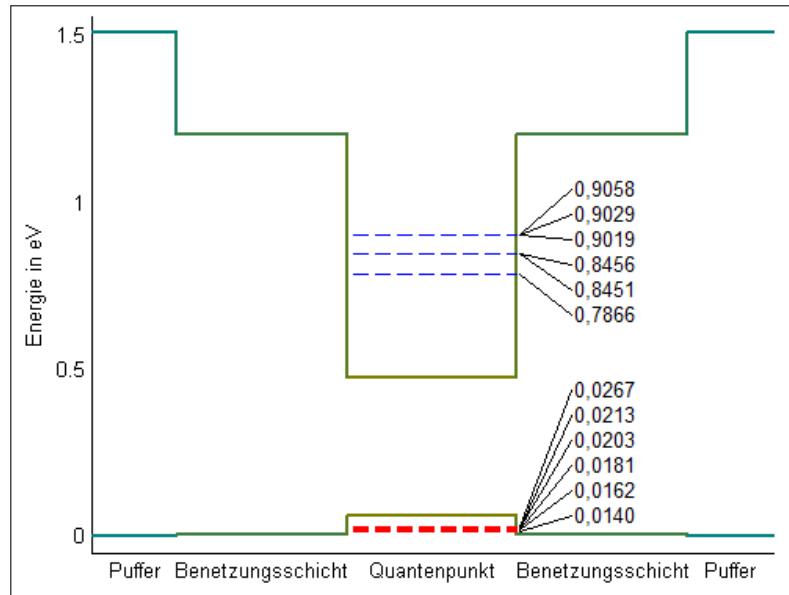


Abbildung 35: Potentialverlauf bei der Superzelle aus Abb. 29, S. 48 (In-Konzentration in der Nanostruktur: 100 %), mit Spin-Bahn-Wechselwirkung, in On-site-Mittelung, mit Elektronen- (blau) und Lochzuständen (rot), jeweils zweifach entartet.

Der grundlegende Unterschied gegenüber vernachlässigter Spin-Bahn-Wechselwirkung (Kap. 4.2.1) ist natürlich die zweifache Entartung jedes dargestellten Zustands, sodass wir nun die ersten 12 Zustände betrachten müssen, um mit den bisherigen 6 vergleichen zu können. Der Übersichtlichkeit halber wurde in allen Abbildungen von jedem Zustandspaar nur jeweils der erste gezeigt, da die beiden natürlich bzgl. Energie und Aufenthaltswahrscheinlichkeit (bis auf numerische Grenzen der Berechnung) völlig identisch sind.

Wieder zeigt sich anhand der Zustandsenergien (Abb. 34 bzw. 35) bei den Elektronen eine klare Einteilung in s-, p- und d-artige Zustände; bei den Löchern dagegen ist eine solche Gruppierung nicht erkennbar. Die Energien sind auch hier in On-site-Mittelung konsistent näher an der Bandlücke als in Hopping-Mittelung.

Betrachten wir also wieder die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten (Abbn. 36/37): Die Elektronenzustände in Hopping-Mittelung sind optisch völlig identisch mit denen ohne berücksichtigte Spin-Bahn-Wechselwirkung: Es ergibt sich ein s-artiger Zustand, danach das p-Pärchen und zuletzt das Trio aus d-artigen Zuständen. In On-site-Mittelung gibt es jedoch leichte Abweichungen in der genauen Form der einzelnen „Orbitale“, die vor allem bei den p-Zuständen auffallen: Die „Keulen“ beim  $x-y$ -Anteil sind deutlich zueinander gekrümmmt und dadurch weniger rund als bei der Hopping-Mittelung. Ähnliche Abweichungen sind auch bei den d-Zuständen erkennbar.

Bei den Löchern sind die Unterschiede sowohl gegenüber Kap. 4.2.1 als auch zwischen den beiden Mittelungen noch gravierender: Die ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung auftretenden Paare aus s-ähnlichen Zuständen werden durch die Berücksichtigung derselben erwartungsgemäß aufgehoben; es tritt nun in beiden Mittelungen ein einziger, deutlich s-artiger Zustand auf. Erst die On-site-Mittelung reproduziert jedoch die weiteren zu erwartenden Symmetrien (zwei p-artige, drei ungefähr d-artige Zustände), während man in Hopping-Mittelung sehr andersartige Formen erhält: Vor allem der dritte Loch-Zustand der Hopping-Mittelung wirkt durch seine s-artige, aber zum Quadratischen tendierende Geometrie nicht physikalisch. Die On-site-Mittelung scheint somit tatsächlich realistischere Ergebnisse zu liefern.

**Vergleich mit der Literatur [Gol14, Kap. 2.7, Lens-shaped QDs]** Da der Tight-Binding-Parametersatz wie auch die Höhe, der Durchmesser und die In-Konzentration des Quantenpunkts bei unseren Rechnungen genau wie in genannter Literatur gewählt wurden, können wir durch Vergleich der Ergebnisse unser Modell zusätzlich verifizieren. Es wird jedoch Abweichungen geben, da in [Gol14] keine Kugelkappe als Form des Quantenpunktes diente, sondern eine gestauchte Halbkugel. Zudem wurde in genannten Berechnungen die Verspannung im Material durch eine Relaxationssimulation gesenkt (worauf wir in dieser Arbeit verzichten), sodass alle Matrixelemente in Gl. 65 durch die veränderten Positionen der Atome modifiziert wurden. Dies

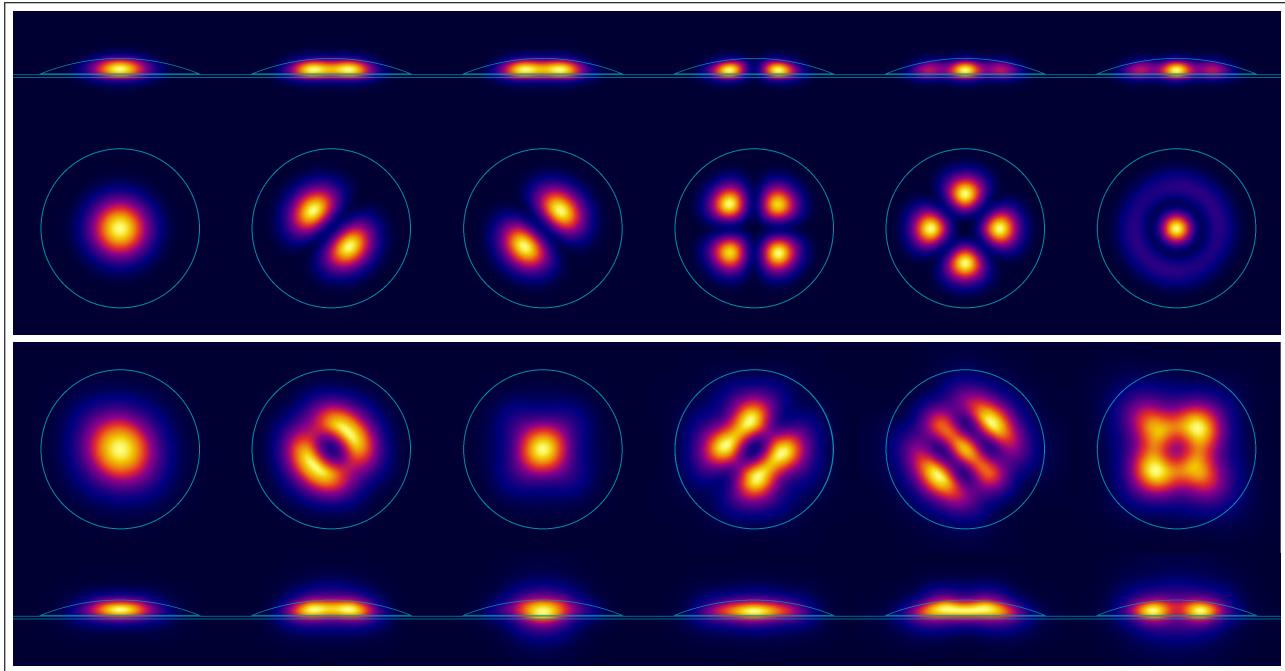


Abbildung 36: Mittelungsdarstellungen der  $x$ - $y$ -/ $x$ - $z$ -Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der ersten 12 Elektron- (oben) und Lochzustände (unten) der Superzelle aus Abb. 29, S. 48 (InAs-Konzentration in der Nanostruktur: 100 %). Berechnung in Hopping-Mittelung, mit Spin-Bahn-Wechselwirkung. Jeder gezeigte Zustand ist zweifach entartet.

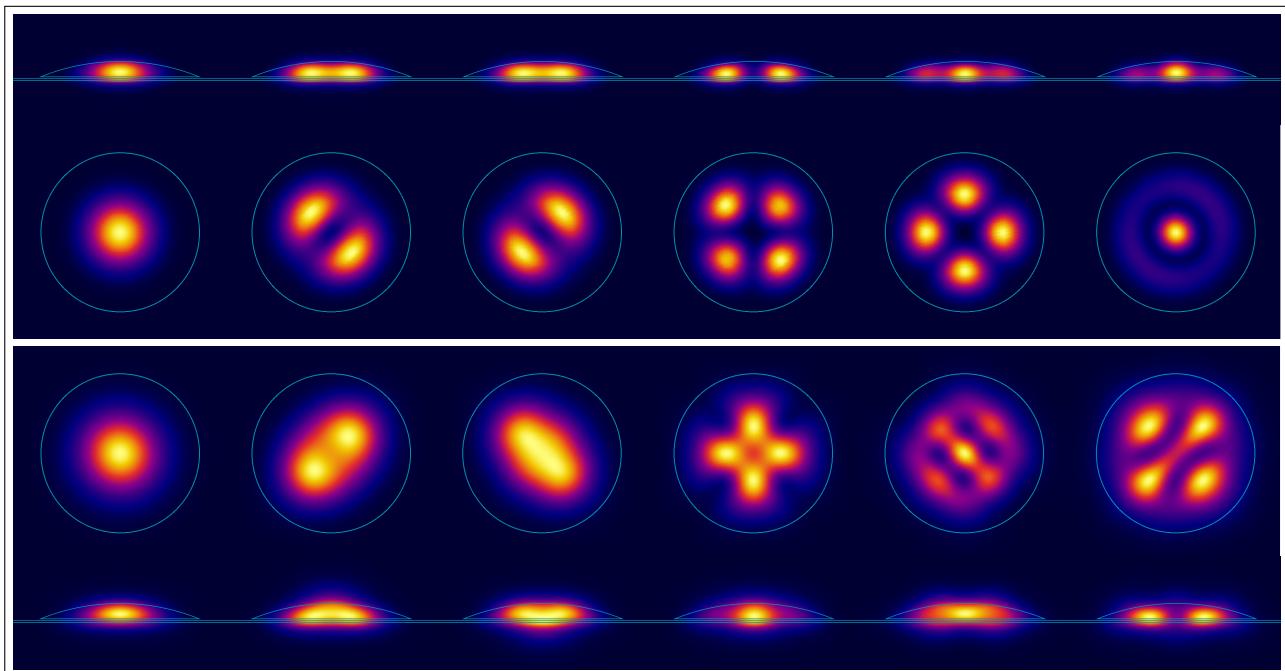


Abbildung 37: Mittelungsdarstellungen der  $x$ - $y$ -/ $x$ - $z$ -Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der ersten 12 Elektron- (oben) und Lochzustände (unten) der Superzelle aus Abb. 29, S. 48 (In-Konzentration in der Nanostruktur: 100 %). Berechnung in On-site-Mittelung, mit Spin-Bahn-Wechselwirkung. Jeder gezeigte Zustand ist zweifach entartet.

hat insbesondere Einfluss auf die Energieniveaus der Löcher, die wegen der hohen Bandmischung stark auf unterschiedliche Methoden der Berechnung reagieren: In Tab. 3 werden die Bindungsenergien der Elektron- und Loch-Zustände aus [Gol14] mit unseren Ergebnissen in Hopping- sowie On-site-Mittelung verglichen – die Bindungsenergie des Zustandes ist dabei definiert als die Differenz des betreffenden Energieniveaus zur Benetzungsschicht-Bandkante (gemäß Tab. 1, S. 46). Es ist auffällig, dass die Werte der Löcher teilweise um mehr als den Faktor 10 abweichen, während die Elektronen-Zustände immerhin in ähnlichen Bereichen liegen. Insgesamt sind die Absolutwerte aufgrund der Relaxationsrechnung jedoch nicht zu vergleichen. Es lassen sich aber qualitative Beobachtungen wie die bereits erwähnte enge Gruppierung der Elektron-Zustandsenergien innerhalb einer Symmetriegruppe (s/p/d) sowie eine eher homogene energetische Verteilung der Loch-Zustände in den [Gol14]-Ergebnissen wiederfinden.

Bindungsenergien in eV		nach [Gol14]	in Hopping- Mittelung	in On-site- Mittelung
Elektron- Zustände	e <sub>1</sub>	0,385	0,4692	0,4183
	e <sub>2</sub>	0,321	0,4093	0,3598
	e <sub>3</sub>	0,318	0,4089	0,3593
	e <sub>4</sub>	0,259	0,3495	0,3030
	e <sub>5</sub>	0,257	0,3485	0,3020
	e <sub>6</sub>	0,256	0,3445	0,2991
Loch- Zustände	h <sub>1</sub>	0,259	0,0168	0,0208
	h <sub>2</sub>	0,239	0,0126	0,0154
	h <sub>3</sub>	0,230	0,0113	0,0144
	h <sub>4</sub>	0,218	0,0096	0,0122
	h <sub>5</sub>	0,207	0,0074	0,0103
	h <sub>6</sub>	0,204	0,0063	0,0081

Tabelle 3: Bindungsenergien der Elektron- und Loch-Zustände des reinen Quantenpunkts im Vergleich mit Literaturwerten (mit berücksichtigter Spin-Bahn-Wechselwirkung).

