

# **Mehrteilchenzustände in Halbleiter-Quantenpunkten**

vorgelegt von

**Diplom-Physiker  
Gerald Martin Otto Hönig**

aus Berlin

Von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Berlin  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften - Doctor rerum naturalium  
*- Dr. rer. nat. -*

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Andreas Knorr  
Berichter/Gutachter: Prof. Dr. tech. Donat J. As  
Berichter/Gutachter: Prof. Dr. phil. nat. Dieter Bimberg  
Berichter/Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Axel Hoffmann

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 23.04.2015

Berlin 2015

D 83



# Abstract

By assembling two semiconductor materials with conduction and valence band offsets at their interfaces it is possible to confine electrons and holes in up to three dimensions in space forming a so called quantum dot heterostructure. A discrete density of states constitutes and the single particle (electron or hole) states form an orbital system with individual energies as it is known from the electron of the hydrogen atom. Therefore, electrically driven quantum dots are superior building blocks in optoelectronic devices like laser cavities or single and entangled photon emitters as compared to non-solid atoms.

With increased filling of quantum dots with electrons and holes, spatially bound excitons or larger excitonic complexes constitute while their dissociation is prevented by the surrounding quantum dot potential steps at the interfaces to the matrix material. The aim of the present work is a detailed description of the multiparticle interactions of several electrons and holes confined together within one quantum dot. Two 8-band- $k \cdot p$ -based calculation methods are implemented for this purpose, which are the Hartree-Fock method and the configuration interaction method. In contrast to several other studies solely based on the configuration interaction of single particle states, the self-consistent Hartree-Fock method provides visualizable multiparticle orbitals and therefore generates a deeper insight by calculating the mean interaction between the particle states. Therefore, the effect of interaction-based renormalization of wave functions becomes tangible. As the latter is the main reason for recent configuration interaction based studies on single particle states failing to explain measurements especially on wurtzite III-Nitride quantum dot systems with their large built-in polarization fields, Hartree-Fock states represent a superior configuration interaction basis for the realistic description of multiparticle complexes in such quantum dots.

The calculations identify the reason for the inverse scaling behavior of the up to ten times larger fine structure splitting of the bright exciton states in GaN/AlN QDs with wurtzite crystal structure compared to arsenide-based quantum dots. The knowledge of the energetic separations between the exciton states and their individual oscillator strengths allows the experimental proof of highly efficient phonon-assisted spin-flip processes generating a thermal occupation of the orthogonally polarized exciton states.

The theoretical investigation of larger excitonic complexes reveals the existence of a novel group of quasi-particle states, called hybrid-complexes comprising a regularly occupied orbital structure for electrons coupled to a crystallized system of hole densities with parallel aligned spins. The hybrid-biexciton as one representative has a drastically reduced energy solving the mystery about the observed negative and positive biexciton binding energies in GaN/AlN quantum dots as well as the lack of a fine-structure splitted biexciton luminescence. Due to its total spin of  $\pm 2$ , the hybrid-biexciton decays into the dark exciton states, therefore introducing an additional level in the biexciton to exciton to empty quantum dot emission cascade, drastically changing the two-photon statistics, which becomes temperature dependent.

By additionally including the coupling to external charges, a complete understanding of the multiparticle interaction processes in wurtzite III-Nitride quantum dots is generated enabling the detailed simulation of the luminescence of single quantum dots, which qualitatively and quantitatively matches experimentally recorded spectra. Beyond reproducing experimental spectra, the theoretic results enabled several forecasts, which for example were used to develop novel experimental identification techniques for the various emitting multiparticle complexes. These include the identification of differing coupling strengths of multiparticle complexes to external defect charges in the vicinity of the quantum dot leading to different amplitudes of energetic emission line variations as well as differing emission line widths.



# Kurzfassung

Die Verknüpfung zweier Halbleitermaterialien in Form von Heterostrukturen ermöglicht das Reduzieren der Bewegungsfreiheit von Elektronen und Löchern in bis zu drei Raumdimensionen. Bei hinreichend kleinem Durchmesser reduziert sich die Zustandsdichte einzelner, in der Doppel-Heterostruktur eingeschlossener Ladungsträger. Es entsteht ein Quantenpunkt mit einer Orbitalstruktur ähnlich der des Elektrons im Wasserstoffatom. Elektrisch betriebene Quantenpunkte sind überlegene Bausteine opto-elektronischer Systeme wie Laser-Kavitäten oder Emitter einzelner und verschränkter Photonen.

Mit steigender Quantenpunktbefüllung durch Elektronen und Löcher entstehen räumlich gebundene Exzitonen oder noch größere exzitonische Komplexe. Ihre Dissoziation wird durch die umschließenden Potentialstufen an den Materialgrenzen des Quantenpunkts unterbunden. Das Ziel dieser Arbeit ist eine detaillierte Beschreibung von Mehrteilchenwechselwirkungen zwischen mehreren Elektronen und Löchern, die sich zusammen in einem einzelnen Quantenpunkt befinden. Hierfür werden zwei 8-Band- $k \cdot p$ -basierte Berechnungsmethoden implementiert, das Hartree-Fock- sowie das Konfigurationswechselwirkungsverfahren. Im Gegensatz zu anderen theoretischen Studien, welche sich ausschließlich der Konfigurationswechselwirkungsmethode auf Basis von Einteilchenzuständen bedienen, generiert das selbstkonsistente Hartree-Fock-Verfahren visualisierbare Mehrteilchenorbitale, die ein tieferes Verständnis der Teilchenwechselwirkungen erlauben. Hierbei wird der Effekt einer Wellenfunktionsrenormierung aufgrund der Wechselwirkungen greifbar. Letztgenannter Effekt ist der Hauptgrund für das Versagen konfigurationswechselwirkungsbasierter Studien auf Grundlage von Einteilchenzuständen bei der Erklärung experimenteller Ergebnisse an Gruppe-III-nitridbasierten Quantenpunkten mit starken inhärenten Polarisationsfeldern. Hartree-Fock-Zustände repräsentieren hier eine überlegene Basis für anschließende Konfigurationswechselwirkungsrechnungen zur realistischen Beschreibung von Mehrteilchenkomplexen in derartigen Quantenpunkten.

Die Berechnungen erklären das inverse, emissionsenergieabhängige Skalierungsverhalten der bis zu zehnfach größeren Feinstrukturaufspaltung von Exzitonen in GaN/AlN-Quantenpunkten mit Wurtzit-Kristallstruktur im Vergleich zu arsenidbasierten Quantenpunkten. Die Kenntnis der energetischen Aufspaltung zwischen den exzitonischen Zuständen und ihrer verschiedenen Oszillatorstärken ermöglicht den experimentellen Nachweis effizienter phononenassistierter Spin-Umklappprozesse. Diese erzeugen eine thermische Besetzung orthogonal polarisierter Exzitonenzustände.

Die theoretische Untersuchung größerer exzitonischer Komplexe deckt die Existenz einer neuen Gruppe von Quasi-Teilchen auf. Die als Hybrid-Teilchen bezeichneten Mehrteilchenzustände besitzen orbitalstrukturierte Elektronen in Verbindung mit einem System kristallisierter Lochdichten mit parallel ausgerichteten Spins. Das Hybrid-Biexziton als ein Vertreter dieser Gruppe besitzt eine reduzierte Gesamtenergie. Hierdurch wird das Rätsel um die experimentell beobachteten negativen und positiven Biexzitonenbindungsenergien in GaN/AlN Quantenpunkten sowie das Fehlen einer feinstrukturaufgespaltenen Biexzitonolumineszenz gelöst. Das Hybrid-Biexziton zerfällt in die *dark*-Exzitonenzustände, was ein zusätzliches Niveau in der Zerfallskaskade des Biexzitons über das Exziton in den leeren Quantenpunktzustand erzeugt und dadurch die Zweiphotonenstatistik dieser Kaskade temperaturabhängig macht.

Die zusätzliche Berücksichtigung der Kopplung an externe Ladungen erlaubt eine detaillierte Simulation der Lumineszenz einzelner Quantenpunkte. Die Ergebnisse stimmen sowohl qualitativ als auch quantitativ mit experimentell aufgezeichneten Spektren überein. Darüber hinausgehend werden diverse Eigenschaften prognostiziert, die unter anderem die Entwicklung eines neuen experimentellen Verfahrens zur Identifikation unterschiedlicher, emittierender Mehrteilchenkomplexe ermöglichen. Dies beinhaltet die Identifikation der unterschiedlichen Kopplungsstärken von Mehrteilchenkomplexen an externe Defektladungen in der Umgebung der Quantenpunkte. Sie führt zu voneinander abweichenden Amplituden in energetischen Fluktuationen der Emissionslinien sowie zu unterscheidbaren Emissionslinienbreiten.



---

**Teile dieser Doktorarbeit wurden bereits von mir in den hier aufgeführten Artikeln wissenschaftlicher Zeitschriften und Büchern veröffentlicht:**

- [ 1] G. HÖNIG, G. CALLSEN, A. SCHLIWA, S. KALINOWSKI, C. KINDEL, S. KAKO, Y. ARAKAWA, D. BIMBERG, AND A. HOFFMANN: “Manifestation of unconventional biexciton states in quantum dots”, *Nature Communications* 5, 5721 (2014)
- [ 2] C. KINDEL, G. CALLSEN, S. KAKO, T. KAWANO, H. OISHI, G. HÖNIG, A. SCHLIWA, A. HOFFMANN, Y. ARAKAWA: “Spectral diffusion in nitride quantum dots: Emission energy dependent linewidths broadening via giant built-in dipole moments”, *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* 8, 408-413 (2014)
- [ 3] A. SCHLIWA, G. HÖNIG, D. BIMBERG: “Multi-Band Effective Mass Approximations”, *Springer International Publishing* Kapitel 2, S. 57-85 (2014)
- [ 4] G. HÖNIG, S. RODT, G. CALLSEN, I. A. OSTAPENKO, T. KURE, A. SCHLIWA, C. KINDEL, D. BIMBERG, AND A. HOFFMANN: “Identification of electric dipole moments of excitonic complexes in nitride-based quantum dots”, *Physical Review B* 88, 045309 (2013)
- [ 5] I. A. OSTAPENKO, G. HÖNIG, C. KINDEL, S. RODT, A. STRITTMATTER, A. HOFFMANN, AND D. BIMBERG: “Large internal dipole moment in InGaN/GaN quantum dots”, *Applied Physics Letters* 97, 063103 (2010)
- [ 6] C. KINDEL, S. KAKO, T. KAWANO, H. OISHI, Y. ARAKAWA, G. HÖNIG, M. WINKELNKEMPER, A. SCHLIWA, A. HOFFMANN, AND D. BIMBERG: “Exciton fine-structure splitting in GaN/AlN quantum dots”, *Physical Review B* 81, 241309(R) (2010)

**Weitere von mir veröffentlichte Artikel, die nicht Inhalt dieser Doktorarbeit wurden, sind:**

- G. CALLSEN, A. CARMELE, G. HÖNIG, C. KINDEL, J. BRUNNMEIER, M. R. WAGNER, E. STOCK, J. S. REPARAZ, A. SCHLIWA, S. REITZENSTEIN, A. KNORR, A. HOFFMANN, S. KAKO, Y. ARAKAWA: “Steering photon statistics in single quantum dots: From one- to two-photon emission”, *Physical Review B* 87, 245314 (2013)
- I. A. OSTAPENKO, G. HÖNIG, S. RODT, A. SCHLIWA, A. HOFFMANN, D. BIMBERG, M.-R. DACHNER, M. RICHTER, A. KNORR, S. KAKO, Y. ARAKAWA: “Exciton acoustic-phonon coupling in single GaN/AlN quantum dots”, *Physical Review B* 85, 081303(R) (2012)

T. NOWOZIN, A. MARENT, G. HÖNIG, A. SCHLIWA, D. BIMBERG, A. BECKEL, B. MARQUARDT, A. LORKE, AND M. GELLER: “Time-resolved high-temperature detection with single charge resolution of holes tunneling into many-particle quantum dot states”, *Physical Review B* 84, 075309 (2011)

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>Halbleiter-Quantenpunkte mit Wurtzit-Kristallstruktur</b>	<b>15</b>
2.1	Die Wurtzit-Kristallstruktur . . . . .	15
2.2	Piezoelektrische- und spontane Polarisierung . . . . .	16
2.3	Der Stark-Effekt in Quantenpunkten . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Berechnungsverfahren</b>	<b>23</b>
3.1	Einteilchenzustände . . . . .	23
3.1.1	Verspannungsberechnung . . . . .	23
3.1.2	Polarisationsberechnung . . . . .	25
3.1.3	Die $\underline{k} \cdot \underline{p}$ -Methode . . . . .	25
3.2	Mehrteilchenzustände . . . . .	30
3.2.1	Die Hartree-Methode . . . . .	31
3.2.2	Die Hartree-Fock-Methode . . . . .	37
3.2.3	Die Konfigurations-Wechselwirkungsmethode . . . . .	44
3.2.4	Elektron-Loch-Wechselwirkung . . . . .	46
<b>4</b>	<b>Ladungsseparation in Nitrid-Quantenpunkten - Kopplung an externe Felder</b>	<b>51</b>
4.1	Räumliche Anordnung von Elektron- und Lochorbitalen in Nitrid-Quantenpunkten . . . . .	51
4.2	Kopplung des elektrischen Dipolmoments des Exzitons an externe Felder	53
4.3	Besondere Emissionsenergieverschiebungen in InGaN/GaN Quantenpunkten . . . . .	55
4.4	Zufällige Emissionsenergie-Fluktuationen von Nitrid-Quantenpunkten mit starken inhärenten Feldstärken . . . . .	62

4.5	Identifikation des Emissionslinienursprungs mit Hilfe zufälliger Energief- luktuationen. . . . .	65
4.6	Auswertung des Linienzitterns und Zuordnung der elektrischen Dipolmo- mente in GaN/AlN Quantenpunkten . . . . .	68
4.7	Simulation der Dipolmomentverhältnisse unterschiedlicher exzitonischer Komplexe in GaN/AlN Quantenpunkten mit Wurtzit-Kristallgitterstruktur	73
<b>5</b>	<b>Bindungsenergien in Nitrid-Quantenpunkten - Wechselwirkung eingefange- ner Ladungsträger untereinander</b>	<b>83</b>
5.1	Das Exziton . . . . .	83
5.2	Das Biexziton . . . . .	92
5.3	Eigenschaften von Hybrid-Biexziton-Zuständen . . . . .	100
5.4	Geladene Hybrid-Exzitonen . . . . .	107
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>111</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>115</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>117</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>119</b>

# 1 Einleitung

Die Verwendung niederdimensionaler Strukturen in der Halbleitertechnologie kann die Dichte an Zuständen, die für Elektronen oder Löcher besetzbar sind, stark reduzieren. Verursacht wird dies durch die Potentialsprünge an den Grenzflächen von Halbleitermaterialien mit unterschiedlichen Bandlücken (Heterostrukturen). Die Potentialbarrieren solcher Materialgrenzflächen haben auf die im Volumenhalbleiter befindlichen freien Elektronen die aus der Quantenmechanik bekannten Auswirkungen. Im Extremfall des Halbleiterquantenpunkts, bei dem aufgrund seiner geringen Ausdehnungen in drei Raumrichtungen von einer Null-Dimensionalität gesprochen wird, ist die Zustandsdichte soweit reduziert, dass diskrete energetische Niveaus für die Ladungsträger vorliegen, vergleichbar mit den Elektronenniveaus eines Atoms<sup>7</sup>. Dies begründet das starke Interesse der Halbleiterforschungsgruppen in der ganzen Welt, alle bereits von Einzelatomen bekannten Photonen- und Spin-(Speicher-)Experimente auf Halbleiterquantenpunkte zu übertragen. Die zusätzlichen Vorteile einer elektrischen Kontaktierbarkeit, Einbettbarkeit in Halbleiterchips/-laser und Nichtflüchtigkeit der Quantenpunkte legen eine Nutzung als quanten-elektronische Bauteile nahe<sup>8</sup>.

Aufgrund der in den letzten Jahrzehnten theoretischer Forschung entwickelten Modellvorstellungen glaubt ein wachsender Teil der Forschungsgemeinschaft an ein vollständiges Verständnis der Vorgänge in Quantenpunkten. Dies führt zu einer zunehmenden Anwendungsorientierung neuer Forschungsprojekte mit Bezug zu Quantenpunkten. So findet die (elektrische) Erzeugung einzelner<sup>9-14</sup> und verschränkter Photonen<sup>15-20</sup> für die Nutzung in quantenkryptografischen Netzwerken und Quantencomputern in der Fachliteratur eine größere Beachtung als grundlegende experimentelle Ergebnisse, die vorhandenen Modellvorstellungen widersprechen<sup>1;21-23</sup>. Dabei wird die Anwendbarkeit von theoretischen Modellen, die für die seit relativ langer Zeit gut herstellbaren arsenidbasierten

Quantenpunkte entwickelt wurden, auf neue Materialsysteme vorausgesetzt. Die Ergebnisse meiner Arbeit widersprechen diesem Trend, da sie die Unzulänglichkeit der vorhandenen Modellvorstellungen für Gruppe-III-nitridbasierte Quantenpunktstrukturen aufzeigen.