Besser zu vergleichen sind die Geometrien der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten, die qualitativ weitgehend unabhängig von den genauen Eigenwerten und -vektoren sind: Beim optischen Vergleich der [Gol14]-Ergebnisse (Abb. 38) mit denen der Hopping-Mittelung (Abb. 36) zeigen die Elektronen-Zustände eine recht gute Übereinstimmung: Nur zwei der d-Zustände weichen leicht ab. Bei den Löchern dagegen stimmen nur die ersten beiden überein: Vor allem der dritte Zustand, dessen Geometrie ohnehin physikalisch nicht einsehbar ist, weicht durch seine s-Artigkeit völlig ab; die übrigen sind wenigstens in ihren Symmetrieeigenschaften ähnlich. Die On-site-Mittelung (Abb. 37) dagegen ergibt, wie schon oben diskutiert, bei den Löchern die richtigen Symmetrien beider p-Zustände, die also auch ähnlicher zu den [Gol14]-Geometrien sind; dafür weichen die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten insgesamt in ihren Details etwas stärker ab (z. B. Verformung der p- und d-„Keulen“ bei den Elektronen; Form der p-Zustände sowie schwächeres Minimum zwischen den beiden Peaks bei den Löchern).

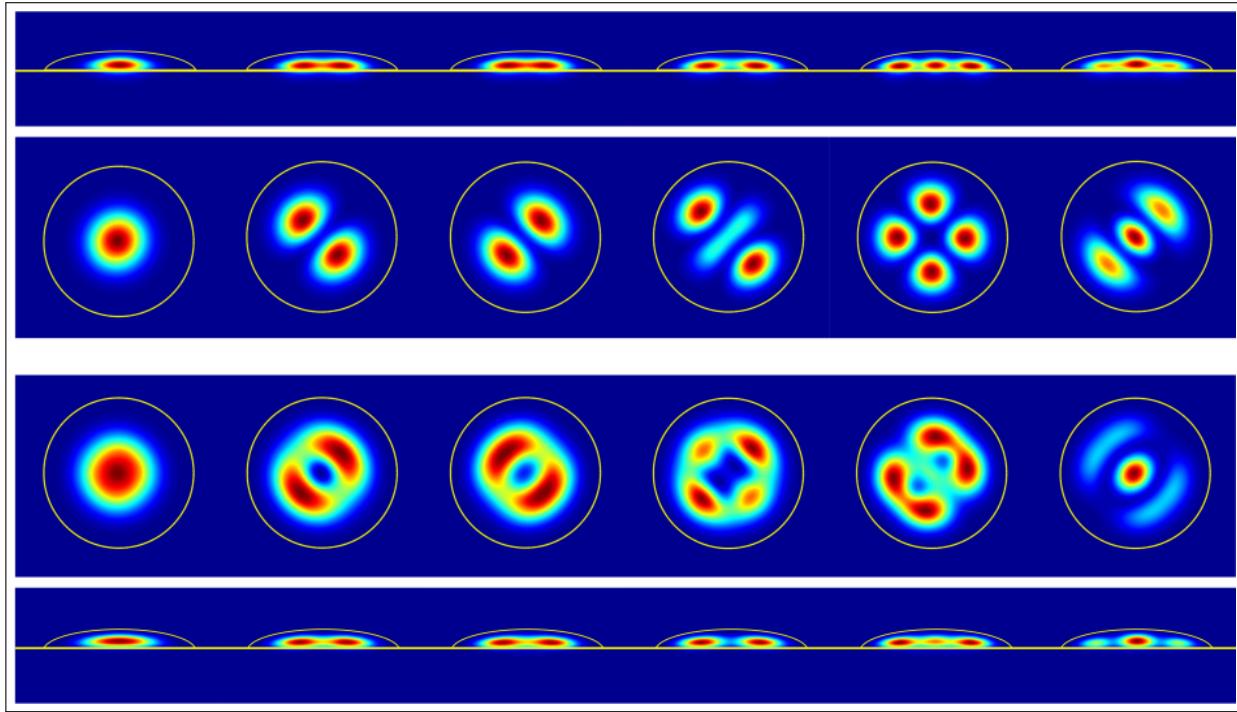


Abbildung 38:  $x$ - $y$ -/ $x$ - $z$ -Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der ersten 12 Elektron- (oben) und Lochzustände (unten) aus [Gol14] (Quantenpunktform: gestauchte Kugelhälfte; InAs-Konzentration in der Nanostruktur: 100 %).

Berechnung in Hopping-Mittelung, mit Spin-Bahn-Wechselwirkung.

Zustände sind jeweils zweifach entartet.

Dass die On-site-Methode eine insgesamt bessere Übereinstimmung mit den Literaturergebnissen aufweist, ist insofern bemerkenswert, als dort ausschließlich in Hopping-Mittelung gerechnet wurde. Um zu prüfen, welche der genannten Unterschiede der genauen Form des Quantenpunkts geschuldet sind, wurde für eine Proberechnung die [Gol14]-Linsenform reproduziert. Diese Rechnung wurde zum besseren Vergleich sowohl in Hopping- als auch in On-site-Mittelung durchgeführt. Da die meisten der erhaltenen Zustände sich als optisch identisch mit denen der Kugelkappenform erwiesen haben, sind in Abb. 39 nur diejenigen Zustände mit erkennbaren Abweichungen gegenüber denen in den Abb. 36/37, S. 54 aufgetragen.

Bei den Zuständen der Hopping-Mittelung in Abb. 39 ist zu beachten, dass alle Elektronenzustände – auch die nicht abgebildeten – gegenüber vorherigen Rechnungen um  $90^\circ$  gedreht sind. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, dass der Quantenpunkt durch die veränderte Form eine andere Facettierung durch die Gittersymmetrie erhält. Außerdem sind die Elektronen-Zustände 5 und 6 energetisch vertauscht, sodass  $e_5$  mit bisherigen  $e_6$ -Zuständen zu vergleichen ist; der 6. Zustand ist optisch identisch mit dem bisherigen  $e_5$  und deshalb nicht abgebildet. Bezuglich der Form der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten weicht  $e_4$  am auffälligsten ab: Die bisher nahezu vierzählig aussehende Symmetrie ist einer deutlichen Zweizähligkeit gewichen – zwei der gegenüberliegenden „Keulen“ liegen merklich dichter beieinander und bilden vermutlich den bei

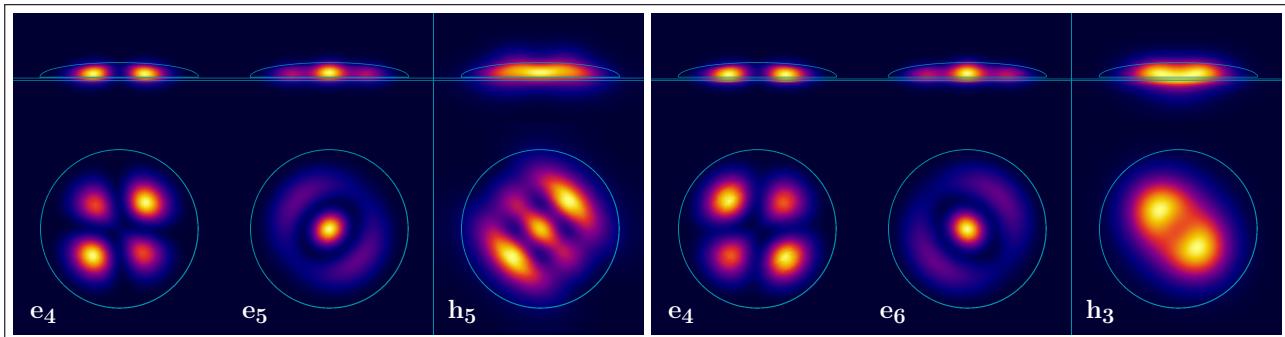


Abbildung 39: Mittelungsdarstellungen der  $x$ - $y$ -/ $x$ - $z$ -Aufenthaltswahrscheinlichkeiten ausgewählter Elektronen- und Loch-Zustände der [Gol14]-Superzelle (InAs-Konzentration in der Nanostruktur: 100 %; mit Spin-Bahn-Wechselwirkung). Links: Hopping-Mittelung, rechts: On-site-Mittelung. Jeder gezeigte Zustand ist zweifach entartet.

d-Orbitalen zu erwartenden Ring, der auch in [Gol14] (Abb. 38) erahnbar ist. Auch  $e_5$  ähnelt deutlich mehr dem entsprechenden [Gol14]-Zustand ( $e_6$ ), da die lokalen Maxima im äußeren Ring wesentlich stärker sind als bei  $e_6$  in Abb. 36, S. 54. Die Lochzustände sind bis auf  $h_5$  optisch identisch zu denen der Kugelkappenform; bei letzterem fällt in  $x$ - $z$ -Darstellung auf, dass es eher ein einziges, mittiges Maximum gibt anstelle der bisherigen zwei Maxima. Diese Abweichung ist minimal, deutet aber darauf hin, dass bei allen Zuständen subtile Unterschiede auftreten könnten, die in den hier gewählten Darstellungen nicht erkennbar sind.

In der On-site-Mittelung kommt es zu ähnlichen Abweichungen: Bei den Zuständen  $e_4$  und  $e_6$  treten die bereits bei der Hopping-Mittelung festgestellten Veränderungen auf; beide sind also jeweils ähnlicher zu den [Gol14]-Pendants. Außerdem stimmen sie – im Gegensatz zu den Hopping-Zuständen – sogar in ihrer Ausrichtung und Reihenfolge mit den [Gol14]-Zuständen überein. Die Löcher-Zustände wirken wiederum zum Großteil identisch zur vorherigen Rechnung; beim Zustand  $h_3$  tritt jedoch ein deutlicheres Minimum zwischen den Peaks auf als bei der Kugelkappen-Rechnung, sodass dieser Zustand mit dem [Gol14]-Ergebnis noch mehr übereinstimmt.

Die Energieniveaus bei beiden Superzellen sind sehr ähnlich mit Abweichungen zwischen 0,0 % und 4,4 % voneinander. Insgesamt lässt sich also sagen, dass die veränderte Form des Quantenpunkts sowohl qualitativ als auch quantitativ wenig ausmacht; die wenigen subtilen Abweichungen stellen Charakteristika dar, die auch in den [Gol14]-Ergebnissen auftreten, sodass unsere Rechnung insoweit verifiziert wird. Die gravierenden Unterschiede müssen der Verspannung zugeschrieben werden, die – wie bereits beschrieben – vor allem die Loch-Zustände stark beeinflusst. Da die On-site-Mittelung auch im Vergleich mit der Relaxationsrechnung durchgängig bessere Ergebnisse liefert hat als die Hopping-Mittelung, wird unsere Einschätzung dieser Methode als die physikalischere nochmals bestätigt.

### 4.2.3 Skalieren der Zustände mit der Größe des Systems

Nachdem nun unsere Methode verifiziert wurde, soll das Verhalten der Zustände bei kleineren Systemen aus Nanostruktur und Puffer untersucht werden. Dazu wurde die bekannte Superzelle (Abb. 29, S. 48) auf verschiedene Größen skaliert, wobei das Verhältnis aus Quantenpunkt durchmesser und -höhe, Benetzungsschichtdicke sowie Superzellenabmessungen jeweils näherungsweise beibehalten wurde (s. Tab. 4). Die In-Konzentration der Nanostruktur beträgt dabei in jedem der Systeme 100 %.

Superzelle	Breite in EZ Å		Höhe in EZ Å		Quantenpunkt d in Å	h in Å	WL-Dicke in ML
1	12	67,8396	6	33,9198	45,2264	2,8267	1
2	18	101,7594	10	56,5330	73,4929	5,6533	1
3	30	169,5990	16	90,4528	124,3726	11,3066	1
4	48	271,3584	26	146,9858	192,2122	16,9599	2
5	60	339,1980	32	180,9056	248,7452	22,6132	2

Tabelle 4: Größen der simulierten Superzellen und Abmessungen der jeweiligen Nanostruktur.

Die Berechnungen dieser Superzellen erfolgten ausschließlich in On-site-Mittelung, da diese, wie oben gezeigt, die realistischeren Ergebnisse liefert. Außerdem wurde die Spin-Bahn-Wechselwirkung berücksichtigt. In den Abb. 40 und 41 sind die so erhaltenen Energien der bis zu 6 ersten Elektron- bzw. Lochzustandspaare gegen die Systemgröße aufgetragen. Dabei wurden von jedem System nur diejenigen Zustände ausgewählt, die eine zweifache Entartung aufweisen – gerade in kleineren Superzellen ist bei höheren, ungebundenen Zuständen die Spin-Entartung teilweise aufgehoben, was vermutlich auf die numerischen Grenzen des Modells zurückzuführen ist. Zur besseren Orientierung wurden außerdem die Benetzungsschichtbandkanten  $E_{e,h}^{WL}$  gemäß Tab. 1, S. 46 sowie die Bandkanten des Puffermaterials GaAs  $E_{e,h}^B$  eingezeichnet.

Bei den Elektronen (Abb. 40) wird deutlich, dass bereits eine sehr kleine Quantenpunktgröße zu einer hohen Anzahl gebundener Zustände führt: Schon beim 2. System ( $\approx 30\%$  der Abmessungen von System 5) sind 3 der betrachteten 6 Zustände im Quantenpunkt gebunden, die übrigen in der Benetzungsschicht. Schon bei der halben Superzellen-/Quantenpunktgröße (System 3) sind alle 6 Elektronen-Zustände im Quantenpunkt gebunden und das Verhältnis der Energien zueinander entspricht bereits ungefähr dem der größeren Zellen. Eine interessante qualitative Skalierung weisen außerdem die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten auf: Der Zustand  $e_1$  hat bei jeder Superzelle erwartungsgemäß eine s-Symmetrie (nicht abgebildet); bei  $e_2$  und  $e_3$  dagegen wird eine Entwicklung der Form der p-„Keulen“ deutlich – in Abb. 42, S. 60 (links) ist jeweils der erste der beiden p-artigen Zustände der verschiedenen Systeme gezeigt ( $e_3$  ist natürlich jeweils orthogonal dazu): Während die Form der Aufenthaltswahrscheinlichkeit in kleineren Superzellen eher einer „8“ und damit den Ergebnissen der Hopping-Mittelung ähnelt (vgl. Abb. 36, S. 54 oder Abb. 38, S. 56), wird sie bei größeren Zellen immer elliptischer und

nähert sich der aus Abb. 37, S. 54 bekannten Geometrie an. Die höheren Zustände  $e_4$ ,  $e_5$  und  $e_6$ , die ab dem 3. System im Quantenpunkt gebunden sind (s. Abb. 42, rechts), ähneln zunächst ebenfalls mehr den Aufenthaltswahrscheinlichkeiten aus [Gol14] (vgl. Abb. 38, S. 56, wobei der 5. und 6. Zustand im Vergleich dazu vertauscht sind), wandeln sich aber mit System 4 in die aus Abb. 37 bekannten Geometrien um – diese Zustände wurden nicht abgebildet, da optisch keine Unterschiede zu den Aufenthaltswahrscheinlichkeiten des 5. Systems bestehen.

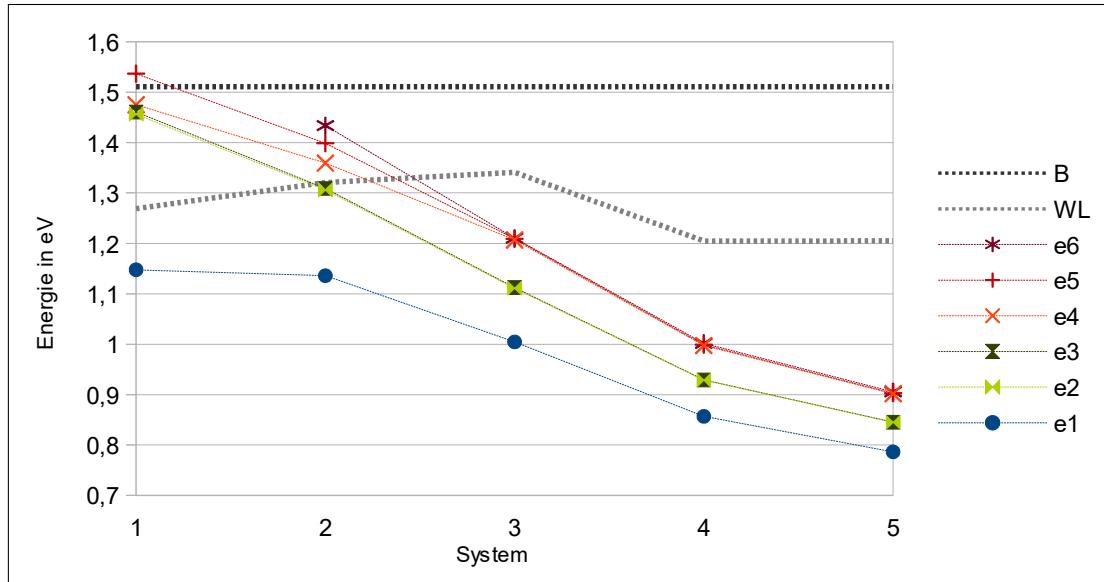


Abbildung 40: Skalierung der ersten Elektron-Zustände mit der Größe des Systems (s. Tab. 4), mit eingetragenen Bandkanten von Benetzungsschicht (WL) und Puffer (B).

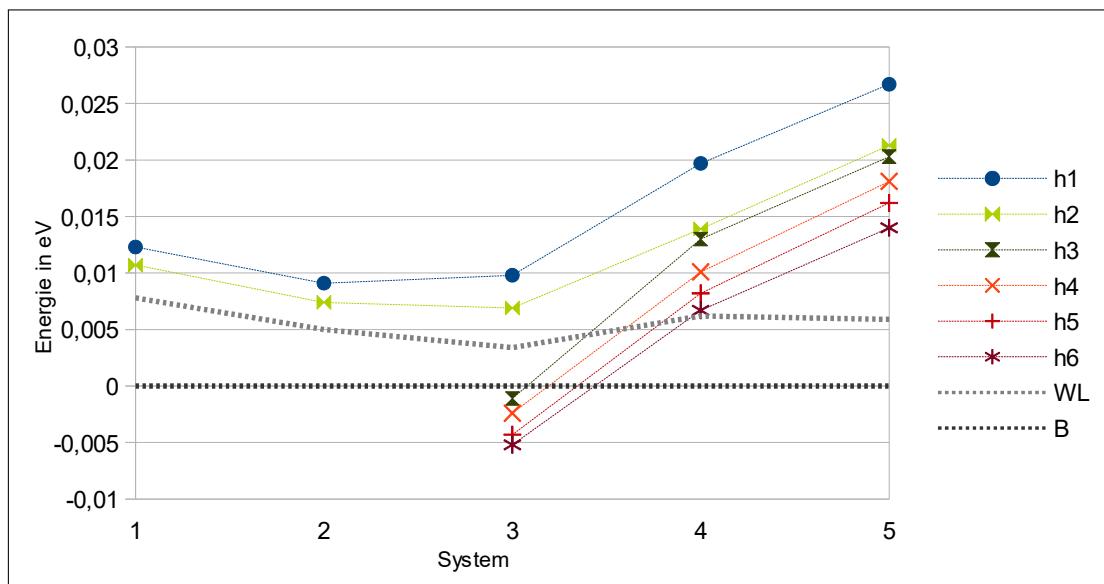


Abbildung 41: Skalierung der ersten Loch-Zustände mit der Größe des Systems (s. Tab. 4), mit eingetragenen Bandkanten von Benetzungsschicht (WL) und Puffer (B).

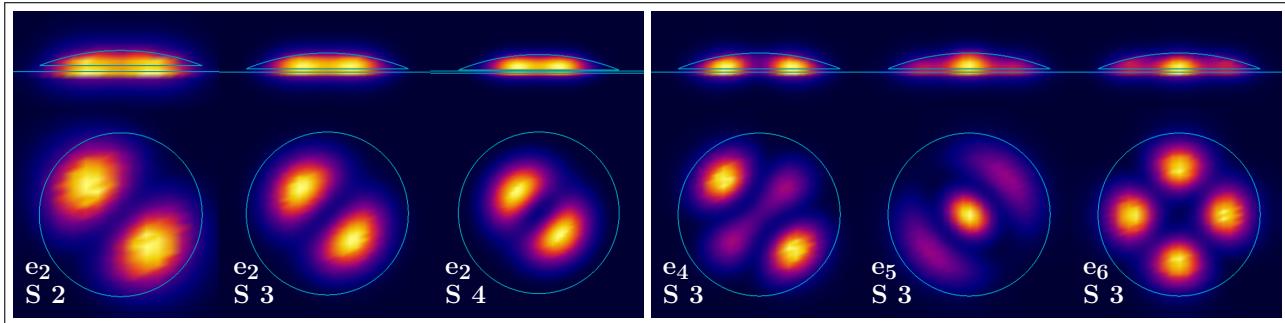


Abbildung 42: Mittelungsdarstellungen der  $x$ - $y$ -/ $x$ - $z$ -Aufenthaltswahrscheinlichkeiten ausgewählter Elektronenzustandspaare in unterschiedlichen Superzellen (S) gemäß Tab. 4, S. 58. Berechnung in On-site-Mittelung, mit Spin-Bahn-Wechselwirkung. Die „Körnigkeit“ bei S 3 ist ein Effekt der Mittelungsdarstellung (s. Kap. 3.6.1).

Betrachten wir nun die Energien der Lochzustände (s. Abb. 41) in Abhängigkeit von der Superzellengröße: Bis zum 3. System sind ausschließlich die ersten zwei Zustände im Quantenpunkt gebunden; die übrigen liegen mit sehr großem Abstand dazu im Kontinuumsbereich. Dies führt zu interessanten Geometrien dieser zwei gebundenen Lochzustände – in Abb. 43 (links) anhand von System 3 gezeigt, da keine qualitativen Unterschiede zu den ersten beiden Systemen bestehen: Beide Aufenthaltswahrscheinlichkeiten scheinen eine identische s-artige Symmetrie aufzuweisen, doch in der  $x$ - $z$ -Darstellung wird deutlich, dass  $h_2$  in  $z$ -Richtung viel weiter ausgedehnt ist und eine nahezu  $p_z$ -artige Symmetrie mit zwei Peaks auf den Rändern der Nanostruktur besitzt. Ab dem 4. System liegen alle 6 betrachteten Zustände im Quantenpunkt, da die Belegungsschicht nun aus zwei Monolagen statt einer besteht, was die Loch-Energien offenbar sehr stark anhebt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten haben überwiegend die zu erwartenden Symmetrien:  $h_1$  weist die bekannte s-Symmetrie auf und  $h_{4,5}$  sind qualitativ identisch mit den entsprechenden Zuständen des 5. Systems – diese drei Zustände sind daher nicht abgebildet. Die beiden p-artigen Zustände dagegen –  $h_2$  und  $h_3$  – weichen optisch leicht von System 5 ab (s. Abb. 43, rechts): Statt einer Hantelform ist in der  $x$ - $y$ -Darstellung nur jeweils ein längliches Maximum zu sehen. In der  $x$ - $z$ -Mittelung wird jedoch erkennbar, dass die p-„Keulen“ durchaus vor-

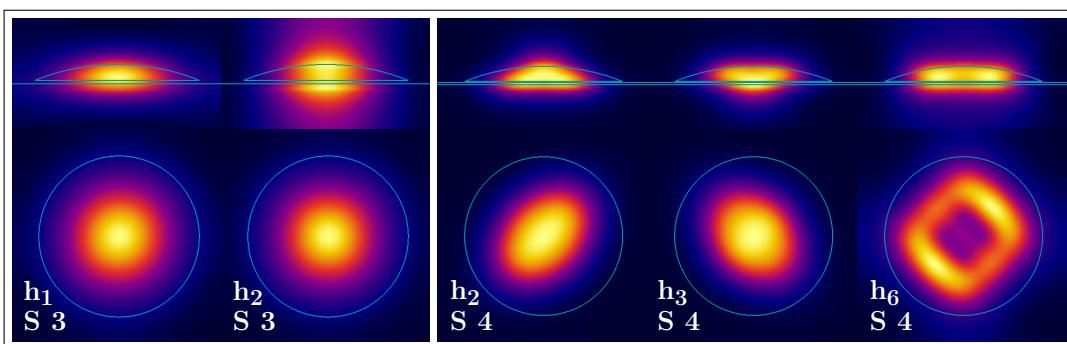


Abbildung 43: Mittelungsdarstellungen der  $x$ - $y$ -/ $x$ - $z$ -Aufenthaltswahrscheinlichkeiten ausgewählter Lochzustandspaare in unterschiedlichen Superzellen (S) gemäß Tab. 4, S. 58. Berechnung in On-site-Mittelung, mit Spin-Bahn-Wechselwirkung.

handen sind, aber von einem darüber- bzw. darunterliegenden zentralen Maximum in ihrer Intensität überdeckt werden. Erst bei größeren Quantenpunkten (vgl. Abb. 37, S. 54) rücken die beiden p-Maxima weit genug auseinander, um als einzelne Peaks wahrgenommen werden zu können. Der 6. Loch-Zustand weicht als einziger völlig von allen bisherigen Geometrien ab (s. Abb. 43, rechts). Möglicherweise ist er ein höherer Zustand, der durch die besondere Facettierung dieses speziellen Quantenpunktsystems mit dem sonst 6. Zustand getauscht wurde.

#### 4.2.4 Legierte Nanostrukturen

Neben der Superzellengröße wurde der Einfluss der In-Konzentration auf die Zustände untersucht, wofür wieder die Abmessungen der aus Abb. 29, S. 48 bekannten Superzelle verwendet wurden. Um die Ergebnisse optimal mit den reinen Nanostrukturen aus Kap. 4.2.2 vergleichen zu können, wurde dabei sowohl in On-site- als auch in Hopping-Mittelung gerechnet sowie die Spin-Bahn-Wechselwirkung berücksichtigt.

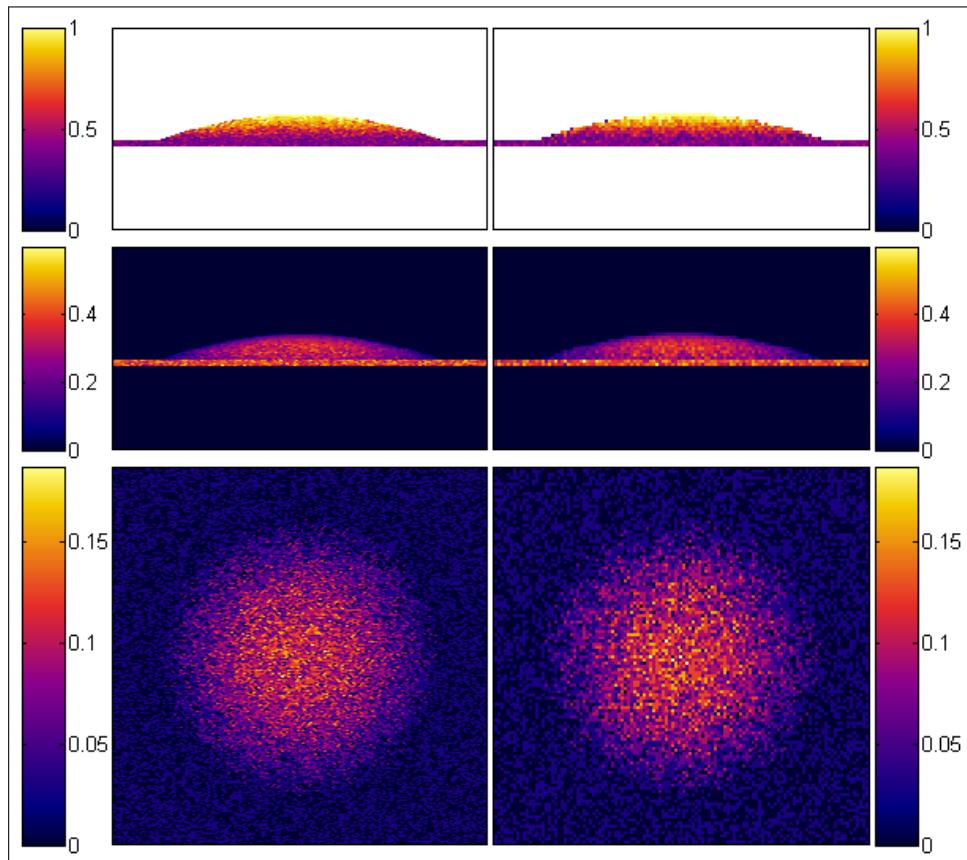


Abbildung 44: InAs- bzw. In-Konzentration in der Superzelle bei Konzentrationsgefälle in der Nanostruktur von 100 % (Spitze) zu 40 % (Basis und Benetzungsenschicht).  
Links: Hopping-Mittelung (In- und In zugeordnete As-Ionen werden betrachtet),  
rechts: On-site-Mittelung (nur In-Ionen werden betrachtet).  
Oben: bezogen auf  $(x, z)$ -Ion-Säulen innerhalb der Nanostruktur,  
Mitte: bezogen auf  $(x, z)$ -Ion-Säulen in gesamter Superzelle,  
unten: bezogen auf  $(x, y)$ -Ion-Säulen in gesamter Superzelle.