Bereits im Fall des einfachsten zur Emission von Photonen befähigten Halbleiter-Komplexes, des Exzitons, bestehend aus einem Elektron und Loch, treten Diskrepanzen bei der Anwendung etablierter Modelle auf Quantenpunkte mit Wurtzit-Kristallstruktur zutage. Als Beispiel sei die Feinstruktur des Exzitons in GaN/AlN Quantenpunkten genannt, die mit der Emissionsenergie superlinear ansteigt<sup>6</sup>. Dieses Verhalten ist invers zum Verhalten in arsenidbasierten Quantenpunkten<sup>24</sup>. Erst die im Rahmen dieser Arbeit erfolgte vollständige Beschreibung unter Einbeziehung sämtlicher Wechselwirkungsanteile, insbesondere der Coulomb- sowie Austauschwechselwirkungs-bedingten Renormierung und Korrelation der Elektron- und Loch-Wellenfunktion erlaubt die quantitative Erklärung dieses Verhaltens. Die dadurch erzeugte Feinstruktur-Aufspaltung übersteigt die in InAs/GaAs gefundene um das Zehnfache<sup>6;24</sup> (siehe Abschnitt 5.1). Temperaturabhängige Messungen konnten in diesem Zusammenhang erstmals einen Phononen-assistierten Spin-Umklapp und damit eine thermische Besetzung der aufgespaltenen *bright*-Zustände des Exzitons nachweisen<sup>1</sup>.

Aber auch die deutlich größeren, beobachteten Emissionslinien-Halbwertsbreiten von nicht weniger als  $0,5 \text{ meV}$ <sup>2;25</sup> in solchen Quantenpunkten mit Wurtzit-Kristallstruktur sind nicht allein auf eine erhöhte Defektdichte des umgebenden Materials zurückzuführen, sondern auf die effektivere elektrostatische Kopplung solcher Umgebungsdefekte an die inhärenten elektrischen Dipolmomente gebundener Komplexe, die abhängig von der Größe des emittierenden Teilchenkomplexes eine deutliche Variation erfährt (siehe Kapitel 4). Hierbei eröffnet die erstmalige Berechnung dieser unterschiedlichen Dipolmomentverhältnisse in Abhängigkeit von der Renormierung der interagierenden Wellenfunktionen gebundener Elektronen und Löcher neue Identifikationsmöglichkeiten von Emissionslinien aufgrund ihrer Halbwertsbreiten und relativen energetischen Verschiebungen bei der Kopplung an externe elektrische Felder<sup>4</sup>. Die quantitativ genaue Beschreibung von Art und Größe der unterschiedlichen Mehrteilchen-Wechselwirkungen in diesen Quantenpunkten erlaubt zudem die Überprüfung mikroskopischer Modelle, beispielsweise von Kristallgitterschwingungen<sup>26</sup>, indem diese Quantenpunkte zukünftig als empfindliches SONDENSYSTEM, auch zur allgemeineren Charakterisierung des sie umgebenden Matrix-

materials verwendet werden<sup>2</sup>.

Die größte Errungenschaft dieser Arbeit ist jedoch die Lösung des Rätsels um die hohen Bindungsenergien von Biexzitonen in GaN/AlN Quantenpunkten, deren Skalierungsverhalten mit der Emissionsenergie nicht nur invers zu dem in Arsenid-Quantenpunkten ist<sup>7</sup>, sondern auch einen in diesem Materialsystem bisher theoretisch nicht erklärbaren Nulldurchgang aufweist<sup>21-23;27</sup>. So zeigt sich eine biexzitonische Lumineszenz energetisch deutlich unterhalb der des Exzitons zusammen mit einem Fehlen der in Arsenid-Quantenpunkten typischen, im Vergleich zum Exziton energetisch gespiegelten Feinstrukturaufspaltung des Biexzitons<sup>1</sup>. Erklärt werden diese Beobachtungen durch ein neu entwickeltes Modell von Hybrid-Quasi-Teilchen (siehe Abschnitt 5.3). So ist es dem in seiner Emissionsenergie herabgesetzten Hybrid-Biexziton möglich in die *dark*-Zustände des Exzitons zu zerfallen, was neben den beschriebenen Beobachtungen eine nachgewiesene Temperaturabhängigkeit der Zweiphotonen-Zerfallskaskade in Kreuzkorrelationsexperimenten an Exziton und Hybrid-Biexziton verursacht<sup>1</sup>.

Beeinflusst von meiner Zugehörigkeit zu zwei experimentellen Arbeitsgruppen der Technischen Universität Berlin - der AG von Prof. Dr. Dieter Bimberg und der AG von Prof. Dr. Axel Hoffmann - und meiner daraus resultierenden, eng an aktuellen experimentellen Ergebnissen orientierten Arbeitsweise während meiner Doktorandenzeit, habe ich mich entschlossen den Schwerpunkt dieser theoretischen Doktorarbeit nicht auf die Erläuterung der numerisch implementierten theoretischen Verfahren sondern auf die aus meinen Daten folgerbaren Ergebnisse und Rückschlüsse zu legen. Dazu werden zu den numerisch erreichten Ergebnissen und Erkenntnissen stets auch experimentelle Ergebnisse erklärt, die nicht meiner eigenen Arbeitskraft entstammen. Die durchführenden Personen der betreffenden Experimente werden an diesen Stellen aufgeführt.

Aufgrund der dieser Arbeit vorausgehenden, erfolgreichen Dissertation von Herrn Dr. Momme Winkelkemper bezüglich der Portierung eines an der Technischen Universität Berlin entwickelten 8-Band-kp-Programms<sup>28</sup> auf Halbleiterheterostrukturen mit Wurtzit-Kristallstruktur<sup>29</sup> und der realistischen Berechnung von Einteilchenzuständen derartiger Quantenpunkte<sup>30-34</sup> setzt diese Arbeit bei der Berechnung der Wechselwirkung mehrerer in solchen Quantenpunkten eingeschlossener Ladungsträger an und vermittelt nur einen groben Einblick in die zugrundeliegende 8-Band-kp-Methode<sup>28;29</sup>. Dieser folgt einer kurzen Einführung in die Besonderheiten von Halbleiterheterostrukturen mit Wurtzit-Kristallstruktur in Kapitel 2. Die unterschiedlichen zur Anwendung kommenden Verfah-

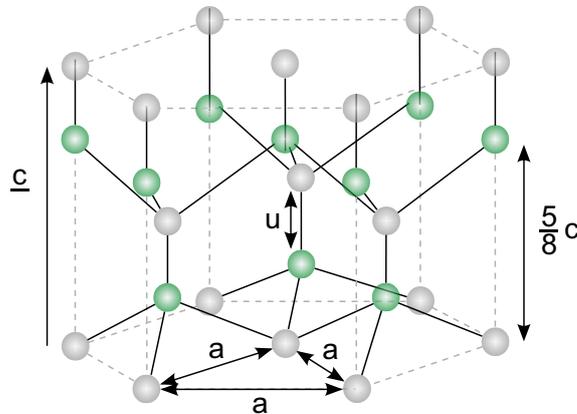
ren zur Approximation von Mehrteilchenwechselwirkungen werden dagegen detailliert in Kapitel 3 erörtert, um dem Leser das Verfolgen der Diskussionen in den Ergebniskapiteln 4 und 5 zu erleichtern. Die theoretischen Vorhersagen und experimentellen Beobachtungen, die zur Entdeckung einer neuen Gruppe von Quasiteilchen führte, befinden sich in letztgenanntem Kapitel.

# 2 Halbleiter-Quantenpunkte mit Wurtzit-Kristallstruktur

In diesem einführenden Kapitel wird zunächst die Wurtzit-Kristallstruktur vorgestellt (Abschnitt 2.1). Dem Entstehungsprozess der ihr inhärenten Piezo- und Pyroelektrizität widmet sich Abschnitt 2.2. Die daraus resultierenden Konsequenzen für auf Wurtzit-Kristallen basierende Heterostrukturen werden in Abschnitt 2.3 erörtert. Teile dieses sehr grundlegenden Kapitels entstammen meiner Diplomarbeit.

## 2.1 Die Wurtzit-Kristallstruktur

Anschaulich lässt sich die Wurtzitstruktur der für diese Arbeit relevanten Gruppe-III-Nitride als zwei hexagonal dichteste Kugelpackungen (in *ABAB*-Schichtung) von Metall- und Stickstoffionen beschreiben, die zueinander um  $\frac{5}{8}$  der Einheitszelle verschoben sind, und zwar entlang der Schnittgeraden der drei vorhandenen Spiegelebenen des Gesamtgitters (Abb. 2.1). Dabei bildet diese Schnittgerade eine Rotationsachse mit dreizähliger Symmetrie („*c*-Achse“), wodurch sich für die Wurtzitstruktur die Schönflies-Notation  $C_{3v}$  ergibt. Der Umstand dreier äquivalenter Richtungen in der Basalebene wird zur Vereinfachung der Nomenklatur von Orientierungen im Wurtzitkristall genutzt, indem eine Viererkoordinaten-Schreibweise zur Anwendung kommt. Bei dieser entsprechen die ersten drei Einträge den äquivalenten Richtungen der Basalebene, und der vierte Eintrag stellt die Projektion auf den Vektor  $\underline{c}$  dar. Aus Konventionsgründen ergeben die ersten drei Koordinaten in ihrer Summe stets Null. Der einfacheren Erklärung halber, wird in dieser Arbeit meist eine kartesische Notation benutzt, bei der sich *x*- und *y*-Koordinate in der Basalebene befinden und die *z*-Koordinate parallel zum *c*-Vektor verläuft.



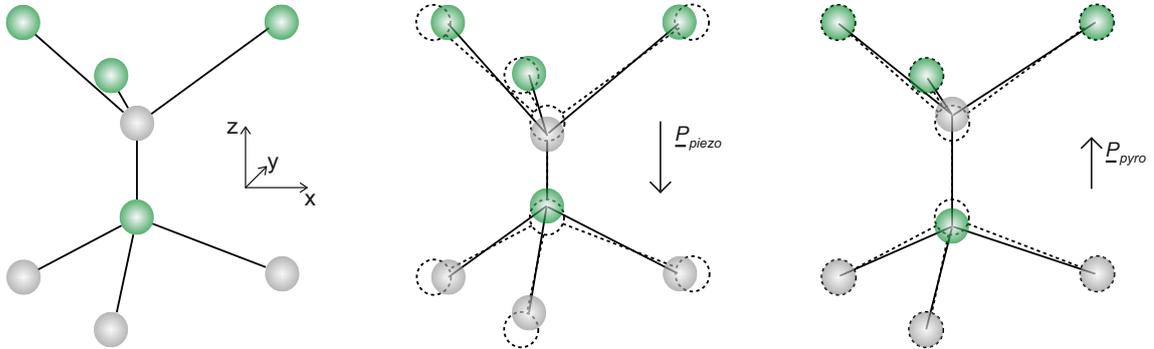
**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der Wurtzitkristallstruktur als Metall-face Struktur - grau: Metallionen, grün: Stickstoffionen

Senkrecht zur  $c$ -Achse existiert durch die oben angesprochene  $\frac{5}{8}$ -Verschiebung keine Spiegelebene, wodurch sich zwei Richtungen - parallel und antiparallel zu  $\underline{c}$  - eindeutig unterscheiden lassen. In der oberen Hälfte von Abbildung 2.1 verlaufen insgesamt sieben Bindungen zwischen Stickstoff- (grün) und Metallionen (grau) parallel zu  $\underline{c}$ . Verlaufen diese, wie in diesem Beispiel skizziert, in positiver  $\underline{c}$ -Richtung von Stickstoff- zu Metallionen wird von einer Metall-face (z. B. Ga-face), im Falle der umgekehrten Reihenfolge von einer Stickstoff-face (N-face) Struktur gesprochen.

Zur vollständigen Beschreibung einer Wurtzit-Einheitszelle wird der Abstand  $a$ , die Länge von  $\underline{c}$  sowie der materialspezifische interne Parameter  $u$  zusammen mit der Information, ob es sich um Metall-face oder N-face handelt, benötigt. In dieser Arbeit ist die in Abbildung 2.1 dargestellte Metall-face Struktur Ausgangspunkt.

## 2.2 Piezoelektrische- und spontane Polarisation

Die Wurtzitkristalle der Gruppe-III-Nitride besitzen, verglichen mit den meisten anderen Halbleitern, eine außerordentlich starke Piezoelektrizität<sup>35</sup>. In Abbildung 2.2 (a und b) ist skizziert, wie eine mechanisch ausgeübte biaxiale Kompression des Wurtzit-Doppeltetraeders in der  $x$ - $y$ -Ebene eine elektrische Polarisation antiparallel zur  $z$ -Richtung erzeugt. Die Verringerung der Bindungslängen in der Basalebene führt zu einer Dehnung der Tetraederstrukturen im Wurtzitkristall in  $z$ -Richtung. Dadurch verschiebt sich der positive Ladungsschwerpunkt der grauen Metall-Ionen nach unten, während sich der



**Abbildung 2.2:** grau: Metallionen (positive Ladung), grün: Stickstoffionen (negative Ladung); links: gleichmäßiges Doppeltetraeder als Baustein der idealen Wurtzitstruktur, *mitig*: biaxial kompressiver Druck in der Basalebene erzeugt Piezoelektrizität, *rechts*: Struktur mit spontaner Pyroelektrizität.

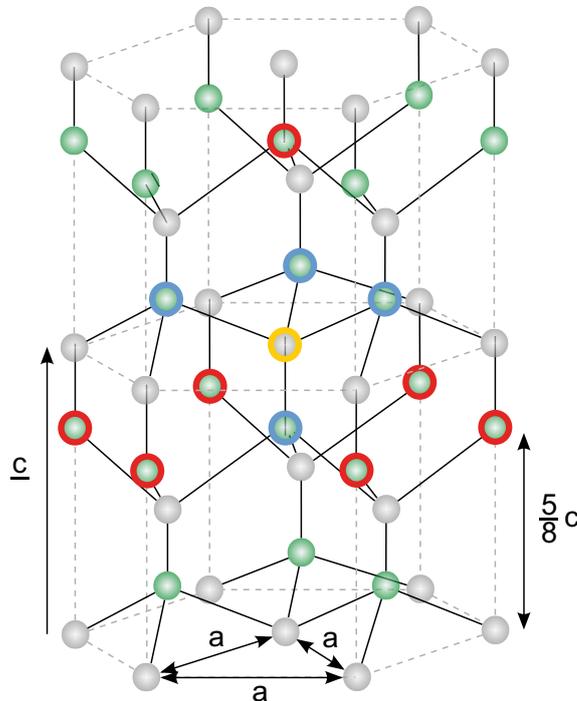
negative Ladungsschwerpunkt der **grünen Stickstoff-Ionen** nach oben verschiebt. Durch die Verschiebung der Ladungsschwerpunkte gegeneinander, die sich bis zu einer Materialgrenze fortsetzt, an der sich Raumladungen ausbilden, entsteht ein makroskopisches Dipolfeld<sup>36</sup>. Der Zusammenhang zwischen tensorieller Gitterverzerrung  $\hat{\underline{\underline{\epsilon}}}$  (Verzerrungstensor) und piezoelektrischem Feld  $\underline{P}_{piezo}$  wird durch den elektromechanischen Tensor  $\underline{\underline{\hat{e}}}$  wie folgt beschrieben<sup>3;29</sup>:

$$\underline{P}_{piezo} = \begin{pmatrix} P_{piezo,x} \\ P_{piezo,y} \\ P_{piezo,z} \end{pmatrix} = \underline{\underline{\hat{e}}} \cdot \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ 2\epsilon_{yz} \\ 2\epsilon_{xz} \\ 2\epsilon_{xy} \end{pmatrix} .$$

Hierbei ist  $\underline{\underline{\hat{e}}}$  für Kristalle mit Wurtzitstruktur gegeben durch:

$$\underline{\underline{\hat{e}}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} .$$

Da  $e_{33}$  ein entgegengesetztes Vorzeichen zu  $e_{31}$  besitzt, ergibt sich für biaxiale Verzerrungen in der  $x$ - $y$ -Ebene eine starke elektrische Polarisation entlang der  $z$ -Achse. Aber auch ohne äußere Verspannungseinwirkungen existiert in Wurtzitkristallen die sogenann-



**Abbildung 2.3:** grau: Metall-Ionen (positive Ladung), grün: Stickstoff-Ionen (negative Ladung), gelb umrandetes zentrales Metall-Ion mit seinen (blau umrandeten) nächsten und (rot umrandeten) übernächsten Nachbarn

te pyroelektrische Polarisation. Sie entsteht spontan, ohne äußere Einwirkung und ist ein Resultat der Wechselwirkung übernächster Ionen-Nachbarn. In Abbildung 2.3 sind die nächsten Nachbarn (blau) des zentralen, gelb umrandeten Metall-Ions, ebenso wie die für die spontan gebildete Pyroelektrizität wichtigen übernächsten Nachbarn (rot) markiert. Bereits im Fall der idealen Wurtzit-Struktur ist der Abstand zum in  $c$ -Richtung befindlichen übernächsten Nachbarn etwa 13 % kürzer als zu den anderen übernächsten Nachbarn<sup>37</sup>. Der Gleichgewichtszustand des Kristallgitters erfordert eine Vergrößerung des internen Abstandparameters  $u$  (siehe Abbildung 2.2 rechts). Auch diese spontane Polarisation setzt sich durch den Kristall bis zu einer Materialgrenze fort, wo sie zu einer makroskopischen Aufladung in der gleichen Größenordnung wie die piezoelektrische Polarisation führt<sup>38;39</sup>. Die Pyroelektrizität erzeugt bei der Metall-face Struktur ein elektri-

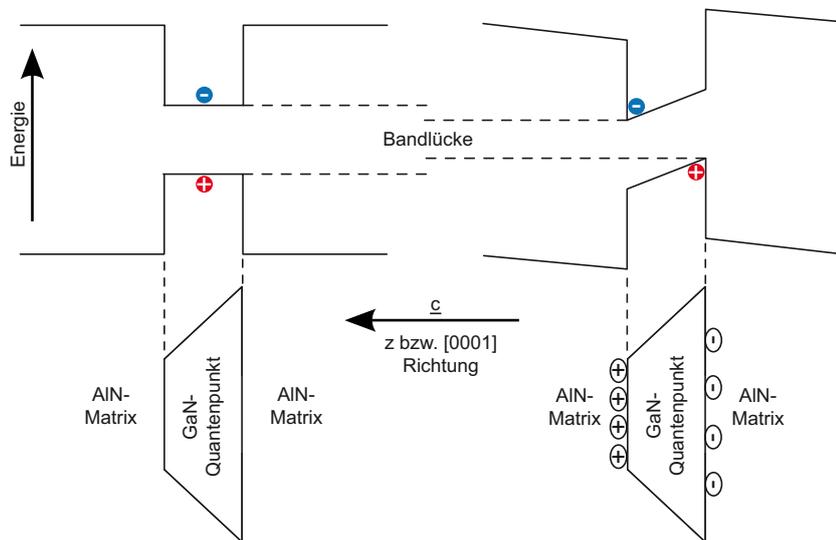
ches Polarisationsfeld entgegen der  $c$ -Richtung des Kristalls ( $z$ -Richtung).

$$\underline{P}_{pyro} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ P_{pyro} \end{pmatrix}$$

Unterschiede in der Elektronegativität der Metall-Ionen in Hauptgruppe III verändern zusätzlich die Stärke der spontanen Polarisation in ihren Nitriden<sup>35</sup>.