**Konzentrationsgradient** Wir simulieren zunächst einen möglichst realitätsgetreuen Quantenpunkt, der gemäß [GPK<sup>+</sup>14] eine linear ansteigende InAs-Konzentration im Bereich der Nanostruktur aufweist (vgl. Kap. 2.5): In der Benetzungsschicht sowie in der Basis des Quantenpunkts beträgt die Konzentration 40 % und steigt lagenweise bis auf 100 % in der Spitze an. Die Auswahl derjenigen Gitterplätze innerhalb einer Schicht, an denen Ionen durch Quantenpunktmaterial ersetzt wurden, erfolgte dabei durch Monte-Carlo-Bestimmungen, da reale Quantenpunkte natürlich auch keine exakt abgestuften Konzentrationswerte in den einzelnen Schichten aufweisen. In Hopping-Mittelung wurden neben den eingebundenen In-Ionen auch entsprechende Anteile zufällig gewählter As-Ionen ausgetauscht, indem deren Materialparameter durch InAs-Parameter ersetzt wurden; bei der On-site-Mittelung dagegen fand lediglich ein Einbinden von In-Ionen gemäß der jeweiligen Konzentration in der Schicht statt und die Parameter aller As-Ionen wurden anschließend anhand des Verhältnisses ihrer Ga- und In-Nachbarn gemittelt. Die resultierenden Konzentrationsverteilungen innerhalb der Superzelle werden für beide Mittelungen in Abb. 44 jeweils in *x*-*z*- und in *x*-*y*-Ansicht veranschaulicht: Für jede Säule hintereinanderliegender Ionen wurde dafür der Anteil an In-/InAs-Ionen berechnet – bezogen auf die Gesamtzahl der Ionen in dieser Säule innerhalb der Nanostruktur bzw. der gesamten Superzellenlänge – und farbcodiert aufgetragen.

In der ersten *x*-*z*-Ansicht in der Abbildung ist bei beiden Mittelungen deutlich der Konzentrationsgradient von 40 zu 100 % zu erkennen, da hier der In(As)-Anteil ausschließlich bezüglich der Ionen innerhalb der Nanostruktur aufgetragen wurde. Außerdem wird die durch die Monte-Carlo-Methode erzeugte zufällige Verteilung der Quantenpunktmaterial-Ionen deutlich. Die untere *x*-*z*-Darstellung zeigt die Konzentration bezogen auf die gesamte Superzelle, sodass in den Randbereichen des Quantenpunkts wesentlich schwächere effektive Konzentrationen resultieren, während sie in einem großen Bereich im Inneren des Quantenpunkts – dort, wo die Zustände hauptsächlich lokalisiert sind – ungefähr konstant bei  $\approx 35\%$  liegt. In der *x*-*y*-Ansicht ist zwar durch die dort erhöhte Konzentration deutlich der Umriss des Quantenpunkts erkennbar, aber die höchsten Konzentrationen ( $\lesssim 20\%$ ) treten in einem sehr begrenzten Bereich in der Mitte auf, da die In-reichsten Schichten der Nanostruktur ganz oben in der Kugelkappe liegen und somit nur geringe Ausdehnungen haben.

Der verringerte Anteil an InAs in der Nanostruktur geht mit erhöhten Zustandsenergien einher (s. Abbn. 45/46): Sowohl Löcher- als auch Elektronenzustände liegen in den Potentialtöpfen sehr viel weiter entfernt von der Bandlücke als bei den entsprechenden reinen Nanostrukturen (Abbn. 34/35, S. 52). Zudem ist bei höheren Zuständen zunehmend die Spin-Entartung aufgehoben, was natürlich physikalisch nicht einzusehen ist und nur auf numerische Ungenauigkeiten zurückgeführt werden kann. Wir werden im Folgenden ausschließlich die Zustände betrachten, welche die zu erwartende Entartung aufweisen.

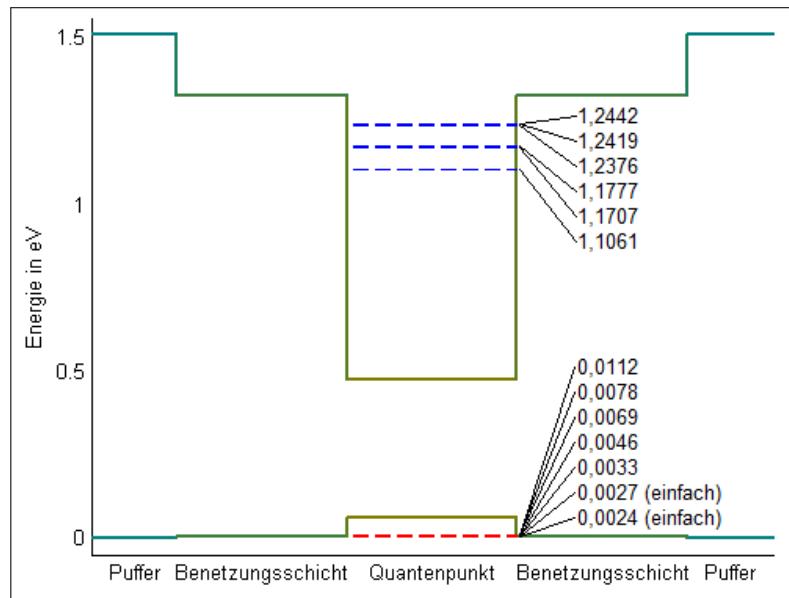


Abbildung 45: Potentialverlauf bei InAs-Konzentrationsgefälle in der Nanostruktur der Superzelle aus Abb. 29, S. 48, mit Elektronen- (blau) und Lochzuständen (rot), jeweils zweifach entartet (wenn nicht anders angegeben).  
Berechnung in Hopping-Mittelung, mit Spin-Bahn-Wechselwirkung.

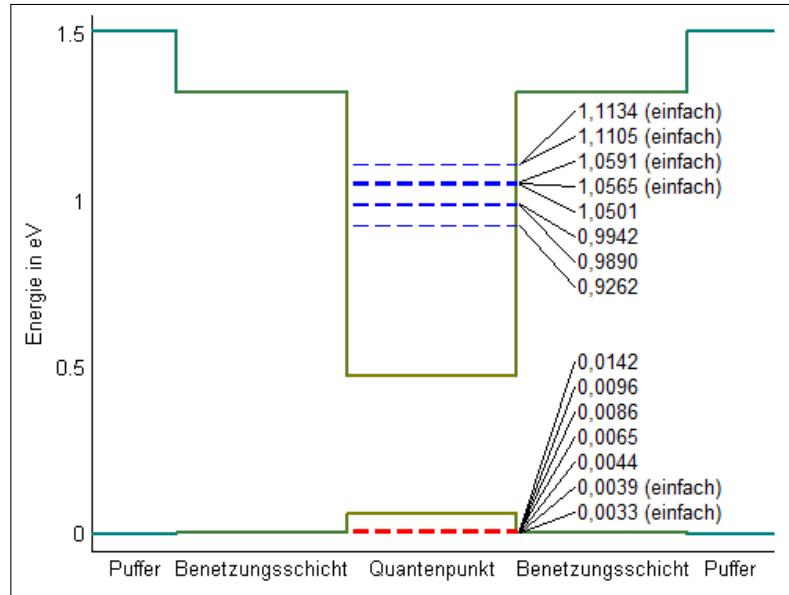


Abbildung 46: Potentialverlauf bei In-Konzentrationsgefälle in der Nanostruktur der Superzelle aus Abb. 29, S. 48, mit Elektronen- (blau) und Lochzuständen (rot), jeweils zweifach entartet (wenn nicht anders angegeben).  
Berechnung in On-site-Mittelung, mit Spin-Bahn-Wechselwirkung.

Die ungleichmäßige Verteilung der InAs-Ionen bewirkt gegenüber reinen Nanostrukturen eine zusätzliche Brechung der Quantenpunktsymmetrie. Dies führt zu interessanten Geometrien der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten, welche in den Abbn. 47 und 48 für die beiden Mittelungen aufgetragen sind.

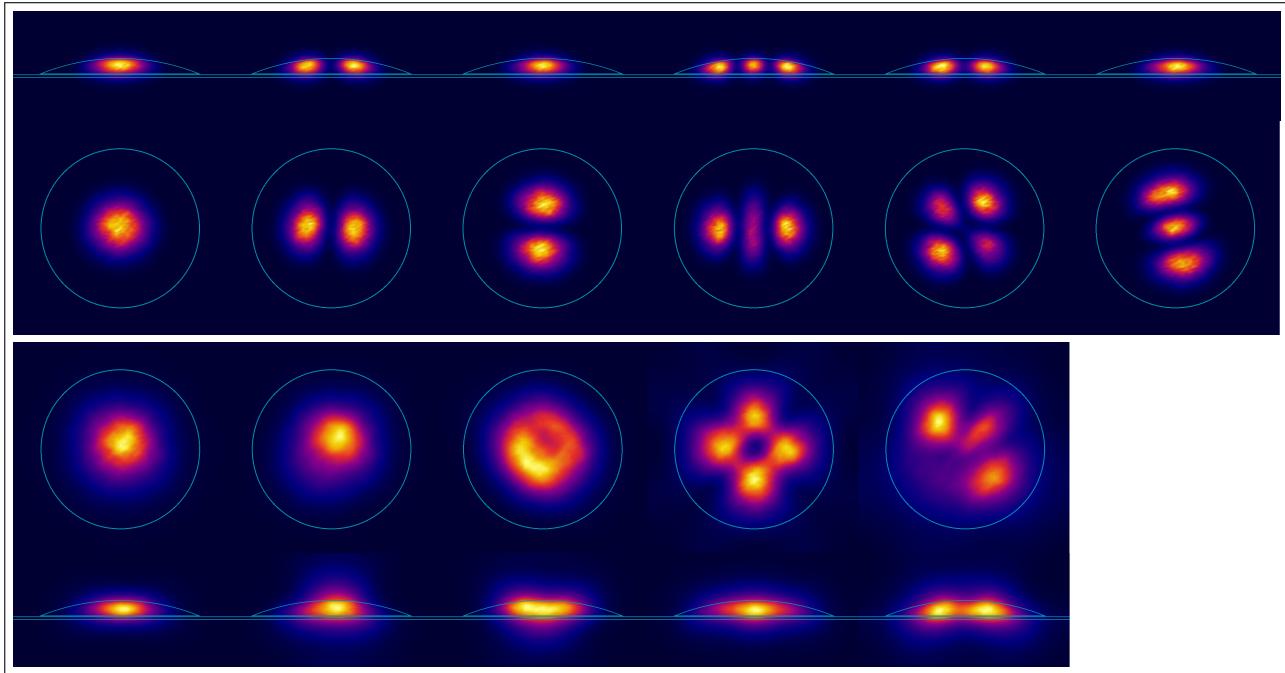


Abbildung 47: Mittelungsdarstellungen der  $x$ - $y$ -/ $x$ - $z$ -Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der ersten 6 Spin-entarteten Elektron- (oben) und Lochzustände (unten) der Superzelle aus Abb. 29, S. 48, InAs-Konzentration im Quantenpunkt: 100 % (Spitze) linear abfallend zu 40 % (Basis); in der Benetzungsschicht: 40 %. Berechnung in Hopping-Mittelung, mit Spin-Bahn-Wechselwirkung.

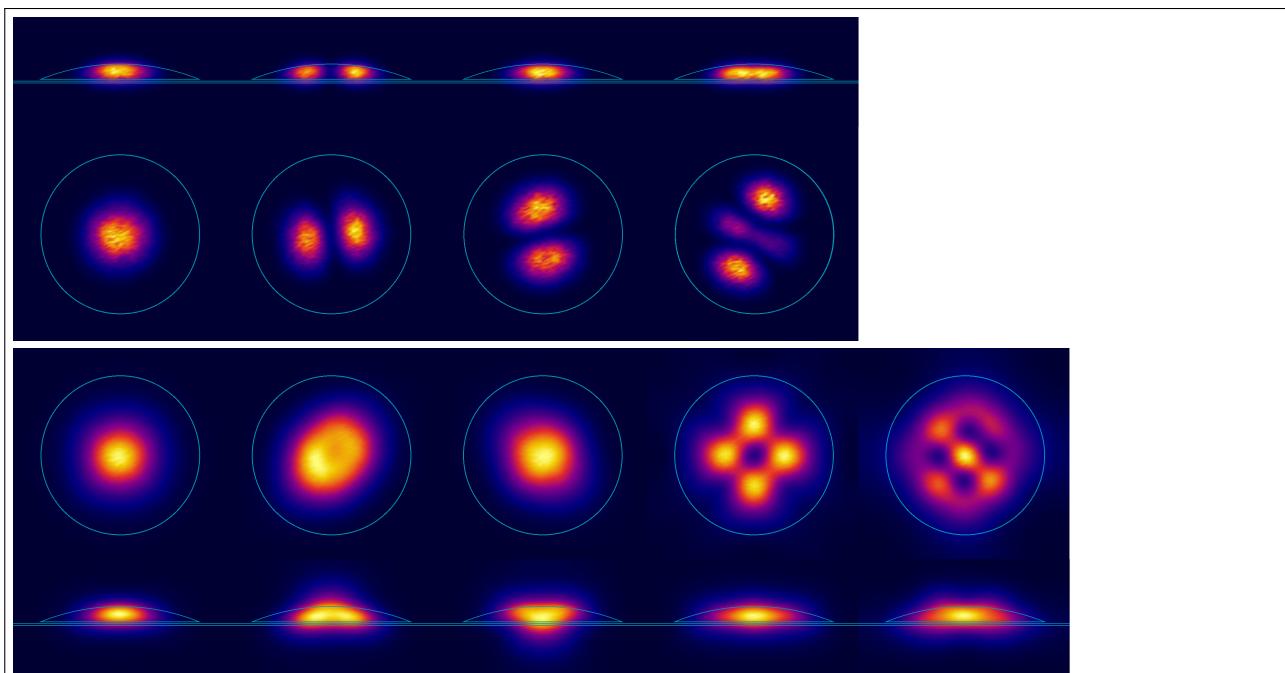


Abbildung 48: Mittelungsdarstellungen der  $x$ - $y$ -/ $x$ - $z$ -Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der ersten 6 Spin-entarteten Elektron- (oben) und Lochzustände (unten) der Superzelle aus Abb. 29, S. 48, In-Konzentration im Quantenpunkt: 100 % (Spitze) linear abfallend zu 40 % (Basis); in der Benetzungsschicht: 40 %. Berechnung in On-site-Mittelung, mit Spin-Bahn-Wechselwirkung.