## 2.3 Der Stark-Effekt in Quantenpunkten

Die Beschränkung der Bewegungsfreiheit quantenmechanischer Teilchen führt zu einer energetischen Quantisierung ihrer Zustandsdichten. Geschieht dies in allen drei Raumrichtungen, bilden sich für die Teilchen diskrete quantenmechanische Zustände aus, deren Eigenschaften stark von der Form des einschließenden Potentials bestimmt werden. In diesem Zusammenhang wird meist das gängige Beispiel des Potentialtopfes für Elektronen angeführt, um ein anschauliches Analogon mit einfacher Lösungsmöglichkeit zu besprechen. Neben der dreidimensionalen Bewegungseinschränkung lassen sich auch ein- und zweidimensionale Heterostrukturen realisieren<sup>40</sup>. Dazu werden Halbleitermaterialien unterschiedlicher Bandlücken in Form von Filmen, Drähten oder Punkten in andere Halbleitermaterialien eingebettet. Bei diesen Heterostrukturen werden zwei Typen unterschieden, Typ-I-Heterostrukturen besitzen einschränkende Bandpotentiale, die für beide Ladungsträgersorten (Elektronen und Löcher) anziehend sind, während Typ-II-Heterostrukturen nur für Ladungsträger einer Sorte attraktiv wirken. Eine Skizze der Bandkanten-Verläufe von Typ-I-Quantenpunkten<sup>40</sup> findet sich in Abbildung 2.4 links. Als Beispiel ist die energetische Variation der Bandkanten beim räumlichen Durchlaufen eines GaN/AlN Quantenpunkts (Abbildung 2.4 unten) in  $[0001]$ -Wachstumsrichtung (hier: von rechts nach links) gezeigt. Ein probates Verfahren zur Herstellung derartiger Wurtzit-Quantenpunkte ist das selbstorganisierte Stranski-Krastanov-Wachstum<sup>41</sup>. Dabei wachsen Halbleiter unterschiedlicher Gitterkonstanten übereinander. Hierdurch kommt es zu Verspannungen des Kristallgitters, die sich durch Umordnung der Atome des aufwachsenden Materials in erhabene Quantenpunktstrukturen abbauen. Ihre morphologischen Eigenschaften (Größe und Form) lassen sich durch Wachstumsparameter (Temperatur, Abscheidemenge und -dauer) beeinflussen, bevor sie von einer weiteren Schicht des die Quanten-



**Abbildung 2.4:** Der Stark-Effekt in Quantenpunkten; *links*: schematische Darstellung des Bandkantenverlauf eines Beispielquantenpunkts ohne Raumladungen an Materialgrenzen, *rechts*: Bandkantenverlauf mit polarisationsbedingten Raumladungen an den Materialgrenzen, die zu einer räumlichen Trennung der Ladungsträger führen und die Bandlücke verringern.

punkte nun vollständig umgebenden Matrixmaterials bedeckt werden.

Das Leitungsband bildet sich im GaN aus den antibindenden  $4s$ -Zuständen des Galliums, im AlN aus den antibindenden  $3s$ -Zuständen des Aluminiums. Die oberen Valenzbänder beider Materialien entstammen überwiegend den bindenden  $2p$ -Zuständen des Stickstoffs<sup>42;43</sup>. Durch Spin-Bahn-Kopplung und das hexagonale Kristallfeld spalten sich die Valenzbandzustände in drei Bänder  $A$ ,  $B$  und  $C$  auf. Dabei sind deren Anordnung und Abstände stark von der Verspannungssituation des Kristalls abhängig, die ebenfalls die Bandlücke beeinflusst<sup>29</sup>.

Sowohl die spontane, als auch die verspannungsbedingte piezoelektrische Polarisierung sorgen an den Materialübergängen vom Matrix- zum Quantenpunktmaterial und umgekehrt für die Entstehung von elektrischen Raumladungen, die im Quantenpunkt ein elektrisches Feld - bei Gruppe-III-Nitriden in der Größenordnung von  $MV/cm$  hervorrufen (Abbildung 2.4 rechts unten). Dieses Feld übt einen nicht vernachlässigbaren Einfluss auf Ladungsträger aus, die sich im Quantenpunkt befinden. Dieser lässt sich am einfachsten durch eine Anpassung des Energiebandverlaufs im Bereich des Quantenpunkts darstellen (Abb. 2.4 rechts oben). Das inhärente Feld verringert die Bandlücke zwischen

Leitungs- und oberstem Valenzband und gleichzeitig entsteht eine räumliche Separation unterschiedlich geladener Teilchen im Quantenpunkt (Stark-Effekt)<sup>44;45</sup>. So steigt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen im oberen Bereich des Quantenpunkts und die der positiv geladenen Löcher am unteren Rand des Quantenpunkts an. Dies hat unter anderem eine Verringerung des Überlappens der Wellenfunktionen zur Folge. Eine geringere Oszillatorstärke exzitonischer Mehrteilchenkomplexe im Quantenpunkt ist die Folge, was gleichbedeutend mit einer höheren Lebensdauer ist<sup>46-48</sup>.



# 3 Berechnungsverfahren

Einer kurz gehaltenen Vorstellung der rudimentären Berechnungsverfahren, die zur Erzeugung der dieser Arbeit als Ausgangspunkt dienenden Einteilchenzustände verwendet werden, folgt eine detaillierte Erläuterung unterschiedlicher Approximationsverfahren von Mehrteilchenwechselwirkungen. Dabei wird ebenso auf die unterschiedliche Eignung dieser Methoden für eine umfassende Beschreibung der berechneten Mehrteilchenzustände eingegangen. Bei der Erklärung der grundlegenden Methoden wird auf Teile meiner Diplomarbeit zurückgegriffen.

## 3.1 Einteilchenzustände

Alle Berechnungen werden auf finiten Differenzengittern durchgeführt. Dabei wird ein ortsabhängiger Hamiltonoperator für alle Gitterpunkte definiert. Um die als Ausgangspunkt für weiterführende Mehrteilchenzustandsberechnungen dienenden Einteilchenzustände von Elektronen und Löchern zu gewinnen, müssen materialkompositionsbedingte Gitterverspannungen mit ihren Einflüssen auf Polarisierungseffekte und Bandstruktur der Quantenpunkte bestimmt werden. Die Verspannungsberechnung erfolgt in Approximation durch ein kontinuumsmechanisches Modell, die Berechnung der Einteilchenzustände dann mittels 8-Band- $k \cdot p$ -Methode.

### 3.1.1 Verspannungsberechnung

In Kapitel 2 dieser Arbeit ist dargelegt, dass die Wurtzit-Kristallstruktur eine nicht vernachlässigbare Piezoelektrizität aufweist. Neben diesem indirekten Effekt existiert auch eine direkte verspannungsinduzierte Verschiebung und Verformung der Energiebänder<sup>29</sup>.

Daher ist die Kenntnis der Verspannungssituation eines Quantenpunkts für die Beschreibung seiner Bandstruktur und damit seiner elektronischen Struktur unumgänglich.

Zur numerischen Berechnung struktureller Verspannungen der untersuchten Quantenpunkte wird ein kontinuumsmechanisches Modell verwendet<sup>49</sup>. Hierbei wird die Verspannungssituation nicht Atom für Atom betrachtet, sondern eine kontinuierliche Masse angenommen, deren Elastizität mit wenigen Parametern des Kristallgitters beschreibbar ist. Für Wurtzitkristalle sind dies die in Abbildung 2.1 eingezeichneten Gitterkonstanten  $c$  und  $a$ , und desweiteren fünf sogenannte Elastizitätsmodule (Elemente des Elastizitätstensors, die voneinander unabhängig sind). Der Elastizitätstensor  $\underline{\hat{E}}$  verknüpft den Verzerrungstensor  $\underline{\hat{\epsilon}}$  (*stress*) aus Abschnitt 2.2 mit dem Spannungstensor  $\underline{\hat{\sigma}}$  (*strain*)<sup>3;29</sup>:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \underline{\hat{E}} \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ 2\epsilon_{yz} \\ 2\epsilon_{xz} \\ 2\epsilon_{xy} \end{pmatrix},$$

wobei sich die Komponenten des Spannungstensors durch Lösen des Gleichungssystems:

$$\frac{\partial \sigma_{i1}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{i2}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{i3}}{\partial z} = 0 \quad (i = 1, 2, 3)$$

ergeben und der Elastizitätstensor für Wurtzitkristalle mit seinen fünf unabhängigen Elastizitätsmodulen folgendermaßen aussieht<sup>50</sup>:

$$\underline{\hat{E}} = \begin{pmatrix} E_{11} & E_{12} & E_{13} & 0 & 0 & 0 \\ E_{12} & E_{11} & E_{13} & 0 & 0 & 0 \\ E_{13} & E_{13} & E_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & E_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{E_{11}-E_{12}}{2} \end{pmatrix}.$$

### 3.1.2 Polarisationsberechnung

Der Zusammenhang zwischen Verzerrungstensor (siehe Abschnitt 3.1.1) und piezoelektrischer Polarisation sowie die Definition der pyroelektrischen Polarisation wurden bereits in Abschnitt 2.2 eingeführt. Beide Polarisationsformen zusammen ergeben die Gesamtpolarisation:

$$\underline{P}_{total} = \underline{P}_{piezo} + \underline{P}_{pyro} \quad .$$

Um daraus das elektrostatische Potential einer vorgegebenen Quantenpunktstruktur zu berechnen sind zwei Schritte nötig. Zunächst wird die elektrische Ladungsdichte berechnet:

$$\rho(\underline{r}) = -\underline{\nabla} \cdot \underline{P}_{total}(\underline{r}) \quad .$$

Anschließend wird die Poissongleichung dieser Ladungsverteilung numerisch gelöst.

$$\epsilon_0 \underline{\nabla} \cdot [\epsilon_r(\underline{r}) \underline{\nabla} V^{ext}(\underline{r})] = \rho(\underline{r})$$

Das so gewonnene ortsabhängige Potential  $V^{ext}(\underline{r})$  fließt dann als zusätzlicher Term in den Hamiltonoperator ein.

### 3.1.3 Die $\underline{k} \cdot \underline{p}$ -Methode

Eine bereits implementierte, numerische Routine wird für die 8-Band- $\underline{k} \cdot \underline{p}$ -Berechnungen der elektronischen Einteilchenzustände in Quantenpunkten genutzt<sup>28;29</sup>. Aus diesem Grund sollen diese Näherungsmethode und die verwendeten Parameter nur kurz vorgestellt werden. Für weitergehende Studien sei auf vertiefende Literatur verwiesen<sup>28;29;51–54</sup>. Die 8-Band- $\underline{k} \cdot \underline{p}$ -Methode basiert ähnlich der effektiven Masse-Näherung auf einer Vereinfachung des Hamiltonoperators, der hierbei zweckmäßig in Impulsschreibweise formuliert wird. Sie wird häufig, so auch für diese Arbeit, in der Nähe des  $\Gamma$ -Punkts im Bandschema durchgeführt. Dort gilt:  $\underline{k} = 0$ , so dass diejenigen Terme des Hamiltonoperators Null werden, die  $\underline{k}$  oder seinen Betrag enthalten. Durch Einsetzen einer Bloch-Wellenfunktion in die Schrödinger-Gleichung erhält man:

$$\left( \frac{p^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \underline{k} \cdot \hat{\underline{p}} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V \right) u_{n\underline{k}} = E_n u_{n\underline{k}}$$

und das Einsetzen der Bedingung  $\underline{k} = 0$  liefert:

$$\left( \frac{p^2}{2m} + V \right) u_{n0} = E_n u_{n0} \quad .$$

Dabei stellt  $u_{n\underline{k}}$  die aus dem Bloch-Theorem stammende gitterperiodische Funktion dar, und der Index  $n$  nummeriert die unterschiedlichen Energie-Bänder des betrachteten Halbleiters. Die bandspezifischen  $u_{n0}$  dienen anschließend als Basis, in die die am  $\Gamma$ -Punkt fehlenden Terme des Hamiltonoperators entwickelt werden. In der Praxis werden dabei nicht alle diese Bänder berücksichtigt, sondern in der hier benutzten 8-Band- $\underline{k} \cdot \underline{p}$ -Methode eben nur die drei energetisch höchsten Valenzbänder und das energetisch niedrigste Leitungsband, die alle jeweils mit zwei Spinzuständen besetzbar sind  $((3 + 1) \cdot 2 = 8)$ . Jeder Zustand  $\varphi$  setzt sich damit aus acht Projektionen auf die vier berücksichtigten Bänder zusammen:

$$\varphi = \begin{pmatrix} l^\uparrow \\ v_x^\uparrow \\ v_y^\uparrow \\ v_z^\uparrow \\ l^\downarrow \\ v_y^\downarrow \\ v_x^\downarrow \\ v_z^\downarrow \end{pmatrix} \quad .$$

Wird der Hamiltonoperator in diese Basis entwickelt, nimmt er eine  $8 \times 8$ -Matrix-Gestalt an<sup>30;38</sup>:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} G(\underline{k}) & \Gamma \\ -\Gamma^\dagger & G^\dagger(\underline{k}) \end{pmatrix} \quad .$$

Im Folgenden wird der Inhalt beider Matrizen aufgelistet.  $G$  lässt sich als Summe von vier  $4 \times 4$ -Matrizen darstellen.

$$G = G_1 + G_2 + G_{SB} + G_{VS}$$

$G_1$  beschreibt hierbei die einzelnen Bandverläufe von Leitungsband und Valenzbändern, ohne dabei die Einflüsse anderer, energetisch weiter entfernter Bänder zu berücksichtigen:

$$G_1 = \begin{pmatrix} \tilde{E}_l + \Delta_{KF} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & iP_2 k_x & iP_2 k_y & iP_1 k_z \\ -iP_2 k_x & \tilde{E}_v + \Delta_{KF} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & 0 & 0 \\ -iP_2 k_y & 0 & \tilde{E}_v + \Delta_{KF} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & 0 \\ -iP_1 k_z & 0 & 0 & \tilde{E}_v + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \end{pmatrix} .$$

$m_0$  entspricht dabei der freien Elektronenmasse. Es ist üblich die Dipol-Matrixelemente  $P_1$  und  $P_2$  durch die Kane-Parameter  $E_{P1}$  und  $E_{P2}$  darzustellen<sup>29</sup>:

$$P_1 = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m_0} E_{P1}}$$

$$P_2 = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m_0} E_{P2}} \quad .$$

$\tilde{E}_l$  und  $\tilde{E}_v$  sind die Bandkanten des untersten Leitungs- und obersten Valenzband, die sich aus verschiedenen Energiebeiträgen wie folgt zusammensetzen:

$$\tilde{E}_l = E_v + \tilde{E}_g + \Delta_{KF} + \frac{\Delta_{SB}}{3} + V^{ext}$$

$$\tilde{E}_v = E_v + V^{ext}$$

Für Halbleitermaterialien mit positiver Kristallfeld-Aufspaltungsenergie  $\Delta_{KF}$  entspricht  $\tilde{E}_g$  der Halbleiter-Bandlücke, wie dies bei GaN der Fall ist, während bei AlN  $\Delta_{KF} < 0$  ist. Dort gilt  $\tilde{E}_g = E_g + |\Delta_{KF}|$ .  $E_v$  ist die Energie der Valenzbandkante des betreffenden Halbleiters, ohne irgendwelche zusätzlichen Effekte. Und  $\Delta_{SB}$  steht für die energetische Aufspaltung, die durch Spin-Bahn-Kopplung hervorgerufen wird.  $V^{ext}$ , als letzter Energiebeitrag, fasst die von außen auf das System wirkenden Potentialfelder zusammen, wie sie z. B. durch die Pyro- und Piezoelektrizität hervorgerufen werden (vgl. die Abschnitte 2.2 und 3.1.2).

Matrix  $G_2$  beinhaltet die Effekte übriger Bänder, die der Übersichtlichkeit halber in Ma-

trix  $G_1$  noch weggelassen wurden.

$$G_2 = \begin{pmatrix} A'_2(k_x^2 + k_y^2) + A'_1k_z^2 & B_2k_yk_z & B_2k_xk_z & B_1k_xk_z \\ B_2k_yk_z & L'_1k_x^2 + M_1k_y^2 + M_2k_z^2 & N'_1k_xk_y & N'_2k_xk_z - N'_3k_x \\ B_2k_xk_z & N'_1k_yk_x & M_1k_x^2 + L'_1k_y^2 + M_2k_z^2 & N'_2k_yk_z - N'_3k_y \\ B_1k_xk_z & N'_2k_zk_x + N'_3k_x & N'_2k_zk_x + N'_3k_y & M_3(k_x^2 + k_y^2) + L'_2k_z^2 \end{pmatrix}$$

Die hier eingeführten Parameter sind über optische Matrixelemente definiert. Gebräuchlicher ist aber die Benutzung der effektiven Elektronenmassen  $m_e^{\parallel}$  und  $m_e^{\perp}$  zusammen mit Parametern  $A_i$ , die in ihrer Definition den sogenannten Luttinger Parametern nachempfunden sind; sie dienen der Beschreibung von Valenzbändern in der Festkörperphysik:

$$\begin{aligned} A'_1 &= \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{m_e^{\parallel}} - \frac{1}{m_0} \right) - \frac{P_1^2}{E_g} \quad , \\ A'_2 &= \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{m_e^{\perp}} - \frac{1}{m_0} \right) - \frac{P_2^2}{E_g} \quad , \\ L'_1 &= \frac{\hbar^2}{2m_0} (A_2 + A_4 + A_5 - 1) + \frac{P_1^2}{E_g} \quad , \\ L'_2 &= \frac{\hbar^2}{2m_0} (A_1 - 1) + \frac{P_2^2}{E_g} \quad , \\ M_1 &= \frac{\hbar^2}{2m_0} (A_2 + A_4 - A_5 - 1) \quad , \\ M_2 &= \frac{\hbar^2}{2m_0} (A_1 + A_3 - 1) \quad , \\ M_3 &= \frac{\hbar^2}{2m_0} (A_2 - 1) \quad , \\ N'_1 &= \frac{\hbar^2}{2m_0} 2A_5 + \frac{P_1^2}{E_g} \quad , \\ N'_2 &= \frac{\hbar^2}{2m_0} \sqrt{2}A_6 + \frac{P_1P_2}{E_g} \quad , \\ N'_3 &= i\sqrt{2}A_7 \quad . \end{aligned}$$

Da für die beiden Parameter  $B_1$  und  $B_2$  bisher keine verlässlichen Werte veröffentlicht sind, werden sie in den Berechnungen dieser Arbeit vernachlässigt.

Die Spin-Bahn-Kopplung wird sowohl durch  $G_{SB}$ , als auch durch die Matrix  $\Gamma$  be-

geschrieben, die beide die Spin-Bahn-Aufspaltungsenergie  $\Delta_{SB}$  beinhalten:

$$G_{SB} = \frac{\Delta_{SB}}{3} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} ,$$

$$\Gamma = \frac{\Delta_{SB}}{3} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & -1 & i & 0 \end{pmatrix} .$$

Der Einfluss der Verspannung des Kristallgitters, die eine Deformation von Leitungsband und Valenzbändern verursacht, wird durch  $G_{VS}$  zum Hamiltonoperator hinzugefügt:

$$G_{VS} = \begin{pmatrix} a_2(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + a_1\varepsilon_{zz} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & l_1\varepsilon_{xx} + m_1\varepsilon_{yy} + m_2\varepsilon_{zz} & n_1\varepsilon_{xy} & n_2\varepsilon_{xz} \\ 0 & n_1\varepsilon_{xy} & m_1\varepsilon_{xx} + l_1\varepsilon_{yy} + m_2\varepsilon_{zz} & n_2\varepsilon_{yz} \\ 0 & n_2\varepsilon_{xz} & n_2\varepsilon_{yz} & m_3(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + l_2\varepsilon_{zz} \end{pmatrix} .$$

$a_1$  und  $a_2$  beschreiben den Einfluss der Kristallgitterverformung auf das Leitungsband. In die Parameter der restlichen Matrixeinträge gehen dementsprechend die Valenzband-Deformationspotentiale  $D_i$  ein:

$$\begin{aligned} l_1 &= (D_2 + D_4 + D_5) \quad , \\ l_2 &= D_1 \quad , \\ m_1 &= (D_2 + D_4 - D_5) \quad , \\ m_2 &= (D_1 + D_3) \quad , \\ m_3 &= D_2 \quad , \\ n_1 &= 2D_5 \quad , \\ n_2 &= \sqrt{2}D_6 \quad . \end{aligned}$$

Für Heterostrukturen (Quantenpunkte) wird der beschriebene Hamiltonoperator ortsabhängig. Dazu wird für die Berechnung der Einteilchenzustände ein dreidimensionales finites Differenzengitter über die erzeugten Quantenpunkt-Modellstrukturen gelegt. Auf diese Weise wird das Rechengbiet in würfelförmige Gebiete mit einer typischen Kantenlänge von 0,2 nm unterteilt und für alle Würfel ein gemeinsamer ortsabhängiger Hamiltonoperator bestimmt. Die Einteilchenzustände von Elektronen und Löchern werden danach mit einem an der TU-Berlin entwickelten multiprozessorfähigen Algorithmus zum Auffinden innerer Eigenwerte berechnet<sup>28;29;54</sup>. Die verwendeten Parameterwerte entstammen den Arbeiten von Herrn Momme Winkelkemper und Herrn Patrick Rinke zur Erstellung eines konsistenten Parametersatzes<sup>29;55</sup>. Eine tabellarische Auflistung befindet sich im Anhang (Tabelle A.1).

## 3.2 Mehrteilchenzustände

Die realistische Simulation von Mehrteilchenkomplexen in Quantenpunkten zur Erklärung ihres experimentell beobachteten Lumineszenzverhaltens ist eine Aufgabe, die speziell in Gruppe-III-nitridbasierten Systemen bisher nicht durch die üblichen Konfigurations-Wechselwirkungs(CI)-Berechnungen gelöst werden konnte<sup>21-23</sup>. Untersuchungen mittels der Hartree-Methode führten zu dem Schluss, dass vor allem die räumliche Separation von Elektronen und Löchern, bedingt durch starke piezo- und pyroelektrische Felder in GaN/AlN-Quantenpunkten (vgl. Abschnitte 2.2 und 2.3), und deren wechselwirkungsbedingte Wiederannäherung (Renormierung) in der CI-Methode nicht richtig wiedergegeben werden<sup>29</sup>. Verantwortlich hierfür ist die geringe Anzahl an gebundenen Einteilchenzuständen, die als Basiszustände für die numerisch sehr aufwendigen CI-Berechnungen herangezogen werden können. Die rechentechnisch vertretbare Anzahl von Basiszuständen reicht nicht aus, um einen genügend großen Bereich des Hilbertraums aufzuspannen. Eine iterative Verbesserung der Basiszustände durch vorhergehende Hartree-Fock-Berechnungen ist der Weg, der in dieser Arbeit eingeschlagen wird, um direkte Coulomb- und Austauschwechselwirkung bereits vor der CI-Berechnung einzubeziehen. In diesem Kapitel wird die Theorie von Hartree-, Hartree-Fock- und CI-Methode für die Anwendung in Quantenpunkten hergeleitet, mit dem Anspruch, beim Leser ein grundlegendes Verständnis für die oben zusammengefasste Vorgehensweise zu erzeugen.

### 3.2.1 Die Hartree-Methode

Die in einem Quantenpunkt eingeschlossenen Teilchen wechselwirken aufgrund ihrer elektrischen Ladungen miteinander. Das Potential, welches diese Wechselwirkung beschreibt, ist das Coulomb-Potential. Hierbei müssen drei Fälle unterschieden werden: Ein Elektron wechselwirkt mit einem weiteren Elektron, ein Loch wechselwirkt mit einem anderen Loch oder ein Elektron und ein Loch befinden sich in Wechselwirkung:

$$\begin{aligned}
 V_{EE} &:= \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \sum_{a,a'=1}^A \frac{e^2}{|r_a - r_{a'}|} \quad , a \neq a' \quad , \\
 V_{LL} &:= \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \sum_{b,b'=1}^B \frac{e^2}{|r_b - r_{b'}|} \quad , b \neq b' \quad , \\
 V_{EL} &:= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \sum_{a,b=1}^{A,B} \frac{e^2}{|r_a - r_b|} \quad .
 \end{aligned}$$

$A$  bezeichnet hier die Anzahl im Quantenpunkt befindlicher Elektronen,  $B$  die Anzahl der Löcher.  $V_{EE}$  und  $V_{LL}$  besitzen einen Faktor  $\frac{1}{2}$ , da bei Ausführung der Doppelsumme die gleichen Elektronen- und Lochpaarungen zweimal auftauchen. So bezeichnet  $(a = 1, a' = 2)$  das gleiche Elektronenpaar, wie  $(a = 2, a' = 1)$ , mit identischem Ergebnis für die Coulombenergie. Zur Gesamtenergie trägt jedes wechselwirkende Paar aber nur einfach bei. Das  $\frac{1}{2}$  kann demnach als Korrekturfaktor der unzureichenden Schreibweise der Doppelsumme angesehen werden. In  $V_{EL}$  tauchen diese Energierterme allerdings nicht doppelt auf, da hier die Indizes  $a$  und  $b$  unterschiedliche Teilchen nummerieren.  $a = 2$  bezeichnet hier das „zweite“ Elektron, während  $b = 2$  das „zweite“ Loch des Mehrteilchenkomplexes bezeichnet. Trotz dieser Unterscheidbarkeit kann sowohl für Elektronen wie für Löcher von Fermionen mit gemeinsamer (Fermi-)Statistik gesprochen werden, da Löcher lediglich die Kopplung mit allen Elektronen, die sich an dieser Stelle des Festkörpers nicht befinden, repräsentieren - also Elektronenfehlstellen in der Gesamtheit aller vorhandenen Elektronen des Festkörpers sind. Daher entsteht zwischen Elektronen und Löchern auch eine der Austauschwechselwirkung ähnliche Abstoßung, wie sie eigentlich nur für die Wechselwirkung zwischen nicht unterscheidbaren Fermionen zu erwarten wäre. Am Ende von Abschnitt 3.2.4 wird ersichtlich werden, dass die in diesem und dem nächsten Abschnitt abgeleiteten Hartree- und Hartree-Fock-Potentiale zwischen Elektronen und Löchern bis auf ihr Vorzeichen identisch zu denen zwischen den Elektronen sind.

Daher werden der Übersichtlichkeit halber die folgenden Ableitungen nur für den Fall der Wechselwirkung zwischen Elektronen durchgeführt. Die Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch wird separat in Abschnitt 3.2.4 behandelt. In die Schrödingergleichung wird für die Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den Elektronen obiges Potential als Operator eingefügt,

$$\hat{H}\Psi = \left[ \sum_{a=1}^A \hat{H}_a^{kp} + \hat{V}_{EE} \right] \Psi = E\Psi \quad .$$

$\hat{H}_a^{kp}$  ist der  $\underline{k} \cdot \underline{p}$ -Hamiltonoperator aus Abschnitt 3.1.3 für das  $a$ -te Teilchen. Mit dem neuen Wechselwirkungsoperator  $\hat{V}_{EE}$  ist eine Separation nach einzelnen Elektronenzuständen nicht mehr ohne Weiteres möglich, und es muss ein Ansatz für die Mehrteilchenwellenfunktion  $\Psi$  gefunden werden, der die Schrödingergleichung lösen kann. Der einfachste Ansatz dafür ist ein Produkt aus voneinander unabhängigen Einteilchenwellenfunktionen. Dieser Ansatz ist eine sehr grobe Näherung, weil in ihm nicht einmal das Pauli-Prinzip berücksichtigt wird, wonach keine zwei Fermionen eines Systems den exakt gleichen Zustand einnehmen können. Dennoch soll er in diesem Abschnitt unter dem Begriff Hartree-Näherung verfolgt werden.

$$\Psi \approx \Psi^{Hartree} = \varphi_1 \cdot \varphi_2 \cdots \varphi_E$$

$\varphi$  bezeichnet die unabhängigen Einteilchenwellenfunktionen, die sich jeweils durch ihre Quantenzahlen (Spin und/oder Ort) voneinander unterscheiden. Sie sind orthonormiert.

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \sum_{s=\pm\frac{1}{2}} \int \varphi_i^*(s, \underline{r}) \cdot \varphi_j(s, \underline{r}) d^3 \underline{r} =: \int \varphi_i^*(t) \cdot \varphi_j(t) dt = \delta_{i,j}$$

Hier wurde eine Integretation über  $t$  definiert, die der Übersichtlichkeit halber die Summation über die Spins sowie die Integration über  $\underline{r}$  beinhaltet. Beim Berechnen des Energieeigenwerts zerfällt das Gleichungssystem dann in  $A$  Summen, die die Energien der Einzelelektronen  $E_a^{Hartree}$  im Mehrteilchensystem der übrigen Elektronen  $a'$  - nach Hartree-

Approximation - angeben.

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{Hartree} | \hat{H} | \Psi^{Hartree} \rangle &= \int \cdots \int \varphi_1^*(t_1) \cdot \varphi_2^*(t_2) \cdots \varphi_A^*(t_A) \left[ \sum_{a=1}^A \hat{H}_a + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \sum_{a,a'=1}^A \frac{e^2}{|r_a - r_{a'}|} \right] \\ &\quad \varphi_1(t_1) \cdot \varphi_2(t_2) \cdots \varphi_A(t_A) dt_1 \cdot dt_2 \cdots dt_A, \quad a \neq a' \\ &=: \sum_{a=1}^A \underbrace{\left[ E_a^{kp} + E_a^{cou} \right]}_{1\text{-Teilchen-Energien}} = \sum_{a=1}^A E_a^{Hartree} = E^{Hartree} \end{aligned}$$

Die Integrale, in denen Wellenfunktionen integriert werden, die nicht durch Energieoperatoren beeinflusst sind, werden durch die Orthonormalität der elektronischen Zustände Eins. Für die Energien des Elektrons  $a$  im Mehrelektronensystem ergeben sich damit die Definitionen:

$$\begin{aligned} E_a^{kp} &:= \int \varphi_a^*(t_a) \cdot \hat{H}_a^{kp}(r_a) \cdot \varphi_a(t_a) dt_a, \\ E_a^{cou} &:= \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a'=1}^A \int \int \frac{1}{\epsilon_r(r_a)} \varphi_a^*(t_a) \cdot \varphi_{a'}^*(t_{a'}) \frac{e^2}{|r_a - r_{a'}|} \varphi_{a'}(t_{a'}) \cdot \varphi_a(t_a) dt_{a'} \cdot dt_a, \quad a \neq a', \\ &= \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a'=1}^A \int \int \frac{e^2}{\epsilon_r(r_a)} \frac{|\varphi_a(t_a)|^2 \cdot |\varphi_{a'}(t_{a'})|^2}{|r_a - r_{a'}|} dt_{a'} \cdot dt_a, \quad a \neq a', \\ &=: \frac{1}{2} \int \varphi_a^*(t_a) \cdot \hat{V}_{\varphi_{a'}}^{cou}(r_a) \cdot \varphi_a(t_a) dt_a. \end{aligned}$$

Werden diese „1-Teilchen-Energien“ aller beteiligten Elektronen zusammengezählt, ergibt sich die Gesamtenergie des Mehrteilchensystems in Hartree-Approximation  $E^{Hartree}$ .  $E_a^{cou}$  kann als direkte Coulomb-Wechselwirkungsenergie gedeutet werden, da es die klassische Energie der Ladungsdichteverteilung  $e \cdot |\varphi_a|^2$  in der Superposition der Coulombpotentiale aller übrigen am Mehrteilchensystem beteiligten Elektronen-Ladungsdichten  $e \cdot |\varphi_{a'}|^2$  darstellt.

Die Hartree-Gesamtenergie wurde aus dem Ansatz abgeleitet, dass die Gesamtwellenfunktion ein Produkt voneinander unabhängiger Eielektronenzustände ist. Sie hat die Form eines Energiefunktional und bietet daher die Möglichkeit der Anwendung des Variationsverfahrens, um die bestmöglichen dieser Eielektronenzustände zu bestimmen.