Auffällig ist bei allen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten zunächst die grobe „Körnung“, die natürlich der geringen Dichte und zufälligen Verteilung der InAs-Ionen geschuldet ist. Qualitativ sind jedoch zumindest bei den (hier abgebildeten) Spin-entarteten Elektronenzuständen keine Unterschiede zwischen den beiden Mittelungen erkennbar; in der Hopping-Mittelung gibt es allerdings mehr entartete Zustände als bei der On-site-Mittelung. Die ersten drei Elektronenzustände zeigen deutlich die bekannten s- und p-Symmetrien – mit leicht gedrehten Ausrichtungen der p-„Orbitale“ gegenüber bisherigen Systemen, da die gesamte Symmetrie des Quantenpunkts natürlich durch die spezielle Verteilung der Quantenpunkt-Ionen modifiziert wurde. Interessanterweise tritt die in On-site-Mittelung bisher beobachtete ellipsenartige Verbiegung der p-„Keulen“ zueinander (vgl. Abb. 37, S. 54) hier nicht auf. Die d-artigen Zustände (sofern vorhanden) besitzen die bereits bekannten Geometrien aus [Gol14] (vgl. Abb. 38, S. 56), wobei sogar die Reihenfolge der Zustände übereinstimmt.

Erwartungsgemäß hat die Legierung mit dem Puffermaterial einen noch höheren Einfluss auf die Löcher: Während in beiden Mittelungen die p-artigen Symmetrien fast gänzlich verschwinden (wobei jedoch die Orthogonalität von  $h_2$  und  $h_3$  deutlich erkennbar bleibt), ist bei den d-artigen Zuständen zumindest eine deutliche Ähnlichkeit zu denen des reinen Systems (Abb. 37, S. 54) auszumachen:  $h_4$  stimmt qualitativ vollkommen überein; der Hopping-Zustand  $h_5$  ähnelt dem 6. Zustand in Abb. 37, und auch der On-site-Zustand  $h_5$  stimmt bis auf leichte Asymmetrien mit  $h_5$  des reinen Systems überein.

**Homogene Verteilung** Um neben der Legierung der Nanostruktur an sich auch den Einfluss der Verteilung des InAs-Anteils zu untersuchen, wurde in einer letzten Rechnung die gleiche absolute Anzahl an Quantenpunkt-Ionen wie beim Konzentrationsgefälle in die Superzelle eingebunden, nun jedoch homogen verteilt über die gesamte Nanostruktur. Sowohl für In als auch für InAs (On-site- bzw. Hopping-Mittelung) ergibt sich so eine mittlere Konzentration von  $\approx 50\%$  in Quantenpunkt und Benetzungsschicht. Die Konzentration bzgl. der Nanostruktur sowie die effektive Konzentration in der Superzelle sind in Abb. 49 dargestellt. So, wie der Konzentrationsgradient oben zu einer fast homogenen effektiven Konzentration im Quantenpunkt (bis auf die Randbereiche) geführt hat, bewirkt eine konstante Konzentration in der Nanostruktur auf die gesamte Superzelle bezogen einen umgekehrten Konzentrationsgradienten (s. untere  $x$ - $z$ -Darstellung in der Abbildung): In der oberen Hälfte des Quantenpunkts werden nur geringe Konzentrationen von  $\lesssim 20\%$  erzielt; die maximalen Konzentrationen von  $\approx 40\%$  sind auf den innersten Bereich in der Basis des Quantenpunktes beschränkt. Die Benetzungsschicht-Konzentration hebt sich mit Werten von über  $60\%$  deutlich davon ab und ist damit vermutlich relevanter für das Verhalten der Elektronen als der Quantenpunkt selbst. In der  $x$ - $y$ -Darstellung erhalten wir außerdem eine deutlich verteiltere effektive Konzentration im Vergleich zu Abb. 44, S. 61: Hohe Konzentrationen von  $\lesssim 20\%$  treten in einem viel größeren Bereich innerhalb der Quantenpunktsgrenzen auf.

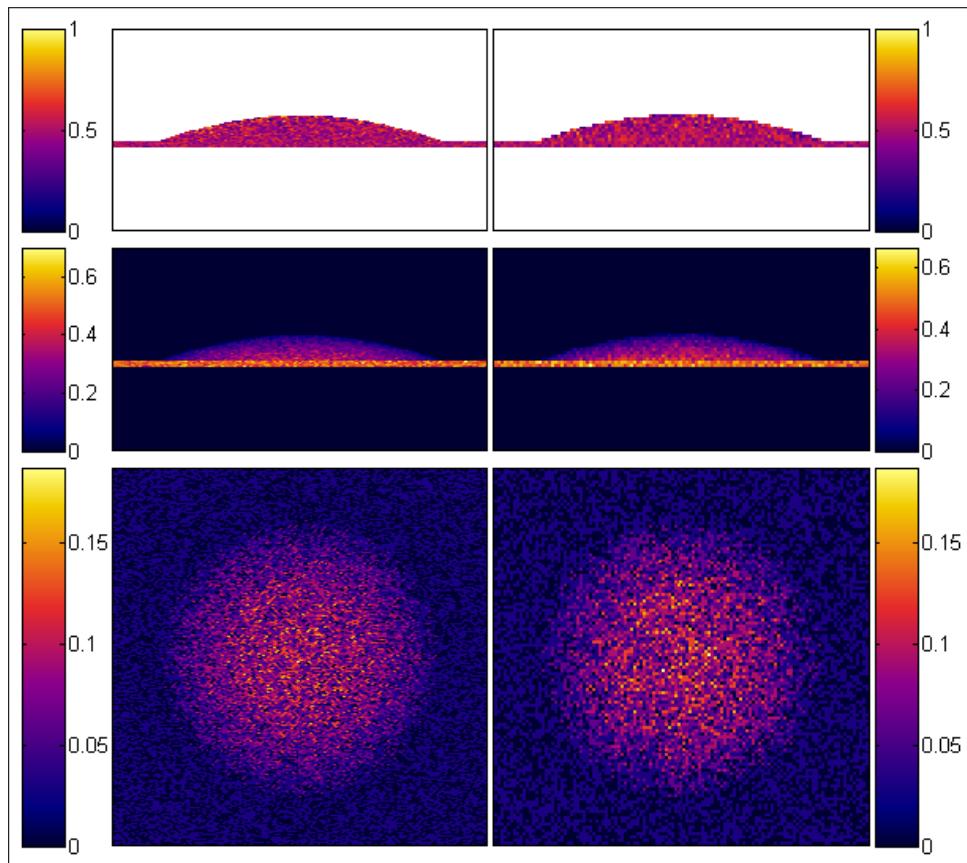


Abbildung 49: InAs- bzw. In-Konzentration in der Superzelle bei homogener Verteilung mit einer Konzentration von 50 % in der Nanostruktur.

Links: Hopping-Mittelung (In- und In zugeordnete As-Ionen werden betrachtet), rechts: On-site-Mittelung (nur In-Ionen werden betrachtet).

Oben: bezogen auf  $(x, z)$ -Ion-Säulen innerhalb der Nanostruktur,

Mitte: bezogen auf  $(x, z)$ -Ion-Säulen in gesamter Superzelle,

unten: bezogen auf  $(x, y)$ -Ion-Säulen in gesamter Superzelle.

Die oben beschriebenen Charakteristika der homogenen In(As)-Verteilung in der Nanostruktur bewirken erwartungsgemäß eine noch stärkere Erhöhung der Energiedichten, wie in den Abb. 50 und 51 einzusehen ist: Bei der Hopping-Mittelung sind die beiden letzten Loch-Zustände sogar gar nicht mehr im Quantenpunkt, sondern nur noch in der Benetzungsenschicht gebunden. Außerdem ist bei der On-site-Mittelung schon der dritte Elektron-Zustand nicht mehr Spin-entartet, sodass leider nur wenige Ergebnisse zum Vergleich zur Verfügung stehen: In den Abb. 52 und 53, S. 68 sind die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Spin-entarteten Zustände aufgetragen. Interessanterweise erhalten wir genau die gleichen Geometrien wie mit Konzentrationsgradienten (vgl. Abb. 47/48, S. 64). Die veränderte Verteilung der einzelnen Ionen scheint also in diesem Falle nur quantitative Unterschiede (bei den Energiedichten) sowie sehr leichte Abweichungen in der Form der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten zu bewirken (z. B. bei  $e_6$  in Hopping-Mittelung sowie  $h_2$  und  $h_5$  in On-site-Mittelung).

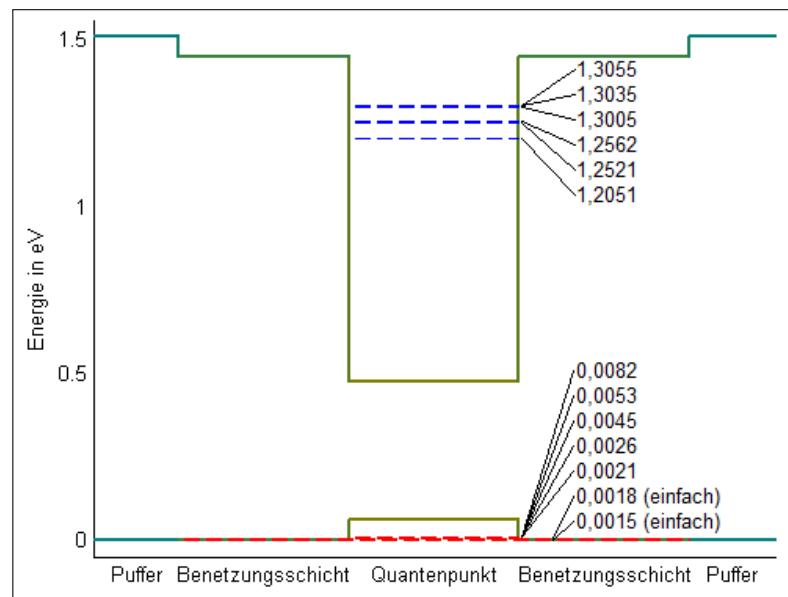


Abbildung 50: Potentialverlauf bei homogener InAs-Konzentration in der Nanostruktur der Superzelle aus Abb. 29, S. 48, mit Elektronen- (blau) und Lochzuständen (rot), jeweils zweifach entartet (wenn nicht anders angegeben).  
Berechnung in Hopping-Mittelung, mit Spin-Bahn-Wechselwirkung.

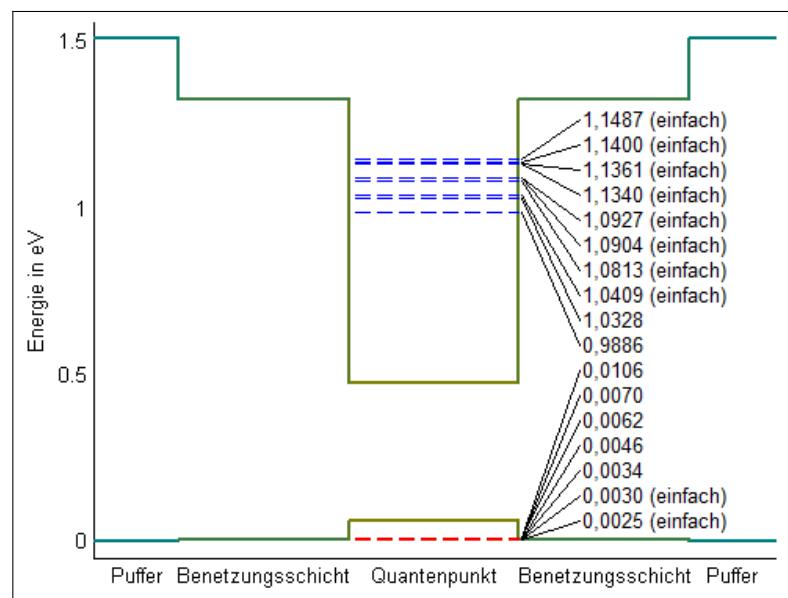


Abbildung 51: Potentialverlauf bei homogener In-Konzentration in der Nanostruktur der Superzelle aus Abb. 29, S. 48, mit Elektronen- (blau) und Lochzuständen (rot), jeweils zweifach entartet (wenn nicht anders angegeben).  
Berechnung in On-site-Mittelung, mit Spin-Bahn-Wechselwirkung.