Für diese Zustände nimmt die Variation des Energie-Funktional ihr Minimum an:

$$E^{Hartree} = \sum_a \int \varphi_a^*(t_a) \left[ \hat{H}_a^{kp} + \frac{1}{2} \hat{V}_{\varphi_a'}^{cou} \right] \varphi_a(t_a) dt_a \quad ,$$

$$\delta_{\varphi^*} E^{Hartree} = 0 \quad .$$

Es ist zweckmäßig, die Variation nach den konjugiert komplexen Wellenfunktionen  $\varphi^*$  durchzuführen, um die Bestimmungsgleichungen für die Wellenfunktionen  $\varphi$  zu erhalten. Im Falle der Variation nach  $\varphi$ , gelangte man zu den konjugiert komplexen Bestimmungsgleichungen für die  $\varphi^*$ .

$$\begin{aligned} \delta_{\varphi^*} E^{Hartree} &= \sum_a \int \delta \varphi_a^* \cdot \hat{H}_a^{kp} \varphi_a dt_a \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{a,a'} \int \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \delta \varphi_a^* \cdot \frac{\varphi_a^* \varphi_a \varphi_{a'}}{|r_a - r_{a'}|} dt_{a'} \cdot dt_a \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{a,a'} \int \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \delta \varphi_{a'}^* \cdot \frac{\varphi_a^* \varphi_a \varphi_{a'}}{|r_a - r_{a'}|} dt_a \cdot dt_{a'} \quad , a \neq a' \end{aligned}$$

Die beiden hinteren Terme entstammen der Produktregel für Ableitungen und liefern jeweils den gleichen Beitrag zur Variation der Energie, können also zusammengefasst werden, wodurch der Faktor  $\frac{1}{2}$  verschwindet.

Im Fall der Wechselwirkung von Elektron und Loch muss zwischen der Variation nach den Loch- oder den Elektronenzuständen unterschieden werden. Jede dieser Variationen führt auf eigene Bestimmungsgleichungen für die jeweiligen Wellenfunktionen. Für sich genommen unterscheiden sie sich allerdings nicht von den Bestimmungsgleichungen der Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Die Orthonormalität der Einteilchenwellenfunktionen wird ausgenutzt, um einen zusätzlichen Term zur Energievariation hinzuzufügen,

$$\begin{aligned} \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle &= \int \varphi_i^* \varphi_j dt = \delta_{i,j} \quad , \\ \Rightarrow \delta_{\varphi^*} \langle \varphi_j | \varphi_j \rangle &= \delta_{\varphi^*} (1) = 0 \quad . \end{aligned}$$

Da das Skalarprodukt Null oder Eins liefert, wird dessen Variation - vergleichbar mit einer Ableitung - für gleiche Zustände  $\varphi_j$  Null. Diese Nebenbedingung wird entsprechend

obiger Bestimmungsgleichungen in integraler Form ausgedrückt:

$$\int \delta \varphi_a^* \cdot \varphi_a dt_a = 0$$

An der Null ändert sich durch Multiplikation mit sogenannten Lagrange-Multiplikatoren  $\lambda_a$ , die frei wählbare Konstanten darstellen, nichts.

$$0 = \int \lambda_a \delta \varphi_a^* \cdot \varphi_a dt_a$$

Diese Null wird nun von der variierten Hartree-Energie abgezogen, ohne das Ergebnis zu beeinflussen.

$$0 = \sum_a \int \delta \varphi_a^* \cdot \left[ \hat{H}_a^{kp} \varphi_a + \sum_{a'} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{\varphi_{a'}^* \varphi_{a'} \varphi_a}{|r_a - r_{a'}|} dt_{a'} - \lambda_a \varphi_a \right] dt_a \quad , a \neq a'$$

Dieses lässt sich in gleicher Weise auch für die Variation nach den nicht-konjugiert komplexen  $\varphi$  durchführen, die die gleiche Nebenbedingung erfüllen und ist damit auch der Grund, weshalb eine getrennte Behandlung der Variationen nach  $\varphi$  oder  $\varphi^*$  überhaupt möglich ist.

Die als frei wählbar eingeführten  $\lambda_a$  können so gewählt werden, dass jeder Summand der Summe über  $a$  für sich genommen Null wird. Somit muss der Ausdruck in eckigen Klammern Null ergeben, und als Resultat erhält man die Bestimmungsgleichungen für die  $\varphi_a$ . Diese gelten ebenso für die  $\varphi_b$  der Löcher, unterliegen allerdings einem Vorzeichenwechsel für die Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch  $V_{EL}$  (siehe Verweis auf Abschnitt 3.2.4 zu Beginn dieses Abschnitts). Dieses ist auch anschaulich, da die Abstoßung zwischen den gleich geladenen Ladungsträgern die Systemenergie erhöht, während die Anziehung zwischen Elektronen und Löchern sie aber absenkt:

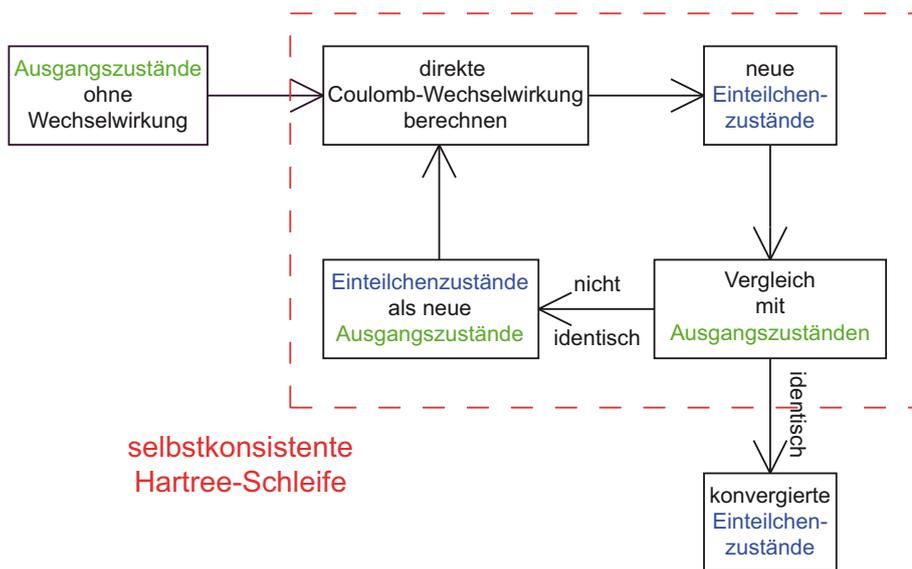
$$\left[ \hat{H}_a^{kp} + \underbrace{\sum_{a'} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{\varphi_{a'}^* \varphi_{a'}}{|r_a - r_{a'}|} dt_{a'}}_{\text{Elektron } a' \text{ wirkt auf Elektron } a} \right] \varphi_a = \lambda_a \varphi_a \quad , a \neq a' \quad ,$$

$$\left[ \hat{H}_b^{kp} + \underbrace{\sum_{b'} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{\varphi_{b'}^* \varphi_{b'}}{|r_b - r_{b'}|} dt_{b'}}_{\text{Loch } b' \text{ wirkt auf Loch } b} \right] \varphi_b = \lambda_b \varphi_b \quad , b \neq b' \quad ,$$

$$\left[ \hat{H}_a^{kp} - \underbrace{\sum_b \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{\varphi_b^* \varphi_b}{|r_a - r_b|} dt_b}_{\text{Loch } b \text{ wirkt auf Elektron } a} \right] \varphi_a = \lambda_a \varphi_a \quad ,$$

$$\left[ \hat{H}_b^{kp} - \underbrace{\sum_a \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{\varphi_a^* \varphi_a}{|r_b - r_a|} dt_a}_{\text{Elektron } a \text{ wirkt auf Loch } b} \right] \varphi_b = \lambda_b \varphi_b \quad .$$

Die Bestimmungsgleichungen können zur numerischen Berechnung der Einteilchenzustände  $\varphi_a$  und ihrer Energien  $\lambda_a$  im Eigenwertlöser verwendet werden. Die Schwierigkeit besteht allerdings darin, dass für die Erzeugung des direkten Coulomb-Wechselwirkungsoperators  $\hat{V}_{\varphi_{a'}}^{cou}$  von Elektron  $a$  alle Wellenfunktionen der übrigen beteiligten Teilchen  $\varphi_{a'}$  bekannt sein müssen. Diese Problematik wird durch ein selbstkonsistentes Iterationsverfahren gelöst. In Abbildung 3.1 ist das Vorgehen bei einem selbstkonsistenten Hartree-



**Abbildung 3.1:** Skizze zum selbstkonsistenten Hartree-Schleifen-Verfahren.

Verfahren skizziert. Begonnen wird mit den Einteilchenwellenfunktionen, die durch Lösen des 8-Band- $k \cdot p$ -Eigenwertproblems gewonnen werden. Aus diesen Einteilchenwellenfunktionen werden die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten bestimmt, mit denen dann die zugehörigen Coulomb-Potentiale berechnet werden. Diese Coulomb-Potentiale

werden alle auf den Hamiltonoperator addiert, mit Ausnahme desjenigen Potentials, das zu dem Einteilchenzustand gehört, der neu berechnet werden soll ( $a \neq a'$ ). Das Weglassen dieses einen Potentials wird auch als Selbstwechselwirkungskorrektur bezeichnet, da es eine Wechselwirkung des Teilchens mit seiner eigenen Ladungsdichte beschreiben würde. Das anschließende Lösen des Eigenwertproblems liefert dann neben anderen auch die Eigenfunktion, die zu dem Einteilchenzustand gehört, dessen Coulomb-Potential weggelassen wurde. Dieses Neu-Bestimmen der Einteilchenzustände wird für alle am Mehrteilchenkomplex beteiligten Zustände wiederholt. Anschließend werden die neu gewonnenen Einteilchenzustandsdichten mit den Dichten der Zustände verglichen, die als Ausgangszustände für die Potentialberechnungen gedient haben. Sollten diese bis auf eine geringe Fehlergrenze übereinstimmen, kann das Verfahren als konvergiert angesehen werden. Die so gewonnenen Einteilchenzustände multipliziert miteinander bilden die gesuchte Hartree-Mehrteilchenwellenfunktion. Andernfalls werden die neuen Einteilchenzustände zur erneuten Berechnung der Coulomb-Potentiale benutzt, mit denen dann wieder neue Eigenfunktionen berechnet werden können, deren Dichten es zu vergleichen gilt.

Soll im Anschluss an die Berechnung der konvergierten Hartree-Einteilchenwellenfunktionen die Gesamtenergie des Systems bestimmt werden, ist es wichtig, darauf zu achten, dass  $\frac{1}{2}$  des zum Coulomb-Potential gehörigen Energieeigenwerts  $\lambda_a$  in jeder Funktion  $\varphi_a$  wieder abgezogen werden muss, um ein doppelt zählen in der Gesamtenergie zu verhindern.

Zum schnellen Berechnen des Coulomb-Potentials der Ladungsverteilungen wird im Rahmen dieser Arbeit ein Multigitter-Poissonsolver verwendet, der durch Lösen der Poisson-Gleichung auf dem finiten Differenzengitter, das zu den Einteilchenladungsverteilungen zugehörige Coulomb-Potential bestimmt:

$$\varphi^* \cdot \varphi = |\varphi|^2 =: n(\underline{r}) \quad ,$$

$$-\Delta V_{\varphi}^{cou}(\underline{r}) = \frac{e \cdot n(\underline{r})}{\epsilon_0 \epsilon_r(\underline{r})} = \frac{\rho(\underline{r})}{\epsilon_0 \epsilon_r(\underline{r})} \quad .$$

### 3.2.2 Die Hartree-Fock-Methode

Die Herleitung des Hartree-Fock-Formalismus in diesem Abschnitt befasst sich nur mit dem Fall der Wechselwirkung zwischen Elektronen  $V_{EE}$ . Das Endergebnis bedarf dabei nur eines Vorzeichenwechsels für  $V_{EL}$  und ist identisch zu benutzen für  $V_{LL}$ .

Der im vorhergehenden Kapitel über das Hartree-Verfahren besprochene Ansatz einer Produktwellenfunktion zur Beschreibung von Mehrteilchen-Komplexen stellt sicherlich eine sinnvolle erste Näherung des Systems dar, die aber wegen der Vernachlässigung des Pauli-Prinzips für Fermionen unrealistisch ist. Eine Verbesserung kann hier erzielt werden, indem als Ansatz der Mehrteilchenwellenfunktion eine Slater-Determinante aus den  $A$  besetzten Einteilchenzuständen der beteiligten Teilchen gebildet wird:

$$\Psi^{HF}(t_1, t_2, \dots, t_A) = \frac{1}{\sqrt{A!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(t_1) & \varphi_1(t_2) & \dots & \varphi_1(t_A) \\ \varphi_2(t_1) & \varphi_2(t_2) & \dots & \varphi_2(t_A) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_A(t_1) & \dots & \dots & \varphi_A(t_A) \end{vmatrix} .$$

Die verwendete Notation orientiert sich an der des vorherigen Kapitels 3.2.1. Dabei symbolisiert  $\Psi^{HF}$  den  $A$ -Teilchenzustand in Hartree-Fock-Approximation, der von  $A$  verschiedenen Koordinatentupeln aus Ortsvektor  $\underline{r}$  und Spin  $\sigma$  abhängt. Das Koordinatentupel  $t_i$  entstammt dem  $i$ -ten Teilchen des Mehrteilchenkomplexes. Jede Zeile der Determinante kann als Besetzung eines der Einteilchenzustände  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_A$  durch die beteiligten Teilchen  $i = 1, 2, \dots, A$  gedeutet werden. Da sich bei Vertauschung zweier Zeilen (oder Spalten) - also Einteilchenzuständen (oder Teilchen) - das Vorzeichen der Determinante ändert, handelt es sich bei  $\Psi^{HF}$  um eine antisymmetrische Mehrteilchenwellenfunktion. Falls zwei Teilchen dieselben Einteilchenzustände besetzten, wären zwei Spalten identisch. Da sich bei ihrer Vertauschung das Determinanten-Vorzeichen trotzdem ändern muss, verbleibt als einzige Lösung einer solchen Determinante Null, also das Verschwinden des Mehrteilchenzustandes. Dies entspricht dem Pauli-Prinzip der Fermionen.

Die Einteilchenzustände sind wie schon im vorangegangenen Abschnitt 3.2.1 orthonormiert:

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{i,j} .$$

Aus diesem Grund ergibt sich bei der Berechnung der Determinante mit ihren  $A!$  Gliedern zwecks Normierung der Mehrteilchenwellenfunktion der Vorfaktor  $\frac{1}{\sqrt{A!}}$ .

Eine exakte Beschreibung des Mehrteilchenzustands lässt sich mit diesem Ansatz jedoch nicht erreichen, was bereits dadurch anschaulich wird, dass aus der vollständigen Basis an orthonormierten Einteilchenzuständen lediglich die besetzten benutzt werden. Darauf aufbauend lässt sich aber eine in ihrem Grenzwert exakte Lösung erreichen indem „alle“ ( $N \rightarrow \infty$ ) Besetzungsmöglichkeiten mit ihren Determinanten bestimmt werden und in

ihrer Linarkombination die vollständige Lösung des Mehrteilchensystems repräsentieren:

$$\Psi = \sum_{n=1}^N c_n \Psi_n^{HF}(t_1, t_2, \dots, t_N) \quad .$$

Hierauf wird in Kapitel 3.2.3 zur Methode der Konfigurations-Wechselwirkung weiter eingegangen. Um mit der Ableitung der Hartree-Fock-Methode fortzufahren, bei der es sich - wie auch bei der Hartree-Methode - um ein Variationsverfahren handelt, wird mit Hilfe obig erklärter Determinantenfunktion der Erwartungswert der Energie des Mehrteilchensystems gebildet:

$$\begin{aligned} E^{HF} &:= \langle \Psi^{HF} | \hat{H} | \Psi^{HF} \rangle = \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_A = \pm \frac{1}{2}} \int \dots \int \Psi^{HF*} \hat{H} \Psi^{HF} d^3 r_1 d^3 r_2 \dots d^3 r_A \\ &=: \int \dots \int \Psi^{HF*} \hat{H} \Psi^{HF} dt_1 \cdot dt_2 \dots dt_A \quad . \end{aligned}$$

Der Übersichtlichkeit halber wurde wieder auf die schon in Abschnitt 3.2.1 eingeführte Integraldefinition mit inkludierter Spinsummation zurückgegriffen.