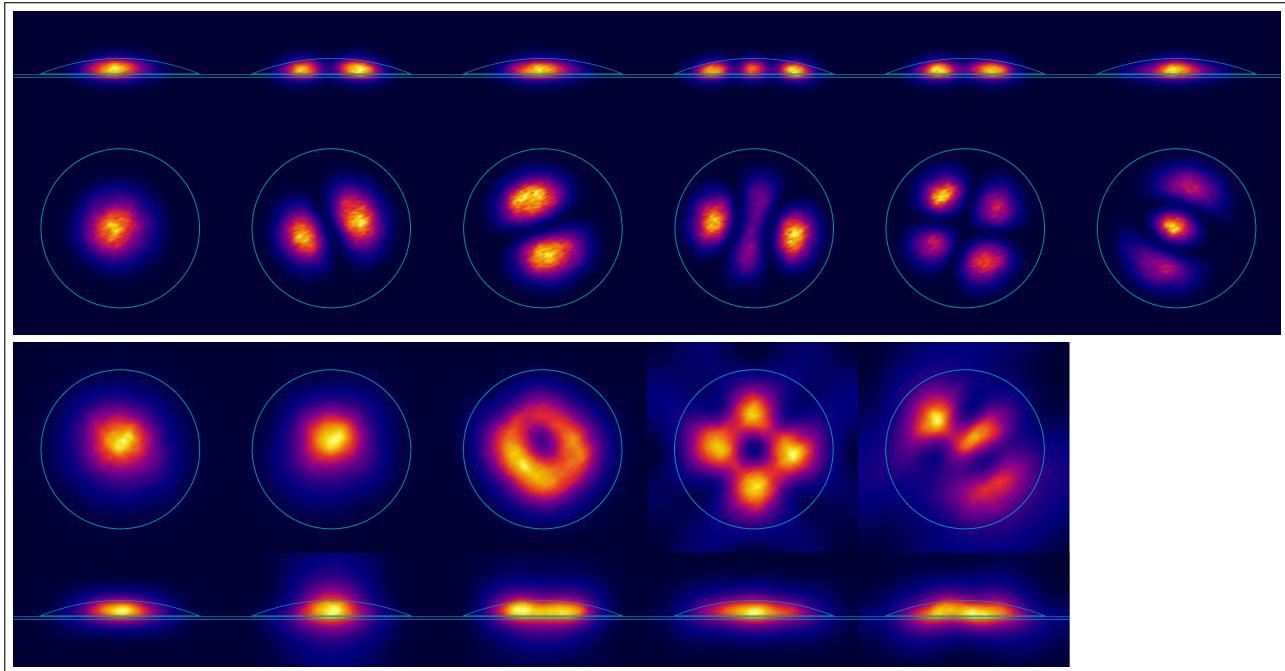


Abbildung 52: Mittelungsdarstellungen der  $x$ - $y$ -/ $x$ - $z$ -Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der ersten 6 Spin-entarteten Elektron- (oben) und Lochzustände (unten) der Superzelle aus Abb. 29, S. 48, InAs-Konzentration in Quantenpunkt und Benetzungsenschicht: 50 %.

Berechnung in Hopping-Mittelung, mit Spin-Bahn-Wechselwirkung.

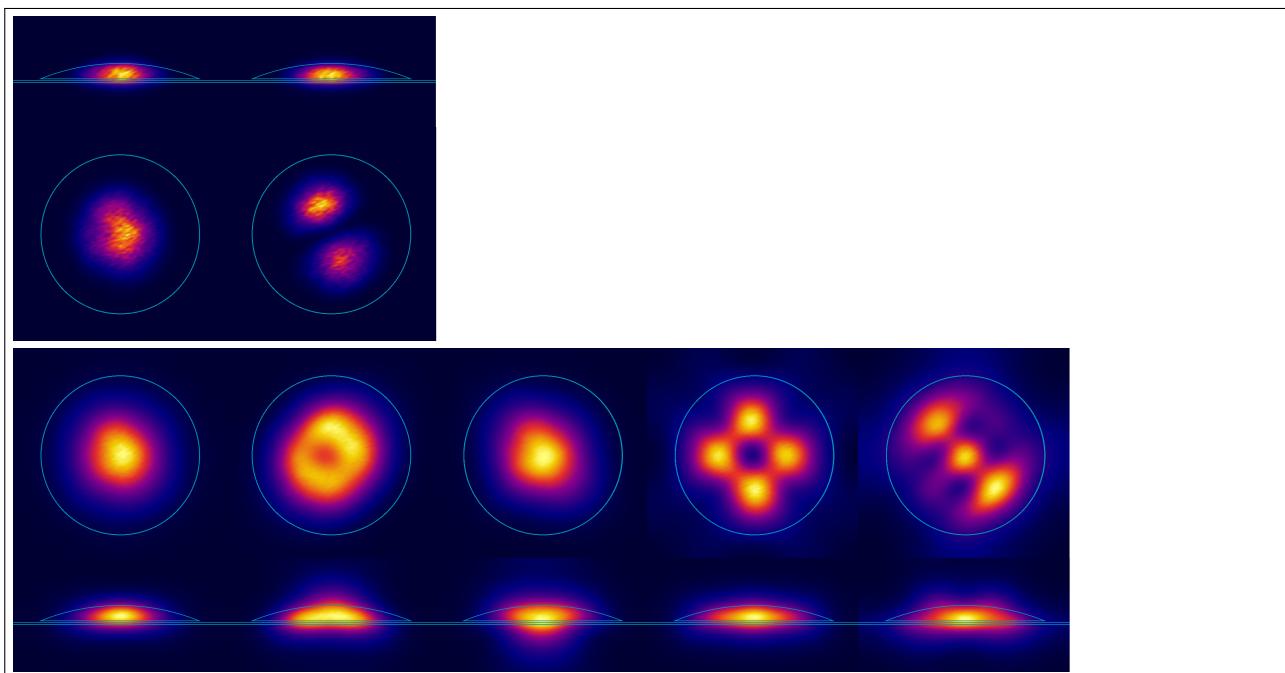


Abbildung 53: Mittelungsdarstellungen der  $x$ - $y$ -/ $x$ - $z$ -Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der ersten 6 Spin-entarteten Elektron- (oben) und Lochzustände (unten) der Superzelle aus Abb. 29, S. 48, In-Konzentration in Quantenpunkt und Benetzungsenschicht: 50 %.

Berechnung in On-site-Mittelung, mit Spin-Bahn-Wechselwirkung.

## 5 Zusammenfassung

Wir konnten mit Hilfe des  $sp^3s^*$ -Tight-Binding-Modells Quantenpunkte realistisch simulieren und den Einfluss verschiedener Näherungen auf die Eigenzustände studieren: Deutlich geworden sind die Auswirkungen der Spin-Bahn-Wechselwirkung wie etwa die Aufspaltung  $\Delta E_{\text{SO}}$  der Loch-Valenzbänder sowie die damit verbundene Bildung echter s- und p-artiger Symmetrien der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten. Außerdem konnten wir durch Vergleich mit der vorliegenden Dissertation [Gol14] die Signifikanz der Verspannung im Material herausstellen. Als wichtige Fortsetzung der Untersuchungen in [Gol14] haben wir die Unterschiede und Vorzüge von Hopping- und On-site-Mittelung erforscht – letztere Methode wurde in obiger Dissertation nicht behandelt. Obwohl die dort berücksichtigte Verspannung im Material in dieser Arbeit vernachlässigt wurde, konnten wir durch die Anwendung der On-site-Mittelung viele wichtige Charakteristika der Ergebnisse aus [Gol14] reproduzieren, die bei der Berechnung in Hopping-Mittelung gefehlt hätten: Dazu zählen z. B. die korrekten Geometrien der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten bei den p-artigen Loch-Zuständen sowie den d-artigen Elektron-Zuständen.

Auch der Einfluss der Quantenpunktform wurde untersucht, indem die Kugelkappenlinse einer gestauchten Kugelhälfte gegenübergestellt wurde. Diese nur leichte Variation der Form brachte vor allem quantitative Abweichungen mit sich; bei gravierenderen Unterschieden in der Form – z. B. bei der Wahl eines pyramidalen Quantenpunkts – sind jedoch noch größere quantitative sowie auch qualitative Abweichungen zu erwarten (vgl. [Gol14]). Wir haben außerdem die Skalierung des Systems auf kleinere Superzellengrößen detailliert untersucht. Interessant dabei war vor allem das Auftreten des Paars aus zwei s-artigen Lochzuständen bei kleineren Superzellen, in denen ausschließlich diese zwei Lochzustände im Quantenpunkt gebunden waren. Erst bei größeren Quantenpunkten ( $d \gtrsim 190 \text{ \AA}$ ), bei denen mehr (Loch-)Zustände im Quantenpunkt gebunden waren, traten wieder die bekannten s-, p- und d-artigen Symmetrien auf.

Zuletzt haben wir die Effekte erniedriger In-Konzentrationen innerhalb der Nanostruktur erforscht. Dabei wurde vor allem bei den Loch-Zuständen ein starker Einfluss der Konzentration auf die Symmetrien deutlich. Wir haben in diesem Zusammenhang zunächst ein Konzentrationsgefälle im Quantenpunkt simuliert, wie es sich bei realen Quantenpunkten tatsächlich einstellt, sowie als Kontrast dazu eine unrealistische homogene In-Verteilung innerhalb der gesamten Nanostruktur (bei gleicher absoluter Menge des Quantenpunktmaterials) gegenübergestellt, um die Auswirkungen der genauen Verteilung des InAs innerhalb der Nanostruktur herauszustellen. Die homogene Verteilung führte gegenüber dem Konzentrationsgefälle zu teilweise starken Anhebungen der Zustandsenergien, während die Symmetrien der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten zum Großteil gleich blieben.

Die Erforschung all dieser Aspekte war nur deshalb so detailliert möglich, weil wir in dieser Arbeit ein Modell entwickelt haben, mit dem wir in der Lage sind, Quantenpunkte atomgetreu zu simulieren. Ich möchte daher nochmals ein Augenmerk auf die Mächtigkeit der Tight-Binding-

Methode richten: Mit ihr können in Kristallverbänden aus Millionen von Atomen die Effekte verschiedener Quantenpunktgeometrien, -legierungen und der Materialverspannung auf atomarer Auflösung exakt beschrieben und untersucht werden, wobei auch die Kristallsymmetrie automatisch korrekt wiedergegeben wird. Es war daher für die Arbeitsgruppe Jahnke von großer Bedeutung, dass umfassende Kenntnisse über das Tight-Binding-Modell wieder aufgearbeitet wurden und nun auch weiterhin erhalten werden können: Auf der Basis dieser Masterarbeit bzw. der Dissertation [Gol14] wird gerade im Rahmen einer aktuell laufenden Doktorarbeit [CarBD] weiter an Quantenpunkt-Systemen geforscht – mit Hilfe der hier vorgestellten semi-empirischen Tight-Binding-Methode.

## 6 Ausblick

Um mit unserem Tight-Binding-Modell noch realistischere Ergebnisse zu erzielen, muss, wie bereits erwähnt, noch die Verspannung im Material berücksichtigt werden, indem eine Relaxationsrechnung wie in [Gol14] angeschlossen wird. Diese haben wir hier aus Zeitgründen weggelassen, aber durch die Einführung der ZZN-Basis unter Verwendung von Richtungscosinus alle nötige Vorarbeit geleistet. Mit durchgeführter Verspannungsrechnung lassen sich dann die verschiedenen Quantenpunkt-Systeme höchst realistisch simulieren und deren Eigenschaften durch die Anpassung von Form, Größe, Material etc. des Quantenpunktes verbessern. Das hier vorgestellte InGaAs-Quantenpunkt-System etwa konnte mit Hilfe solcher Tight-Binding-Rechnungen in seinen optischen Eigenschaften immer besser angepasst werden: Um nämlich Quantenpunkte als optische Bauteile zu verwenden, muss die Emissionsenergie in vorgegebenen Wellenlängenbereichen liegen. Aktuelle Glasfaserkabel, die zur Telekommunikation verwendet werden, haben Absorptionsminima um  $1,3\text{ }\mu\text{m}$  sowie  $1,55\text{ }\mu\text{m}$  [Pal92], was für Quantenpunkte – gerade beim Gebrauch als Einzelphotonenquellen – eine absolute Notwendigkeit erzeugt, bei solchen Wellenlängen zu emittieren. Beim InGaAs-System, dessen Grundzustands-Wellenlänge normalerweise unterhalb von  $1\text{ }\mu\text{m}$  liegt, ist es durch die Integration einer sog. *strain reducing layer* (SRL) gelungen, die Emissionswellenlänge des Grundzustands in den  $1,3\text{ }\mu\text{m}$ -Bereich anzuheben [Gol14]. Eine SRL ist eine relativ dicke Schicht aus InGaAs, die oberhalb der Benetzungsenschicht eingebunden wird und die Verspannung im Quantenpunkt verringert (daher die Bezeichnung). Dies führt zu einer Verkleinerung der Bandlücke und somit zu größeren Wellenlängen der emittierten Photonen.

Der InGaAs-Quantenpunkt ist also ein gutes Beispiel für ein System, bei dem gezieltes Engineering mit theoretischen und experimentellen Methoden betrieben wurde, um die gewünschten Eigenschaften zu erhalten. Dazu erfolgte eine enge Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Jetter von der Universität Stuttgart, in der diese Quantenpunkte gewachsen wurden (s. dazu [Gol14, Car15]).

Ein weiteres vielversprechendes Materialsystem besteht aus einem nahezu reinen pyramidalen InAs-Quantenpunkt, der in das quaternäre Puffermaterial AlGaInAs eingebunden ist. Das Verhältnis der Atomsorten im Puffer wird dabei so gewählt, dass dessen resultierende Gitterkonstante der des InP-Substrats entspricht, auf welches er aufgewachsen wird, was die Verspannung in der gesamten Superzelle verringert. Dieses System wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. P. Reithmaier in Kassel entwickelt und hat genau die gewünschte Emissionswellenlänge von  $1,55\text{ }\mu\text{m}$ . Es wird ebenfalls im Rahmen der erwähnten Doktorarbeit [CarBD] ausführlich untersucht. Dabei wird außerdem eine Erweiterung unseres Modells auf die Einbeziehung auch übernächster Nachbarn getestet sowie Relaxationsrechnungen für die simulierten Quantenpunkte durchgeführt. In all diesen Rechnungen wird natürlich die in der Vorgängerarbeit [Gol14] verwendete Hopping-Mittelung durch die On-site-Methode ersetzt.

In dieser Arbeit haben wir uns auf Einteilcheneffekte beschränkt. Es können natürlich auch Vielteilchenberechnungen wie die *Configuration Interaction* angeschlossen und z. B. die Coulomb-Matrixelemente der Tight-Binding-Wellenfunktionen oder Exzitonen-Spektren betrachtet werden. Hierzu sei erneut auf [Gol14] verwiesen sowie auf die Masterarbeit [Car15], in der ausführlich die Multi-Exzitonen-Zustände in InGaAs-Quantenpunkten untersucht wurden.

Die Ergebnisse solcher und ähnlicher Berechnungen können dann dazu genutzt werden, aktuelle Quantenpunkt-Systeme weiter zu verbessern sowie die gewonnenen Erkenntnisse bei der Entwicklung neuer Materialsysteme anzuwenden.