Durch das Ausmultiplizieren der vorderen Slater-Determinante erhält man  $A!$  Glieder, die sich ausschließlich durch eine Permutation der Indizes, die die beteiligten Teilchen identifizieren, voneinander unterscheiden. Da solch eine Permutation den Hamiltonoperator  $\hat{H}$  nicht beeinflusst<sup>56</sup>, lassen sich diese  $A$  Glieder auch durch das  $A!$ -fache eines stellvertretenden Gliedes ausdrücken. Hier wird das Produkt der Diagonalelemente der Determinante benutzt, wobei die Änderung der Vorzeichen der Glieder durch die Vorzeichenänderung bei den Vertauschungen in der hinteren Determinante kompensiert wird. Der neue Faktor  $A!$  kürzt sich dann mit den beiden Normierungsfaktoren  $\frac{1}{\sqrt{A!}}$  aus den zwei Wellenfunktionen. Da die Einteilchenwellenfunktionen orthonormiert sind, werden diejenigen der Integrale Null, bei denen Einteilchenwellenfunktionen unterschiedlicher Quantenzahlen von Ortsvariablen abhängig sind, die nicht im Hamiltonoperator auftauchen. Die Integrale über Ortsvariablen von Einteilchenwellenfunktionen mit gleichen Quantenzahlen, die ebenfalls nicht im Hamiltonoperator auftauchen, werden Eins. Für die übrigen Integrale ist anzumerken, dass sich die zu integrierenden Einteilchenwellenfunktionen nur in denjenigen Quantenzahlen unterscheiden dürfen, die von mindestens einem der Hamiltonoperatorglieder beeinflusst werden, sonst ist ihr Energiebeitrag ebenfalls Null. Der Anteil des Hamiltonoperators, der nur auf einzelne Zustände wirkt, lässt sich daher in Form einer

einfachen Summe über alle Quantenzahlen  $a$  ausdrücken:

$$E^{kp} := \sum_{a=1}^A \int \varphi_a^*(t_a) \cdot \hat{H}_a^{kp} \cdot \varphi_a(t_a) dt_a \quad .$$

Der aus Abschnitt 3.2.1 bereits bekannte Coulomb-Anteil des Hamiltonoperators beeinflusst dagegen zwei Quantenzahlen und ist folglich wieder mit einer Doppelsumme auszudrücken. Neu ist die Möglichkeit der Permutation dieser beiden Quantenzahlen, bedingt durch den Ansatz der antisymmetrischen Slater-Determinante, die auch noch zu einem zweiten Term mit umgekehrtem Vorzeichen führt:

$$E^{cou} + E^{exc} := \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a,a'}^A \int \int \frac{e^2}{\epsilon_r(r_a)} \frac{\varphi_a^*(t_a) \varphi_{a'}^*(t_{a'}) \varphi_{a'}(t_{a'}) \varphi_a(t_a)}{|r_a - r_{a'}|} dt_{a'} \cdot dt_a \quad ,$$

$$- \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a,a'}^A \int \int \frac{e^2}{\epsilon_r(r_a)} \frac{\varphi_a^*(t_a) \varphi_{a'}^*(t_{a'}) \varphi_a(t_{a'}) \varphi_{a'}(t_a)}{|r_a - r_{a'}|} dt_{a'} \cdot dt_a \quad .$$

Im vorderen Term tauchen die beiden Produkte

$$\varphi_a^*(t_a) \varphi_a(t_a) = |\varphi_a(t_a)|^2$$

und

$$\varphi_{a'}^*(t_{a'}) \varphi_{a'}(t_{a'}) = |\varphi_{a'}(t_{a'})|^2$$

auf, die nichts anderes als die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten der zwei Teilchen ( $a$  und  $a'$ ) darstellen, auf die der Coulomboperator angewendet wird. Folglich entspricht obiger Ausdruck der klassischen Coulomb-Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Ladungsdichten, die im vorherigen Kapitel 3.2.1 als Energie des direkten Coulomb-Potentials eingeführt wurde. Der hintere Term, in dem die Indizes im Vergleich zum direkten Coulomb-Term vertauscht sind, besitzt keine so anschauliche, klassische Deutung. Er entsteht aus der Möglichkeit der Vertauschung zweier ununterscheidbarer Fermionen in ihren Wellenfunktionen, ohne dabei das System zu verändern, und wird daher als Austauschwechselwirkungsenergie bezeichnet. Für den Summanden mit  $a = a'$  heben sich, durch das umgekehrte Vorzeichen, beide Terme in ihrer Wirkung gegenseitig auf. Daher wird hier nicht wie bei der Hartree-Approximation der Zusatz  $a \neq a'$  benötigt. Dieser Fall wird als Selbstwechselwirkung bezeichnet, weil er die Wechselwirkung einer Wellenfunktion

mit sich selbst beschreibt und im Hartree-Formalismus einer Korrektur bedarf, die beim Hartree-Fock-Formalismus überflüssig wird. Der Ausdruck für die Gesamtenergie des Mehrteilchensystems in Hartree-Fock-Näherung ist damit gefunden. Mit dem Ausdruck des Hartree-Fock-Energiefunktionals kann (wie schon beim Hartree-Verfahren) das Variationsprinzip zur Bestimmung der besten Approximation der Grundzustandsenergie des Systems, die das Minimum des Gesamtenergieausdrucks darstellt, angewendet werden. Für die Variation der Energie nach  $\varphi$  und  $\varphi^*$  gilt also:

$$\delta E^{HF} = \delta \left[ E^{kp} + E^{cou} + E^{exc} \right] = 0 \quad .$$

Wie bereits bei der Variation des Hartree-Energiefunktionals ist es aus den gleichen Gründen erlaubt und zweckmäßig, nur die Variation nach den  $\varphi_i^*$  zu betrachten. Dabei dient die Orthonormalität der Einteilchenwellenfunktionen wieder als Nebenbedingung zur Einführung Lagrange-Multiplikatoren  $\lambda_a$  (vgl. Abschnitt 3.2.1)

$$\int \lambda_a \delta \varphi_a^* \cdot \varphi_a dt_a = 0 \quad ,$$

die von der variierten Hartree-Fock-Energie  $E^{HF}$  abgezogen werden können. Der Sinn dahinter ist, dass die  $\lambda_a$  frei wählbar sind, so dass bei Kombination beider Gleichungen,

$$\delta_{\varphi^*} \left[ E^{HF} - \sum_a \lambda_a \int \varphi_a^* \varphi_a dt_a \right] = 0 \quad ,$$

die  $\lambda_a$  so gewählt werden können, dass die Summenterme voneinander unabhängig Null ergeben. Dadurch sind genügend Bestimmungsgleichungen für die Einteilchenwellenfunktionen vorhanden. Wenn unter Beachtung der Produktregel für Ableitungen die Variation nach  $\varphi^*$  durchgeführt wird, erhält man:

$$\begin{aligned} 0 = & \sum_{a=1}^A \int \delta \varphi_a^*(t_a) \cdot \hat{H}_a^{kp} \cdot \varphi_a(t_a) dt_a \\ & + \frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a,a'}^A \int \int \frac{1}{\epsilon_r(r_a)} \delta \varphi_a^*(t_a) \cdot \frac{\varphi_{a'}^*(t_{a'}) \varphi_a(t_a) \varphi_{a'}(t_{a'})}{|\underline{r} - \underline{r}'|} dt_{a'} \cdot dt_a \\ & + \frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a,a'}^A \int \int \frac{1}{\epsilon_r(r_a)} \delta \varphi_{a'}^*(t_{a'}) \cdot \frac{\varphi_a^*(t_a) \varphi_a(t_a) \varphi_{a'}(t_{a'})}{|\underline{r} - \underline{r}'|} dt_{a'} \cdot dt_a \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a,a'}^A \int \int \frac{1}{\epsilon_r(\underline{r}_a)} \delta\varphi_a^*(t_a) \cdot \frac{\varphi_{a'}^*(t_{a'})\varphi_{a'}(t_a)\varphi_a(t_{a'})}{|\underline{r}-\underline{r}'|} dt_{a'} \cdot dt_a \\
& - \frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a,a'}^A \int \int \frac{1}{\epsilon_r(\underline{r}_a)} \delta\varphi_{a'}^*(t_{a'}) \cdot \frac{\varphi_a^*(t_a)\varphi_{a'}(t_a)\varphi_a(t_{a'})}{|\underline{r}-\underline{r}'|} dt_{a'} \cdot dt_a \\
& - \sum_{a=1}^A \lambda_a \int \delta\varphi_a^*(t_a)\varphi_a(t_a) dt_a \quad .
\end{aligned}$$

Wie durch Vertauschung der Integrationsvariablen  $t_a$  und  $t_{a'}$  ersichtlich wird, liefern paarweise zwei der vier Coulomb-Terme identische Beiträge zur variierten Hartree-Fock-Gesamtenergie und können daher zusammengefasst werden:

$$\begin{aligned}
0 &= \sum_{a=1}^A \int \delta\varphi_a^*(t_a) \cdot \hat{H}_a^{kp} \cdot \varphi_a(t_a) dt_a \\
&+ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a,a'}^A \int \int \frac{1}{\epsilon_r(\underline{r}_a)} \delta\varphi_a^*(t_a) \cdot \frac{\varphi_{a'}^*(t_{a'})\varphi_a(t_a)\varphi_{a'}(t_{a'})}{|\underline{r}-\underline{r}'|} dt_{a'} \cdot dt_a \\
&- \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a,a'}^A \int \int \frac{1}{\epsilon_r(\underline{r}_a)} \delta\varphi_{a'}^*(t_{a'}) \cdot \frac{\varphi_{a'}^*(t_{a'})\varphi_{a'}(t_a)\varphi_a(t_{a'})}{|\underline{r}-\underline{r}'|} dt_{a'} \cdot dt_a \\
&- \sum_{a=1}^A \lambda_a \int \delta\varphi_a^*(t_a)\varphi_a(t_a) dt_a \\
&= \sum_{a=1}^A \int \delta\varphi_a^*(t_a) \left\{ \hat{H}_a^{kp} \cdot \varphi_a(t_a) \right. \\
&+ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a'=1}^A \int \frac{1}{\epsilon_r(\underline{r}_a)} \cdot \frac{\varphi_{a'}^*(t_{a'})\varphi_{a'}(t_{a'})}{|\underline{r}-\underline{r}'|} dt_{a'} \cdot \varphi_a(t_a) \\
&- \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a'=1}^A \int \frac{1}{\epsilon_r(\underline{r}_a)} \cdot \frac{\varphi_{a'}^*(t_{a'})\varphi_a(t_{a'})}{|\underline{r}-\underline{r}'|} dt_{a'} \cdot \varphi_{a'}(t_a) \\
&\left. - \lambda_a \cdot \varphi_a(t_a) \right\} dt_a \quad .
\end{aligned}$$

Obiges Integral über  $dt_a$  ergibt nur dann für alle voneinander unabhängigen  $\varphi_a$  Null, wenn der Ausdruck innerhalb der geschweiften Klammern Null ergibt:

$$\Rightarrow \left[ \hat{H}_a^{kp} + \hat{V}_{\varphi_{a'}}^{cou} \right] \cdot \varphi_a(t_a) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a'=1}^A \int \frac{1}{\epsilon_r(\underline{r}_a)} \cdot \frac{\varphi_{a'}^*(t_{a'})\varphi_a(t_{a'})}{|\underline{r}-\underline{r}'|} dt_{a'} \cdot \varphi_{a'}(t_a) = \lambda_a \cdot \varphi_a(t_a) \quad .$$

Dabei wurde die Definition des direkten Coulomb-Potentials  $\hat{V}_{\varphi_{a'}}^{cou}$  aus Abschnitt 3.2.1 eingesetzt. Diese  $A$  Gleichungen heißen Hartree-Fock-Gleichungen. Sie sind die Bestimmungsgleichungen der im Rahmen der Determinanten-Approximation besten Einteilchenwellenfunktionen des Mehrteilchensystems. Für die Praxis ist es hilfreich den Austauschterm mit  $1 = \frac{\varphi_a(t_a)}{\varphi_a(t_a)}$  zu erweitern, was auf die gewohnte Operatorschreibweise führt:

$$\left[ \hat{H}_a^{kp} + \hat{V}_{\varphi_{a'}}^{cou} - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a'}^A \int \frac{1}{\epsilon_r(\underline{r}_a)} \cdot \frac{\varphi_{a'}^*(t_{a'})\varphi_a(t_{a'})}{|\underline{r} - \underline{r}'|} dt_{a'}}_{=: \hat{V}_{a,a'}^{exc}} \cdot \frac{\varphi_{a'}(t_a)}{\varphi_a(t_a)} \right] \varphi_a(t_a) = \lambda_a \varphi_a(t_a) \quad .$$

Wie schon bei der Hartree-Energie, führen die Wechselwirkungen zwischen Elektronen- und Lochzuständen ( $\varphi_a$  und  $\varphi_b$ ) auf unterschiedliche Operatoren, die sich lediglich durch ihre Vorzeichen voneinander unterscheiden:

$$\begin{aligned} \hat{V}_{a,b}^{exc} &:= + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_b^B \int \frac{1}{\epsilon_r(\underline{r}_a)} \cdot \frac{\varphi_b^*(t_b)\varphi_a(t_b)}{|\underline{r} - \underline{r}'|} dt_b \cdot \frac{\varphi_b(t_a)\varphi_a^*(t_a)}{|\varphi_a(t_a)|^2} \quad , \\ \hat{V}_{b,a}^{exc} &:= + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_a^A \int \frac{1}{\epsilon_r(\underline{r}_b)} \cdot \frac{\varphi_a^*(t_a)\varphi_b(t_a)}{|\underline{r} - \underline{r}'|} dt_a \cdot \frac{\varphi_a(t_b)\varphi_b^*(t_b)}{|\varphi_b(t_b)|^2} \quad , \\ \hat{V}_{b,b'}^{exc} &:= - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{b'}^B \int \frac{1}{\epsilon_r(\underline{r}_b)} \cdot \frac{\varphi_{b'}^*(t_{b'})\varphi_b(t_{b'})}{|\underline{r} - \underline{r}'|} dt_{b'} \cdot \frac{\varphi_{b'}(t_b)\varphi_b^*(t_b)}{|\varphi_b(t_b)|^2} \quad . \end{aligned}$$

Hierbei bezeichnet:

- $\hat{V}_{a,a'}^{exc}$  die Austauschwechselwirkung eines Elektrons  $a$  mit anderen Elektronen  $a'$  (Energie absenkend)
- $\hat{V}_{a,b}^{exc}$  die Austauschwechselwirkung des gleichen Elektrons  $a$  mit Löchern  $b$  (Energie erhöhend)
- $\hat{V}_{b,a}^{exc}$  die Austauschwechselwirkung eines Lochs  $b$  mit Elektronen  $a$  (Energie erhöhend)
- $\hat{V}_{b,b'}^{exc}$  die Austauschwechselwirkung des gleichen Lochs  $b$  mit anderen Löchern  $b'$  (Energie absenkend).

Die Lagrange-Multiplikatoren  $\lambda_a$  lassen sich als die Energie interpretieren, die im Mehrteilchensystem den einzelnen Teilchen zugeordnet ist. Die Hartree-Fock-Gleichungen

werden analog zu Abbildung 3.1 selbstkonsistent gelöst.

### 3.2.3 Die Konfigurations-Wechselwirkungsmethode

In Kapitel 3.2.2 wurde das Hartree-Fock-Verfahren vorgestellt. Dort wurde das Mehrelektronensystem auf den Ansatz einer Slaterdeterminante aus unabhängigen elektronischen Einteilchenzuständen zurückgeführt, die iterativ berechnet werden. Anstatt aller werden dabei ausschließlich besetzte elektronische Zustände berücksichtigt. Durch die Verwendung dieser unvollständigen Ausgangsbasis ist das Hartree-Fock-Verfahren als Näherung identifiziert.

Der Ansatz einer einzelnen Slater-Determinante besetzter elektronischer Zustände lässt sich auf die Verwendung aller ( $N \rightarrow \infty$ ) Slater-Determinanten von Besetzungsmöglichkeiten (Konfigurationen) erweitern. Die Linearkombination dieser Slater-Determinanten bildet dann die Mehrteilchenwellenfunktion:

$$\Psi = \sum_{n=1}^N c_n \Psi_n^{HF} .$$

Eine solche Lösung könnte das Mehrelektronenproblem exakt lösen, da die Menge der hier benutzten Basiszustände den kompletten Hilbertraum aufspannen. Die unendlich vielen Determinanten dieses Ansatzes lassen sich aber nicht handhaben.

In der sogenannten Konfigurations-Wechselwirkung(CI)-Methode wird davon ausgegangen, dass abhängig von der Wahl der Basiszustände bereits eine stark begrenzte Anzahl der möglichen Konfigurationen ausreicht, um das Mehrelektronensystem ausreichend zu approximieren. Bei der Verwendung von Basiszuständen, die aus elektronischen Einteilchenzuständen aufgebaut sind, müssen daher mehr Basiszustände berücksichtigt werden als bei Hartree-Fock(HF)-Zuständen, die schon einen Großteil der Wechselwirkungen beinhalten.