## Literaturverzeichnis

- [AM76] ASHCROFT, N. W. ; MERMIN, N. D.: *Solid State Physics*. Harcourt College Publishers, 1976
- [BSMM06] BRONSTEIN, I. N. ; SEMENDJAJEW, K. A. ; MUSIOL, G. ; MÜHLIG, M.: *Taschenbuch der Mathematik*. Verlag Harri Deutsch, 2006
- [Car15] CARMESIN, C.: *Optische Eigenschaften von InGaAs-Quantenpunkten: Vielteilchen-Beschreibung der Multi-Exziton-Zustände im direkten Vergleich zum Experiment*, Universität Bremen, Masterarbeit, 2015
- [CarBD] CARMESIN, C.: (*noch unbetitelt*), Universität Bremen, Diss., TBD
- [CC75] CHADI, D. J. ; COHEN, M. L.: Tight-Binding Calculations of the Valence Bands of Diamond and Zincblende Crystals. In: *Phys. Stat. Sol. B* 68 (1975), Nr. 1, S. 405–419
- [CC87] CARDONA, M. ; CHRISTENSEN, N. E.: Acoustic deformation potentials and heterostructure band offsets in semiconductors. In: *Phys. Rev. B* 35 (1987), Nr. 12, S. 6182–6194
- [Cha77] CHADI, D. J.: Spin-orbit splitting in crystalline and compositionally disordered semiconductors. In: *Phys. Rev. B* 16 (1977), Nr. 2, S. 790–796
- [GB97] GRUNDMANN, M. ; BIMBERG, D.: Selbstordnende Quantenpunkte: Vom Festkörper zum Atom. In: *Phys. Bl.* 53 (1997), Nr. 6, S. 517–522
- [Gol14] GOLDMANN, E.: *From Structure to Spectra: Tight-Binding Theory of InGaAs Quantum Dots*, Universität Bremen, Diss., 2014
- [GPK<sup>+</sup>14] GOLDMANN, E. ; PAUL, M. ; KRAUSE, F. F. ; MÜLLER, K. ; KETTLER, J. ; MEHRTENS, T. ; ROSENAUER, A. ; JETTER, M. ; MICHLER, P. ; JAHNKE, F.: Structural and emission properties of InGaAs/GaAs quantum dots emitting at 1.3 μm. In: *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014), Nr. 15, S. 152102
- [Jah14] JAHNKE, F.: *Theoretische Festkörperphysik I*. Vorlesung, 2013–2014. – aufgeschrieben von Judith Schumann
- [Löw50] LÖWDIN, P.-O.: On the Non-Orthogonality Problem Connected with the Use of Atomic Wave Functions in the Theory of Molecules and Crystals. In: *J. Chem. Phys.* 18 (1950), Nr. 3, S. 365–375
- [MGJ01] MÁRQUEZ, J. ; GEELHAAR, L. ; JACOBI, K.: Atomically resolved structure of InAs quantum dots. In: *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001), Nr. 16, S. 2309–2311

- [Pal92] PAL, B. P.: *Fundamentals of Fibre Optics in Telecommunication and Sensor Systems*. New Age International Publishers, 1992
- [Pic06] PICKETT, W. E.: *Tight Binding Method: Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO)*. [yclept.ucdavis.edu/course/240C/Notes/tb.pdf](http://yclept.ucdavis.edu/course/240C/Notes/tb.pdf). Version: 2006.  
– Zugriff: 14.04.2015
- [Pry98] PRYOR, C.: Eight-band calculations of strained InAs/GaAs quantum dots compared with one, four, and six-band approximations. In: *Phys. Rev. B* 57 (1998), Nr. 12, S. 7190–7195
- [Sch07] SCHULZ, S.: *Electronic and Optical Properties of Quantum Dots: A Tight-Binding Approach*, Universität Bremen, Diss., 2007
- [SK38] STRANSKI, I. N. ; KRASTANOW, L.: Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander. In: *Monatsh. Chem.* 71 (1938), Nr. 1, S. 351–364
- [SK54] SLATER, J. C. ; KOSTER, G. F.: Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem. In: *Phys. Rev.* 94 (1954), Nr. 6, S. 1498–1524
- [VHD83] VOGL, P. ; HJALMARSON, H. P. ; DOW, J. D.: A Semi-empirical Tight-Binding Theory of the Electronic Structure of Semiconductors. In: *J. Phys. Chem. Solids* 44 (1983), Nr. 5, S. 365–378
- [VM01] VURGAFTMAN, I. ; MEYER, J. R.: Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys. In: *J. of Appl. Phys.* 89 (2001), Nr. 11, S. 5815–5875
- [WR04] WEI, Y. ; RAZEGHI, M.: Modeling of type-II InAs/GaSb superlattices using an empirical tight-binding method and interface engineering. In: *Phys. Rev. B* 69 (2004), Nr. 8, S. 085316
- [WZ98] WEI, S.-H. ; ZUNGER, A.: Calculated natural band offsets of all II-VI and III-V semiconductors: Chemical trends and the role of cation *d* orbitals. In: *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998), Nr. 16, S. 2011–2013

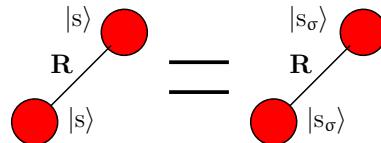
# Anhang

## A Nebenrechnungen

### A.1 Kartesische TB-Parameter in der ZZN-Basis

(Gleichungen 48–52, Seite 24)

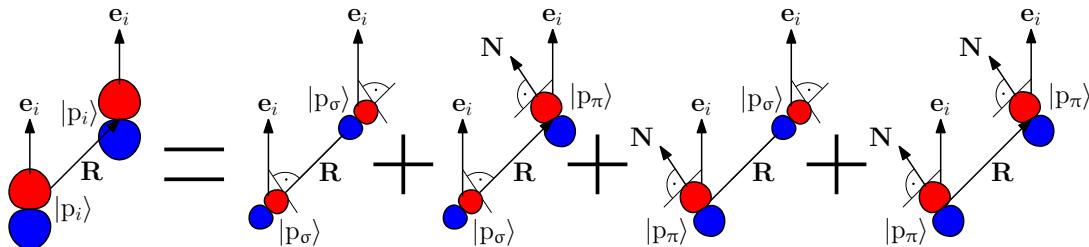
**V<sub>ss</sub>** (Gl. 48) Wegen der Kugelsymmetrie sind zwischen zwei s-Orbitalen grundsätzlich nur  $\sigma$ -Bindungen möglich:



$$\langle s | H | s \rangle = \langle s_\sigma | H | s_\sigma \rangle \quad (70)$$

$$\Rightarrow \boxed{V_{ss} = V_{ss}^\sigma} \quad (71)$$

**V<sub>xx</sub>** (Gl. 49) Beide p-Orbitale zerfallen jeweils in  $\sigma$ - und  $\pi$ -Anteil (vgl. Abb. 4, S. 12), sodass sich gemäß Gl. 24, S. 11 insgesamt 4 Summanden ergeben:

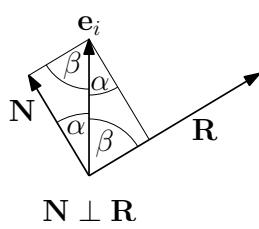


$$\begin{aligned} \langle p_i | H | p_i \rangle &= \left( \frac{\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{R}}{|\mathbf{R}|} \right)^2 \langle p_\sigma | H | p_\sigma \rangle + \frac{\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{R}}{|\mathbf{R}|} \frac{\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{N}}{|\mathbf{N}|} \langle p_\sigma | H | p_\pi \rangle \\ &\quad + \frac{\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{N}}{|\mathbf{N}|} \frac{\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{R}}{|\mathbf{R}|} \langle p_\pi | H | p_\sigma \rangle + \left( \frac{\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{N}}{|\mathbf{N}|} \right)^2 \langle p_\pi | H | p_\pi \rangle \end{aligned} \quad (72)$$

Wegen der Orthogonalität der Orbitale  $\sigma$  und  $\pi$  verschwinden die beiden Mischterme, was anhand der Abbildung auch gut erkennbar ist: Positive und negative „Keule“ des p-Orbitals überlappen jeweils zu gleichen Teilen mit der zugewandten  $p_\sigma$ -„Keule“ und kompensieren sich so. Es bleibt übrig:

$$\langle p_i | H | p_i \rangle = \left( \frac{\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{R}}{|\mathbf{R}|} \right)^2 \langle p_\sigma | H | p_\sigma \rangle + \left( \frac{\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{N}}{|\mathbf{N}|} \right)^2 \langle p_\pi | H | p_\pi \rangle \quad (73)$$

Der Vorfaktor des ersten Terms entspricht laut Definition 46, S. 23 dem quadrierten Richtungscosinus  $c_i^2$ ; für den des zweiten Terms gilt (vgl. Skizze):



$$\begin{aligned}
 \left( \frac{\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{N}}{|\mathbf{N}|} \right)^2 &= (\cos(\alpha))^2 \\
 &= 1 - (\sin(\alpha))^2 \\
 &= 1 - (\cos(\beta))^2 \\
 &= 1 - \left( \frac{\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{R}}{|\mathbf{R}|} \right)^2
 \end{aligned} \tag{74}$$

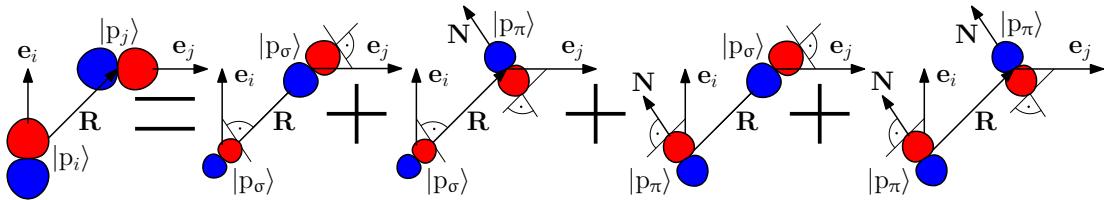
Es ergibt sich also:

$$\langle p_i | H | p_i \rangle = \left( \frac{\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{R}}{|\mathbf{R}|} \right)^2 \langle p_\sigma | H | p_\sigma \rangle + \left( 1 - \left( \frac{\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{R}}{|\mathbf{R}|} \right)^2 \right) \langle p_\pi | H | p_\pi \rangle \tag{75}$$

$$\implies \boxed{V_{xx} = c_i^2 V_{pp}^\sigma + (1 - c_i^2) V_{pp}^\pi} \tag{76}$$

**V<sub>xy</sub> (Gl. 50)** Bei zwei unterschiedlichen Orbitalen  $p_i, p_j$  wird für beide nur *ein* Normalenvektor  $\mathbf{N}$  entsprechend einer der  $\mathbf{e}_i$  konstruiert. Würde man unterschiedliche  $\mathbf{N}_i$  für die  $|p_i\rangle$  wählen, so könnten keine  $\pi$ -Bindungen entstehen, da diese ausschließlich aus parallel ausgerichteten p-Orbitale bestehen.

Nichtsdestotrotz erhalten wir wieder 4 Kombinationen, von denen die  $\sigma$ - $\pi$ -Mischterme verschwinden, weil sich die beiden „Keulen“ der  $p_\pi$ -Anteile im Integral jeweils gegenseitig kompensieren:



$$\begin{aligned}
 \langle p_i | H | p_j \rangle &= \frac{\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{R}}{|\mathbf{R}|} \frac{\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{R}}{|\mathbf{R}|} \langle p_\sigma | H | p_\sigma \rangle + \frac{\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{R}}{|\mathbf{R}|} \frac{\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{N}}{|\mathbf{N}|} \langle p_\sigma | H | p_\pi \rangle \\
 &\quad + \frac{\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{N}}{|\mathbf{N}|} \frac{\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{R}}{|\mathbf{R}|} \langle p_\pi | H | p_\sigma \rangle + \frac{\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{N}}{|\mathbf{N}|} \frac{\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{N}}{|\mathbf{N}|} \langle p_\pi | H | p_\pi \rangle
 \end{aligned} \tag{77}$$

$$\langle p_i | H | p_j \rangle = \frac{\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{R}}{|\mathbf{R}|} \frac{\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{R}}{|\mathbf{R}|} \langle p_\sigma | H | p_\sigma \rangle + \frac{\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{N}}{|\mathbf{N}|} \frac{\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{N}}{|\mathbf{N}|} \langle p_\pi | H | p_\pi \rangle \tag{78}$$

Die Vorfaktoren des ersten Terms entsprechen wieder Richtungscosinus; um die des zweiten Terms zu berechnen, müssen wir zunächst den Normalenvektor  $\mathbf{N}$  konstruieren. Dieser soll orthogonal zu  $\mathbf{R}$  sein und außerdem in der durch  $\mathbf{R}$  und  $\mathbf{e}_i$  aufgespannten Ebene liegen, womit sich die folgenden Bedingungen ergeben:

$$1. \quad \mathbf{N} \perp \mathbf{R} \quad (79)$$

$$2. \quad \mathbf{N} \perp (\mathbf{R} \times \mathbf{e}_i) \quad (80)$$

Um einen Vektor zu finden, der diese Eigenschaften besitzt, lässt sich z. B. das Gram-Schmidt-Orthogonalisierungsverfahren anwenden, welches aus einem System von linear unabhängigen Vektoren (hier  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ ) ein Orthogonalsystem (hier  $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$ ) erzeugt [BSMM06]:

$$\mathbf{A} = \mathbf{a} \quad (81)$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{b} - \frac{\mathbf{b} \cdot \mathbf{A}}{\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}} \mathbf{A} \quad (82)$$

$$\mathbf{C} = \mathbf{c} - \frac{\mathbf{c} \cdot \mathbf{A}}{\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}} \mathbf{A} - \frac{\mathbf{c} \cdot \mathbf{B}}{\mathbf{B} \cdot \mathbf{B}} \mathbf{B} \quad (83)$$

Wir wählen  $\mathbf{e}_z$  als den Einheitsvektor, der zusammen mit  $\mathbf{R}$  die besagte Ebene vorgibt, und entsprechend lauten die Startvektoren:

$$\mathbf{a} := \mathbf{R} = \begin{pmatrix} R_x \\ R_y \\ R_z \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b} := \mathbf{R} \times \mathbf{e}_z = \begin{pmatrix} R_y \\ -R_x \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{c} := \mathbf{e}_z = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (84)$$

wobei  $R_i \equiv \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{R}$ .