Als eine Konfiguration wird beim Exziton die Kombination eines Leitungsbandzustands mit einem Valenzbandzustand bezeichnet. Bei der Beschreibung des Exzitonengrundzustands wird aus Gründen des besseren Überblicks im Folgenden nur das energetisch höchste Valenzbandorbital und das tiefste Leitungsbandorbital berücksichtigt. Es ergeben sich vier unterschiedliche Konfigurationen:

$$|e^\uparrow h^\uparrow\rangle, |e^\downarrow h^\downarrow\rangle, |e^\uparrow h^\downarrow\rangle, |e^\downarrow h^\uparrow\rangle .$$

Beim CI-Verfahren werden diese Konfigurationen als Basis benutzt, in die der Mehrteilchen-Hamiltonoperator entwickelt wird. Dies lässt sich als Matrix  $\underline{\underline{H}}$  darstellen:

$$\underline{\underline{H}} := \begin{pmatrix} \langle e^\uparrow h^\uparrow | \hat{H} | e^\uparrow h^\uparrow \rangle & \langle e^\uparrow h^\uparrow | \hat{H} | e^\uparrow h^\downarrow \rangle & \langle e^\uparrow h^\uparrow | \hat{H} | e^\downarrow h^\uparrow \rangle & \langle e^\uparrow h^\uparrow | \hat{H} | e^\downarrow h^\downarrow \rangle \\ \langle e^\uparrow h^\downarrow | \hat{H} | e^\uparrow h^\uparrow \rangle & \langle e^\uparrow h^\downarrow | \hat{H} | e^\uparrow h^\downarrow \rangle & \langle e^\uparrow h^\downarrow | \hat{H} | e^\downarrow h^\uparrow \rangle & \langle e^\uparrow h^\downarrow | \hat{H} | e^\downarrow h^\downarrow \rangle \\ \langle e^\downarrow h^\uparrow | \hat{H} | e^\uparrow h^\uparrow \rangle & \langle e^\downarrow h^\uparrow | \hat{H} | e^\uparrow h^\downarrow \rangle & \langle e^\downarrow h^\uparrow | \hat{H} | e^\downarrow h^\uparrow \rangle & \langle e^\downarrow h^\uparrow | \hat{H} | e^\downarrow h^\downarrow \rangle \\ \langle e^\downarrow h^\downarrow | \hat{H} | e^\uparrow h^\uparrow \rangle & \langle e^\downarrow h^\downarrow | \hat{H} | e^\uparrow h^\downarrow \rangle & \langle e^\downarrow h^\downarrow | \hat{H} | e^\downarrow h^\uparrow \rangle & \langle e^\downarrow h^\downarrow | \hat{H} | e^\downarrow h^\downarrow \rangle \end{pmatrix},$$

mit

$$\hat{H} = \hat{H}^{kp} + \hat{V}^{cou} + \hat{V}^{exc} .$$

Die gesuchten Mehrteilchenzustände sind die Eigenzustände und ihre Energien die Eigenwerte, die durch Diagonalisieren von  $\underline{\underline{H}}$  gewonnen werden.

Die 8-Band- $\underline{k} \cdot \underline{p}$ -Anteile des Hamiltonoperators  $\hat{H}^{kp}$  (Abschnitt 3.1.3) finden sich in dieser Matrix nur auf der Hauptdiagonalen. Sie liefern die Einteilchenenergien der elektronischen Zustände, auf die sie wirken. Bei Matrixelementen mit unterschiedlichen Konfigurationen links und rechts vom Operator verursacht die Orthogonalität der elektronischen Zustände, dass der 8-Band- $\underline{k} \cdot \underline{p}$ -Anteil verschwindet. Die direkte Coulomb-Wechselwirkung und die Austauschwechselwirkung besitzen auch für Konfigurationskombinationen abseits der Hauptdiagonalen Beiträge, die nicht verschwinden. Ihre Beiträge auf der Hauptdiagonalen entsprechen den Energien, die bei der HF-Näherung gefunden wurden (Abschnitt 3.2.2). Demnach stehen nach der Durchführung eines HF-Verfahrens bereits alle Energien der Hauptdiagonale fest. Für eine CI-Berechnung auf Basis von HF-Zuständen müssen also die direkte Coulomb- und die Austauschenergie der übrigen Matrixelemente berechnet werden, bevor die Diagonalisierung durchgeführt wird. Inwiefern sich das Aussehen der Elektron-Loch-Austauschwechselwirkungsterme, die für die Berechnung der Austausch-Matrixelemente abseits der Hauptdiagonalen benötigt werden, von denen der Elektron-Elektron-Austauschwechselwirkung unterscheidet, wird in Abschnitt 3.2.4 gezeigt.

Es bietet sich an, die Berechnung der Matrixelemente parallel auszuführen, daher wurde im Rahmen dieser Arbeit hierfür ein parallelisiertes Konfigurationswechselwirkungsprogramm geschrieben. Hierdurch war es möglich, die Anzahl an Basiszuständen für die CI-Berechnung des Exzitons von 8 Hartree-Fock-Zuständen (zum Zeitpunkt meiner Diplomarbeit) auf 200 (mit 20100 von Null verschiedenen Matrixelementen) zu erhöhen, bei

der 10 Elektronen- und 20 Loch-Zustände berücksichtigt und dadurch die Korrelationsenergie zwischen Elektron und Loch vollständig erfasst wird (siehe Abschnitt 5.1). Noch wichtiger war der Geschwindigkeitszuwachs für die Berechnung der Korrelation innerhalb des Biexzitonenskomplexes, der aus zwei Elektronen und zwei Löchern besteht. Eine Berücksichtigung von 10 Elektronen- und 20 Loch-Zuständen erzeugt dabei 8550 Basiszustände (mit rund 350.000 von Null verschiedenen Matrixelementen), die notwendig sind um einen Großteil der starken Korrelationswechselwirkung zwischen den gleichnamigen Ladungsträgern zu berücksichtigen (siehe Abschnitt 5.2).

Trotz einer gesteigerten Effizienz der ursprünglichen Hartree-Fock-Routine, würde eine Berechnung von 200 echten Hartree-Fock Exzitonenzuständen zu langwierig sein, ganz zu schweigen von den Basiszuständen des Biexzitons. Eine Lösung dieses Problems bietet der Einsatz von Pseudo-Hartree-Fock-Zuständen. Die Grundlage dieser Pseudo-Zustände sind weiterhin echte Hartree-Fock-Grundzustände. Dabei werden beispielsweise die antiparallelen Spinkonfigurationen des Exzitonens-Grundzustands  $|e_1^\uparrow h_1^\downarrow\rangle$ ,  $|e_1^\downarrow h_1^\uparrow\rangle$  als echte Hartree-Fock-Zustände selbstkonsistent berechnet. Der Hamilton-Operator, der in diesen Beispielzuständen beim letzten Iterationsschritt zur Berechnung von beispielsweise  $e_1^\uparrow$  diente, beinhaltet die konvergierte Wechselwirkung mit  $h_1^\downarrow$  und erlaubt es weitere seiner Eigenzustände, wie  $e_2^{\uparrow*}$ ,  $e_3^{\uparrow*}$ , ... zu berechnen, die sowohl zu  $e_1^\uparrow$  als auch (aufgrund der enthaltenen Wechselwirkung) zu  $h_1^\downarrow$  orthogonal sind. Gleiches lässt sich für die übrigen Zustände des Beispiels  $|e_1^\uparrow h_1^\downarrow\rangle$ ,  $|e_1^\downarrow h_1^\uparrow\rangle$  durchführen, so dass am Ende eine Basis aus den Pseudo-Hartree-Fock-Zuständen  $e_i^{\uparrow*}$ ,  $e_i^{\downarrow*}$ ,  $h_i^{\uparrow*}$ ,  $h_i^{\downarrow*}$  ( $i \geq 2$ ) und den echten Hartree-Fock-Grundzuständen weiterhin die Renormierung des Hartree-Fock-Verfahrens enthält. Um die für das CI-Verfahren notwendige Orthonormalität der Basiszustände sicherzustellen, wird das Gram-Schmidt-Orthonormierungsverfahren angewendet. Die auf diese Weise erhaltene Basis ist aufgrund der weiterhin in ihr enthaltenen Renormierung einer Basis aus Einteilchenzuständen überlegen. Sie erlaubt zudem die getrennte Erfassung von Renormierungs- und Korrelationseffekten, wobei letztere in einer bedeutend kleineren Basis echter Hartree-Fock-Zustände weniger gut erfasst würden, und ermöglicht dadurch ein tieferes Verständnis der Mehrteilchenwechselwirkungen in Quantenpunkten.

### 3.2.4 Elektron-Loch-Wechselwirkung

In den Abschnitten 3.2.1 und 3.2.2 wurden Verfahren zur Berechnung der Wechselwirkungen zwischen Elektronen abgeleitet. Diese konnten durch das Ersetzen von Vorzeichen für

die Berechnung der Elektron-Loch-Wechselwirkung adaptiert werden. Der aktuelle Abschnitt zeigt die Ableitung der Wechselwirkungen im Exzitonbild. Er orientiert sich am Buch zur Theoretischen Festkörperphysik Band 1 von A. Haug<sup>56</sup>. Das Ergebnis wird zur Berechnung der Hamiltonmatrixelemente aus Abschnitt 3.2.3 benötigt.

Der Ansatz der Linearkombinationen aller Slater-Determinanten von Besetzungsmöglichkeiten aus Abschnitt 3.2.3 lautet für das Bild von Elektronen- ( $a$ ) und Lochzuständen ( $b$ ):

$$\Psi = \sum_{a,b=1}^{\tilde{N}_a, \tilde{N}_b} c_{ab} \Psi_{ab}^{HF} \quad ,$$

wobei:

$$\Psi_{ab}^{HF}(t_1, t_2, \dots, t_{\tilde{N}_b}) = \frac{1}{\sqrt{\tilde{N}_b!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(t_1) & \varphi_1(t_2) & \dots & \varphi_1(t_{\tilde{N}_b}) \\ \varphi_2(t_1) & \varphi_2(t_2) & \dots & \varphi_2(t_{\tilde{N}_b}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{b-1}(t_1) & \varphi_{b-1}(t_2) & \dots & \varphi_{b-1}(t_{\tilde{N}_b}) \\ \varphi_a(t_1) & \varphi_a(t_2) & \dots & \varphi_a(t_{\tilde{N}_b}) \\ \varphi_{b+1}(t_1) & \varphi_{b+1}(t_2) & \dots & \varphi_{b+1}(t_{\tilde{N}_b}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{\tilde{N}_b}(t_1) & \dots & \dots & \varphi_{\tilde{N}_b}(t_{\tilde{N}_b}) \end{vmatrix} .$$

Anders als in den Hartree-Fock-Wellenfunktionen  $\Psi^{HF}$  aus Abschnitt 3.2.2 kennzeichnen in dieser Notation die Indexe der elektronischen Einteilchenzustände  $\varphi_i$  alle Valenzbandzustände. Diese sind mit Elektronen besetzt. Die Beschreibung eines Exzitons (Elektron-Loch-Paar) erfolgt dadurch, dass einer dieser Valenzbandzustände  $b$  nicht durch ein Elektron besetzt ist, das dafür einen Leitungsbandzustand  $a$  bevölkert. Durch das Weglassen des Valenzbandzustands  $b$  wird also indirekt die Besetzung durch ein Loch beschrieben.  $\tilde{N}_b$  ist die Anzahl aller vorhandenen Valenzbandzustände,  $\tilde{N}_a$  die Anzahl aller vorhandenen Leitungsbandzustände.  $a$  und  $b$  laufen über alle Leitungsband- und Valenzbandzustände, so dass  $\Psi$  alle Besetzungsmöglichkeiten von elektronischen Zuständen beinhaltet, die ein Exziton einnehmen kann, und einen exakten Ansatz für die Lösung des Hamiltonoperators verkörpert.  $\Psi_{ab}^{HF}$  ist dann eine Exzitonenzustandskonfiguration mit einem Loch im Valenzbandzustand  $b$  und einem Elektron im Leitungsbandzustand  $a$ .

Mit diesem Ansatz wird die Schrödinger-Gleichung aufgestellt:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad .$$

Zur Berechnung der Gesamtenergie des Exzitonenzustands mit einem Elektron im Leitungsbandzustand  $a'$  und einem Loch im Valenzbandzustand  $b'$  muss das komplex konjugierte von  $\Psi_{a'b'}^{HF}$  mit der Schrödingergleichung multipliziert und über den Gesamtausdruck integriert werden:

$$\sum_{a,b} c_{ab} \underbrace{\int \cdots \int \Psi_{a'b'}^{HF*}(t_1, \dots, t_{\tilde{N}_b}) \hat{H} \Psi_{ab}^{HF}(t_1, \dots, t_{\tilde{N}_b}) dt_1 \cdots dt_{\tilde{N}_b}}_{=: H_{a'b',ab}} = E c_{a'b'} \quad .$$

Das Integral im obigen Ausdruck entspricht einem Element der Hamiltonmatrix  $H_{a'b',ab}$  (Abschnitt 3.2.3). Wie bei der Ableitung des Hartree-Fock-Verfahrens (Abschnitt 3.2.2) lässt sich die Determinante in  $\Psi_{a'b'}^{HF*}$  auch durch das  $\tilde{N}_b$ -fache ihres Diagonalglieds ersetzen, wobei sich dieser Faktor dann mit den Normierungsfaktoren der Hartree-Fock-Wellenfunktionen kürzt:

$$\begin{aligned} & \int \cdots \int \Psi_{a'b'}^{HF*} \hat{H} \Psi_{ab}^{HF} dt_1 \cdots dt_{\tilde{N}_b} \\ &= \int \cdots \int \varphi_1^*(t_1) \varphi_2^*(t_2) \cdots \varphi_{a'}^*(t_a) \cdots \varphi_b^*(t_b) \cdots \hat{H} \cdot \det_{ab}^{HF} dt_1 \cdots dt_{\tilde{N}_b} \quad . \end{aligned}$$

Neben dem Leitungsbandzustand  $\varphi_{a'}$  enthält das Diagonalglied auch den Valenzbandzustand  $\varphi_b$ . Für  $a' \neq a$  und  $b' \neq b$  (abseits der Hauptdiagonalen der Hamiltonmatrix) fehlen diese beiden elektronischen Zustände in  $\det_{ab}^{HF}$ . Die Integration über  $dt_{a'}$  beinhaltet die Integration über  $dr_{a'}$ , die über  $dt_b$  beinhaltet  $dr_b$ . Nur die Teile des Hamiltonoperators, die selbst  $r_{a'}$  und  $r_b$  beinhalten, liefern bei der Integration über  $dt_{a'}$  und  $dt_b$  von Null verschiedene Beiträge zu den Elementen abseits der Hauptdiagonale der Hamiltonmatrix. Dies wird durch die Orthogonalität der elektronischen Zustände verursacht. Der Coulomboperator der Elektron-Elektron-Wechselwirkung aus Abschnitt 3.2.1,

$$\hat{V}_{EE} = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad ,$$

beinhaltet  $r_{a'}$  und  $r_b$  für  $i = a'$ ,  $j = b$  und  $i = b$ ,  $j = a'$ . Da diese beiden Fälle identische Operatorglieder hervorbringen, kürzt sich beim Aufsummieren der Faktor  $\frac{1}{2}$  heraus.

In  $det_{ab}^{HF}$  wirkt dieser Operator auf die Zustandskombination  $\varphi_a(t_a)$ ,  $\varphi_{b'}(t_b)$  sowie auf die vertauschten elektronischen Zustände  $\varphi_{b'}(t_a)$ ,  $\varphi_a(t_b)$ . Auf die elektronischen Zustände, die nicht von  $r_{a'}$  und  $r_b$  abhängen, hat  $\hat{V}_{EE}$  keinen Einfluss. Ihre Integrale liefern wegen der Normiertheit der elektronischen Zustände nur Einsen. Die Matrixelemente abseits der Hauptdiagonalen beinhalten damit zwei Terme:

$$H_{a'b',ab} = \int \Psi_{a'b'}^{HF*} \hat{V}_{EE} \Psi_{ab}^{HF} \quad (3.1)$$

$$= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \int \frac{1}{\epsilon_r(r_a)} \varphi_{a'}^*(t_a) \varphi_b^*(t_b) \frac{1}{|r_a - r_b|} \varphi_a(t_a) \varphi_{b'}(t_b) dt_a dt_b \quad (3.2)$$

$$+ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \int \frac{1}{\epsilon_r(r_a)} \varphi_{a'}^*(t_a) \varphi_b^*(t_b) \frac{1}{|r_a - r_b|} \varphi_{b'}(t_a) \varphi_a(t_b) dt_a dt_b \quad , \quad (3.3)$$

von denen 3.2 der direkten Coulomb-Wechselwirkung und 3.3 einer austauschartigen Wechselwirkung zwischen den Elektronen- und Lochzuständen entspricht. Die direkte Coulomb-Wechselwirkung besitzt hier ein energieabsenkendes Vorzeichen, die Austauschwechselwirkung ein energieerhöhendes. Dies wurde so auch in Abschnitt 3.2.2 für die Elektron-Loch-Wechselwirkung abgeleitet. Hier stammen diese Vorzeichen daher, dass die Zeilen  $\varphi_a$  und  $\varphi_{b'}$  der einen Determinante gegenüber den Zeilen  $\varphi_{a'}$  und  $\varphi_b$  der anderen Determinante vertauscht sind. Im Produkt macht sich dies durch ein negatives Vorzeichen bemerkbar.

Im Vergleich zur Austauschenergie zwischen Elektronen aus Abschnitt 3.2.2 sind die Integralzugehörigkeiten der Elektronen- und Lochzustände in Term 3.3 vertauscht. Dies macht sich nur in einigen Nebendiagonalelementen der Hamiltonmatrix bemerkbar. Die Hartree-Fock-Energien auf der Hauptdiagonale sind davon unbeeinflusst.