$\mathbf{a}$  und  $\mathbf{b}$  sind per Konstruktion schon orthogonal zueinander, daher ist

$$\mathbf{A} = \mathbf{a} = \mathbf{R}, \quad \mathbf{B} = \mathbf{b} = \mathbf{R} \times \mathbf{e}_z \quad (85)$$

und wir erhalten für  $\mathbf{N}$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{N} \equiv \mathbf{C} &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} - \frac{R_z}{|\mathbf{R}|^2} \begin{pmatrix} R_x \\ R_y \\ R_z \end{pmatrix} - \frac{0}{|\mathbf{R} \times \mathbf{e}_z|^2} \begin{pmatrix} R_y \\ -R_x \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} - \frac{\mathbf{e}_z \cdot \mathbf{R}}{|\mathbf{R}|} \begin{pmatrix} c_x(\mathbf{R}) \\ c_y(\mathbf{R}) \\ c_z(\mathbf{R}) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (86)$$

$$= \begin{pmatrix} -c_z c_x \\ -c_z c_y \\ 1 - c_z^2 \end{pmatrix} \quad \text{mit } c_i \equiv c_i(\mathbf{R}). \quad (87)$$

Es bleibt zu zeigen, dass der so gefundene Vektor  $\mathbf{N}$  tatsächlich die Orthogonalitätsbedingungen 79 und 80 erfüllt:

$$\begin{aligned}
1. \quad \mathbf{N} \cdot \mathbf{R} &= (-c_z c_x^2 - c_z c_y^2 + c_z - c_z^3) |\mathbf{R}| \\
&= \left( -c_z (c_x^2 + c_y^2 + c_z^2) + c_z \right) |\mathbf{R}| \\
&= \left( -c_z \frac{R_x^2 + R_y^2 + R_z^2}{|\mathbf{R}|^2} + c_z \right) |\mathbf{R}| \\
&= 0 \quad \blacksquare
\end{aligned} \tag{88}$$

$$\begin{aligned}
2. \quad \mathbf{N} \cdot (\mathbf{R} \times \mathbf{e}_z) &= (-c_z c_x c_y + c_z c_y c_x + 0) |\mathbf{R}| \\
&= 0 \quad \blacksquare
\end{aligned} \tag{89}$$

Der Normalenvektor  $\mathbf{N}$  wurde also korrekt konstruiert; er liegt in diesem Fall in der durch  $\mathbf{R}$  und  $\mathbf{e}_z$  aufgespannten Ebene und ist orthogonal zu  $\mathbf{R}$ .

Das Betragsquadrat von  $\mathbf{N}$ , welches in Gl. 78 benötigt wird, lautet:

$$\begin{aligned}
|\mathbf{N}|^2 &= c_z^2 c_x^2 + c_z^2 c_y^2 + 1 - 2c_z^2 + c_z^4 \\
&= c_z^2 (c_x^2 + c_y^2 + c_z^2) + 1 - 2c_z^2 \\
&= 1 - c_z^2,
\end{aligned} \tag{90}$$

da  $(c_x^2 + c_y^2 + c_z^2) = 1$  (s.o.).

Damit ergibt sich bspw. für das Hopping-Matrixelement  $\langle p_z | H | p_x \rangle$ :

$$\begin{aligned}
\langle p_z | H | p_x \rangle &= c_z c_x \langle p_\sigma | H | p_\sigma \rangle - \frac{(1 - c_z^2) c_z c_x}{1 - c_z^2} \langle p_\pi | H | p_\pi \rangle \\
&= c_z c_x \langle p_\sigma | H | p_\sigma \rangle - c_z c_x \langle p_\pi | H | p_\pi \rangle.
\end{aligned} \tag{91}$$

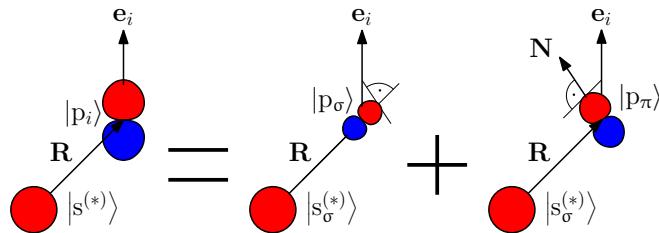
Die übrigen  $p_i$ - $p_j$ -Elemente lassen sich analog berechnen; dabei muss ggf.  $\mathbf{N}$  neu konstruiert werden, sodass in den obigen Berechnungen  $\mathbf{e}_i$  stets die Orientierung eines der beteiligten p-Orbitale widerspiegelt. Insgesamt erhalten wir für Gl. 78:

$$\langle p_i | H | p_j \rangle = c_i c_j \langle p_\sigma | H | p_\sigma \rangle - c_i c_j \langle p_\pi | H | p_\pi \rangle \tag{92}$$

$$\implies \boxed{V_{xy} = c_i c_j V_{pp}^\sigma - c_i c_j V_{pp}^\pi} \tag{93}$$

---

**$V_{s(*)ApC}$  (Gl. 51)** Bei dieser s-p-Bindung zerfällt nur das p-Orbital, da das s-Orbital identisch mit dem  $s_\sigma$ -Orbital ist (vgl.  $V_{ss}$ -Betrachtung):



$$\begin{aligned} \langle s^{(*)} | H | p_i \rangle &= \frac{\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{R}}{|\mathbf{R}|} \langle s_\sigma^{(*)} | H | p_\sigma \rangle + \frac{\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{N}}{|\mathbf{N}|} \langle s_\sigma^{(*)} | H | p_\pi \rangle \\ &= \frac{\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{R}}{|\mathbf{R}|} \langle s_\sigma^{(*)} | H | p_\sigma \rangle \end{aligned} \quad (94)$$

$$\implies V_{pAs^{(*)}C} = c_i V_{s^{(*)}ApC}^\sigma \quad (95)$$

**$V_{pAs^{(*)}C}$  (Gl. 52)** Die Herleitung erfolgt völlig analog zu  $V_{s^{(*)}ApC}$ .

## A.2 ZZN-TB-Paramter in der kartesischen Basis

### (Rücktransformationen zu Gleichungen 48–52, Seite 24)

Aus den Relationen 48–52 lassen sich die folgenden Rücktransformationen herleiten, die z. B. für den Fall benötigt werden, dass Autoren/-innen ausschließlich kartesische Parameter angeben:

$$V_{ss}^\sigma = V_{ss}, \quad (96)$$

$$V_{pp}^\sigma = V_{xx} + 2V_{xy}, \quad (97)$$

$$V_{pp}^\pi = V_{xx} - V_{xy}, \quad (98)$$

$$V_{s^{(*)}ApC}^\sigma = \sqrt{3} V_{s^{(*)}ApC}, \quad (99)$$

$$V_{pAs^{(*)}C}^\sigma = \sqrt{3} V_{pAs^{(*)}C}. \quad (100)$$

#### Herleitungen:

**$V_{pp}^\sigma$  und  $V_{pp}^\pi$  (Gln. 97, 98)** Diese Relationen ergeben sich aus den Gleichungen 49 und 50, welche das folgende Gleichungssystem ergeben:

$$\begin{cases} V_{xx} = c_i^2 V_{pp}^\sigma + (1 - c_i^2) V_{pp}^\pi \\ V_{xy} = c_i c_j V_{pp}^\sigma - c_i c_j V_{pp}^\pi \end{cases} \quad (101)$$

Alle Richtungscosinus  $c_i \equiv c_i(\mathbf{R}_{1\dots 4})$  haben stets den Betrag  $\frac{1}{\sqrt{3}}$ , und da die TB-Parameter ohnehin nur betragsmäßig definiert sind, kann dieser direkt verwendet werden, ohne zwischen den verschiedenen Differenzvektoren  $\mathbf{R}_{1\dots 4}$  zu unterscheiden. Es ergibt sich also:

$$\begin{cases} V_{xx} = \frac{1}{3} V_{pp}^\sigma + \frac{2}{3} V_{pp}^\pi \\ V_{xy} = \frac{1}{3} V_{pp}^\sigma - \frac{1}{3} V_{pp}^\pi \end{cases} \quad (102)$$

$$\implies \begin{cases} V_{xx} + 2V_{xy} = V_{pp}^\sigma \\ V_{xy} - V_{xy} = V_{pp}^\pi \end{cases} \blacksquare \quad (103)$$

**$V_{s^{(*)}ApC}^\sigma$  und  $V_{pAs^{(*)}C}^\sigma$  (Gln. 99, 100)**

Mit dem gleichen Argument wie oben geht der Richtungscosinus  $c_i$  in den Gleichungen 51 und 52 nur als Betrag ein, sodass diese äquivalent zu den hier zu zeigenden Relationen werden:

$$V_{s^{(*)}ApC} = \frac{1}{\sqrt{3}} V_{s^{(*)}ApC}^\sigma \quad (104)$$

$$V_{pAs^{(*)}C} = \frac{1}{\sqrt{3}} V_{pAs^{(*)}C}^\sigma \quad (105)$$

## B Parameter

TB-Parameter in eV	GaAs		InAs	
	ohne SO [VHD83]	mit SO [WR04]	ohne SO [VHD83]	mit SO [WR04]
$E_{sA}$	-8,3431	-9,2664	$-9,5381 + \Delta E_V$	$-9,3562 + \Delta E_V$
$E_{pA}$	1,0414	1,4866	$0,9099 + \Delta E_V$	$1,8201 + \Delta E_V$
$E_{s^*A}$	8,5914	8,7826	$7,4099 + \Delta E_V$	$7,0432 + \Delta E_V$
$E_{sC}$	-2,6569	-4,3504	$-2,7219 + \Delta E_V$	$-3,9611 + \Delta E_V$
$E_{pC}$	3,6686	3,2136	$3,7201 + \Delta E_V$	$3,1842 + \Delta E_V$
$E_{s^*C}$	6,7386	5,8765	$6,7401 + \Delta E_V$	$6,1232 + \Delta E_V$
$V_{ss}$	-6,4513	-7,9480	-5,6052	-6,5393
$V_{xx}$	1,9546	2,3069	1,8398	2,5491
$V_{xy}$	5,0779	5,0305	4,4693	5,4700
$V_{sApC}$	4,4800	2,7777	3,0354	4,3607
$V_{pAsC}$	5,7839*	10,005	5,4389*	7,0849
$V_{s^*ApC}$	4,8422	3,6271	3,3744	3,0007
$V_{pAs^*C}$	4,8077	7,0071	3,9097	5,4020
$\lambda_A$	-	0,140	-	0,140
$\lambda_C$	-	0,058	-	0,131
$\Delta E_V$ [WZ98]	0,06			

Tabelle 5: Verwendete Tight-Binding-Parameter in Einheiten von eV.

(\* = korrigierte Angabe wegen Fehler in [VHD83])



## Danksagung

Ich möchte mich nun bei allen herzlich bedanken, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit fachlich betreut, motiviert oder anderweitig unterstützt haben:

In erster Linie gilt mein Dank Herrn Jahnke, der mir durch seine ausgezeichnete Betreuung eine sehr angenehme Bearbeitung dieses Themas ermöglicht hat und bei allen fachlichen Problemen stets mit Rat und Tat zur Verfügung stand. Zudem möchte ich Herrn Wehling danken, dass er sich bereit erklärt hat, ein Zweitgutachten dieser Arbeit anzufertigen.

Außerdem danke ich Elias Goldmann, Matthias Florian, Stefan Barthel, Christian Carmesin und Christopher Gies, die mir bei allen physikalischen und technischen Fragen von Tight-Binding-Matrixelementen über Quantenpunkte bis hin zu Linux-Problemen zur Seite standen.

Ich möchte mich auch bei allen anderen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des ITP bedanken, die meine Zeit dort durch die nette Atmosphäre sehr angenehm gestaltet haben, insbesondere bei den gemeinsamen Ausflügen, Volleyballturnieren etc. Während der Arbeitszeiten (wenn ich dann doch mal im Büro auftauchte) haben es Christian Carmesin und Philip Mirbach immer geschafft, mich durch gemeinsame fröhliche (gelegentliche!) Prokrastination neu zu motivieren. Danke dafür!

In den häufigeren Fällen, da ich zu Hause gearbeitet habe, kam es dagegen oft zu schnurrender Prokrastination vor und auf dem Laptop durch Pippin und Lyra, die mir zwar einiges an Zeit geraubt, dafür aber doppelt so viel Kraft zurückgegeben haben. (Ja, offenbar bin ich im Herzen eine verrückte alte Lady, die in Abschlussarbeiten ihre Kätzchen erwähnen muss – aber so etwas darf man in der Anfangszeit des Katzen-Habens noch.)

Besonders bedanken möchte ich mich bei meinem Freund Jan, der mich in dieser doch recht langen Zeit mit seinen unermüdlichen „Du schaffst das!“-Bekundungen und oft benötigter guter Laune motiviert und unterstützt hat.

**Digitale Version dieser Arbeit**

Diese Erklärungen sind in jedes Exemplar der Bachelor- bzw. Masterarbeit mit einzubinden.

Name: Judith Schumann Matrikelnr.: 2488456

### Urheberrechtliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.  
Alle Stellen, die ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken entnommen habe, habe ich unter Angabe der Quellen als solche kenntlich gemacht.

**29.02.2016**

---

Datum Unterschrift

### Erklärung zur Veröffentlichung von Abschlussarbeiten

Die Abschlussarbeit wird zwei Jahre nach Studienabschluss dem Archiv der Universität Bremen zur dauerhaften Archivierung angeboten.

Archiviert werden:

- 1) Masterarbeiten mit lokalem oder regionalem Bezug sowie pro Studienfach und Studienjahr 10 % aller Abschlussarbeiten
- 2) Bachelorarbeiten des jeweils der ersten und letzten Bachelorabschlusses pro Studienfach und Jahr.

- Ich bin damit einverstanden, dass meine Abschlussarbeit im Universitätsarchiv für wissenschaftliche Zwecke von Dritten eingesehen werden darf.
- Ich bin damit einverstanden, dass meine Abschlussarbeit nach 30 Jahren (gem. §7 Abs. 2 BremArchivG) im Universitätsarchiv für wissenschaftliche Zwecke von Dritten eingesehen werden darf.
- Ich bin nicht damit einverstanden, dass meine Abschlussarbeit im Universitätsarchiv für wissenschaftliche Zwecke von Dritten eingesehen werden darf.

**29.02.2016**

---

Datum Unterschrift