Für die numerische Umsetzung der abgeleiteten Austauschwechselwirkungs-Matrixelemente mit den in der Arbeit verwendeten einhüllenden 8-Band- $\underline{k} \cdot \underline{p}$ -Zuständen müssen die Bandkomponenten der Elektronen- und Lochwellenfunktionen miteinander verrechnet werden. Neben den offensichtlichen Leitungs- zu Leitungsband und den jeweiligen Valenz- zu Valenzband Termen, entstehen dabei auch von Null verschiedene Terme, die die Austauschwechselwirkung der Leitungs- mit allen drei Valenzbändern berücksichtigen. Wie in Referenz 57 mithilfe von auf die Kristallgitter-Elementarzellen begrenz-

ten Wannierfunktionen dargelegt, besitzen diese Terme den Charakter einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung der dem Leitungsband zugrundeliegenden Wannierfunktionen einer Elementarzelle mit den Wannierfunktionen, die den Valenzbändern einer anderen Elementarzelle des Kristalls zugrundeliegen. Zugleich ist die Permittivität ( $\epsilon_r$ ) dieser Dipol-Dipol Wechselwirkung um den Faktor  $\frac{1}{3V}$  abgeschwächt<sup>57</sup>, wobei  $V$  dem Volumen der Elementarzelle des zugrundeliegenden Kristallgitters (Zinkblende oder Wurtzit) entspricht:

$$V_{ZB} = \frac{a^3}{3} \quad (3.4)$$

$$V_{WZ} = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad . \quad (3.5)$$

Ebenso wie die Operator-Potentiale, die auch wieder Bestandteil der Energie-Terme 3.2 und 3.3 sind und deren Umwandlung in eine mit dem Poissonformalismus numerisch effizient behandelbare Form in Abschnitt 3.2.2 beschrieben ist, können auch die Dipol-Dipol-Wechselwirkungsterme mit dem Poissonformalismus gelöst werden, sofern daran anschließend eine zweifache partielle Richtungsableitung durchgeführt wird<sup>58</sup>.

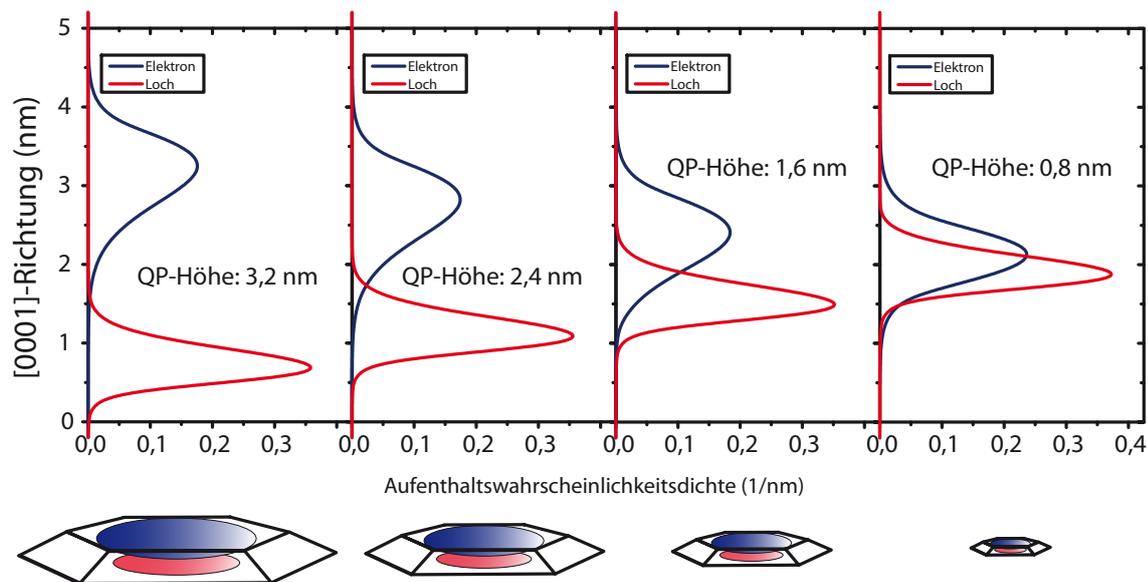
# **4 Ladungsseparation in Nitrid-Quantenpunkten - Kopplung an externe Felder**

Die Welt der Nitrid-Quantenpunkte ist geprägt durch die Vorherrschaft der starken Polarisationsfelder, deren Zustandekommen bereits in Kapitel 2 erörtert wurde. Die räumliche Ladungsseparation, als Wirkung der Polarisationsfelder, dominiert sämtliche beobachtbaren Eigenschaften dieser Quantenpunkte. Die Folge ist eine bedeutend stärkere Abhängigkeit aller Nitrid-Quantenpunkteigenschaften von der geometrischen Struktur der Quantenpunkte, verglichen mit den Eigenschaften von Quantenpunkten aus schwach polaren Materialien, wie zum Beispiel den Arsenid-Quantenpunkten.

## **4.1 Räumliche Anordnung von Elektron- und Lochorbitalen in Nitrid-Quantenpunkten**

III-V Halbleiter Heterostrukturen, wie die untersuchten nitridbasierten Quantenpunkte, gehören dem Quantenpunkt-Typ I an, d. h. sie besitzen einen bindenden Charakter für sowohl Elektronen als auch Löcher. Den untersuchten Nitrid-Quantenpunkten liegt die Wurtzit-Kristallgitterstruktur zugrunde, die sowohl intrinsische (spontane) Polarisationsseffekte des Gitters als auch unter Verspannung vergleichbar starke Piezopolarisation zeigt. Diese äußern sich in einer Ladungsverschiebung der unterschiedlichen Kristallbausteine, die wiederum an Grenzflächen, bspw. der Kristalloberfläche oder einer Heterogrenzfläche mit Materialübergang, Grenzflächenladungen erzeugen. Die Grenzflächen-

ladungen, die im Falle von in [0001]-Richtung gewachsenen GaN/AlN Quantenpunkten überwiegend an Ober- und Unterkante der Quantenpunkte auftreten, erzeugen elektrische Feldstärken in der Größenordnung einiger  $MV/cm$  innerhalb der Quantenpunkte. Eingefangene Ladungsträger sortieren sich aufgrund dieser elektrischen Felder ladungsspezifisch in den oberen oder unteren Quantenpunktraum. Abbildung 4.1 zeigt die Ver-



**Abbildung 4.1:** Verteilung der Wellenfunktion über die Quantenpunkthöhe für von links nach rechts kleiner werdende Quantenpunkte. Bei jeder Höhe wurde die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Wellenfunktion über die gesamte Ebene aufsummiert, so dass sich jeweils auf 1 normierte Wahrscheinlichkeitsverteilungen ergeben.

teilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten eines einzelnen im Quantenpunkt gefangenen Elektrons (blau) bzw. Lochs (rot) ohne Berücksichtigung von Wechselwirkungen der Ladungsträger. Hierzu wurden die berechneten Dichteverteilungen in den Ebenen senkrecht zur Wachstumsrichtung aufsummiert, so dass die gezeigten Kurven normierte, über die Quantenpunkthöhe variierende Verläufe der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten zeigen und ein Gefühl für die räumliche Separation der Ladungsträgerorbitale vermitteln. Die in dieser Rechnung herangezogenen Quantenpunktstrukturen besitzen alle die Form hexagonaler Pyramidenstümpfe mit einem Aspektverhältnis (Höhe/Durchmesser) von  $0,2^{11;22;33;38;39;59-62}$ . Vom besonders anschaulichen Potentialtopfmodell der Quantenmechanikvorlesungen ist bekannt, dass die Energie gebundener Zustände mit verringertem Potentialdurchmesser steigt. Ebenso wie sich das Quantenpunktvolumen in Abbildung

4.1 von links nach rechts verringert, verkleinert sich auch das einschließende Potential in seiner räumlichen Ausdehnung, wodurch (wie im Potentialtopfmodell) die Einteilchenenergien der lokalisierten Zustände von Elektron und Loch ansteigen. Hieraus ergibt sich eine Erhöhung der Emissionsenergien der Grundzustände bei der Elektron-Loch-Rekombination. Art und Auftreten von Einteilchenzuständen sind bereits in der Doktorarbeit Momme Winkelkempers<sup>29</sup> thematisiert worden und sollen daher hier nur kurz angeschnitten werden. So sind die gebundenen Elektronenzustände hauptsächlich leitungsbandartig und folgen in ihrer Anordnung denen atomarer Elektronenniveaus:  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $d$ . Demgegenüber stehen die Orbitale der Lochzustände, die stark gemischten Charakter besitzen:  $s_A$ ,  $s_B$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ <sup>29</sup>. Bekannte Orbitale der Atomphysik mit Ausdehnungen in  $z$ -Richtung (hier: Wachstumsrichtung/[0001]) sind aufgrund der geringen Quantenpunkthöhen, verglichen mit deren Breiten (Verhältnis 0,1 bis 0,2), in ihrer Energie deutlich erhöht, so reiht sich bspw. der Elektronen- $p_z$  Zustand erst etwa 700 bis 800 meV oberhalb der  $p_x$  und  $p_y$  Zustände ein.

## 4.2 Kopplung des elektrischen Dipolmoments des Exzitons an externe Felder

Ein in einem GaN/AlN Quantenpunkt befindliches Elektron-Loch-Paar, welches als Exziton bezeichnet wird, besitzt wegen der im vorhergehenden Abschnitt gezeigten Verteilung seiner Aufenthaltswahrscheinlichkeiten ein elektrisches Dipolmoment. Dieses elektrische Dipolmoment kann, wie bereits aus der klassischen Elektrostatik bekannt ist, an ein extern erzeugtes elektrisches Feld koppeln<sup>45;63;64</sup>, welches dem Exziton eine zusätzliche potentielle Energie im externen elektrischen Feld verleiht. Diese potentielle Energie lässt sich durch eine Taylor-Näherung am Ort  $\underline{r}_c$  beschreiben<sup>65</sup>:

$$E_{pot} \approx Q\Phi_{ext}(\underline{r}_c) - \underline{\mu}F_{ext}(\underline{r}_c) + \dots, \quad (4.1)$$

welche die Näherung enthält, dass das externe Feld im Bereich der Exzitonen-Ladungsverteilung bei  $\underline{r}_c$  nur geringfügig variiert.  $Q$  bezeichnet hierbei die Gesamtladung der im Quantenpunkt eingeschlossenen Ladungsträger und  $\underline{\mu}$  ihr elektrisches Dipolmoment.  $\Phi_{ext}$  stellt das externe Coulomb-Potential und  $F_{ext}$  das externe elektrische Feld am Punkt  $\underline{r}_c$  dar.

In diskreter Notation sind  $Q$  und  $\underline{\mu}$  definiert als Summen über die  $N$  (Anzahl an Elektronen plus Löchern) Teilchen mit den Einzelladungen  $q_i$  an den Positionen  $r_i$

$$Q = \sum_{i=1}^N q_i \quad (4.2)$$

und

$$\underline{\mu} = \sum_{i=1}^N q_i (r_i + r_{wahl}) = \sum_{i=1}^N q_i r_i + Q r_{wahl} \quad (4.3)$$

Der Ort  $r_{wahl}$  bezeichnet den frei wählbaren Ursprung des Koordinatensystems, von dem aus die Ladungspositionen  $r_i$  bestimmt werden. Im Fall des Exzitons, bei dem  $Q = 0$  ist, bleibt nur die Komponente des Dipolmoments verschieden von Null, die parallel zu den starken inhärenten Polarisationsfeldern im GaN/AlN-Quantenpunkt liegt, hier die  $z$ -Komponente. Bei geladenen Komplexen (ungleiche Anzahl von Elektronen und Löchern) hängt das Ergebnis für  $\underline{\mu}$  von der Wahl des Koordinatenursprungs  $r_{wahl}$  ab.

Ein externes elektrisches Feld  $F_{ext}$  aus Gleichung (4.1), das sich dem inhärenten Feld des Quantenpunkts überlagert, führt unweigerlich auch zu einer Variation des Dipolmoments  $\underline{\mu}$ . Die einfachste Weise, diesen Effekt zu beschreiben ist, das Dipolmoment als Summe aus inhärentem Dipolmoment und zusätzlichem Polarisierbarkeitsterm zu beschreiben

$$\underline{\mu} = \underline{\mu}_{inh} + \alpha F_{ext}. \quad (4.4)$$

Beim Einsetzen von Gleichung (4.4) in Gleichung (4.1) ergibt sich für den Dipolterm ein quadratischer Anteil

$$\underline{\mu} F_{ext} = \underline{\mu}_{inh} F_{ext} + \underbrace{\alpha (F_{ext})^2}_{\ll \underline{\mu}_{inh} F_{ext}} \approx \underline{\mu}_{inh} F_{ext} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \mu_z \end{pmatrix} F_{ext}. \quad (4.5)$$

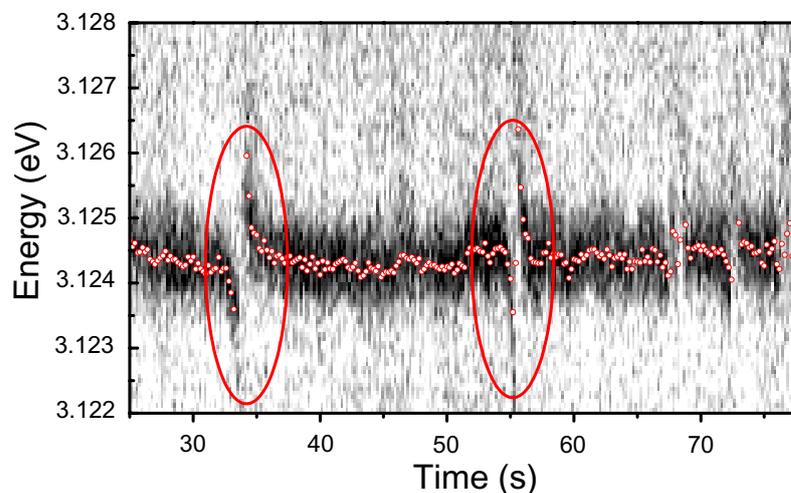
Die in dieser Arbeit betrachteten Energieschwankungen um wenige meV beruhen auf externen Feldern, die verglichen mit den inhärenten Quantenpunktfeldern in  $[0001]$  =:  $z$ -Richtung vernachlässigbar klein sind. Somit sind Terme höherer als linearer Ordnung, die die Polarisierbarkeit von im Quantenpunkt eingeschlossenen Ladungsträgern beschreiben, vernachlässigbar.

Ebenso vernachlässigt die vorhergehende klassische Beschreibung der Kopplung von

externem Feld und inhärentem Dipolmoment quantenmechanische Effekte, wie die Veränderung des einschließenden Quantenpunktentials aufgrund von  $\Phi_{ext}$  und die sich verändernde Wechselwirkungsstärke zwischen den eingeschlossenen Ladungsträgern durch zusätzliche Polarisation  $\alpha F_{ext}$ . Dass diese Beschreibung für Nitrid-Quantenpunkte ausreichend genau ist, wird im folgenden Abschnitt dargelegt.

### 4.3 Besondere Emissionsenergieverschiebungen in InGaN/GaN Quantenpunkten

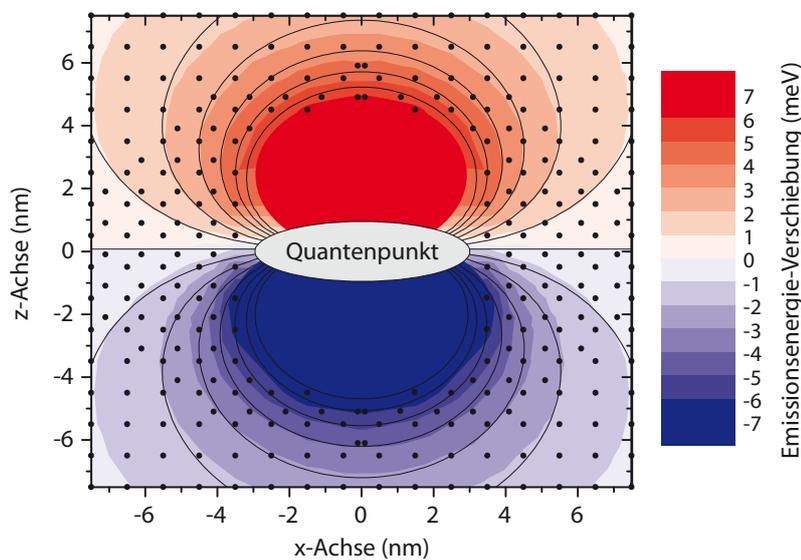
Trotz sehr unterschiedlicher Morphologien<sup>66</sup> besitzen InGaN/GaN und GaN/AlN Quantenpunkte mit Wurtzitkristallgitterstruktur vergleichbar starke Polarisationsfelder in [0001]-Richtung<sup>30;38;67–69</sup>. In Kathodolumineszenz-Spektren, aufgenommen durch Dr. Irina Ostapenko, (experimentelle Details in<sup>5;70</sup>) einzelner InGaN/GaN Quantenpunkte fand sich neben einem starken Zittern der Linien während der Beobachtungszeit eine bis dato unbekannte Besonderheit.



**Abbildung 4.2:** Die zeitliche Entwicklung einer Einzellinie eines InGaN/GaN Quantenpunkts weist starke Schwankungen in der Emissionsenergie auf.<sup>5</sup> Die von links nach rechts aufgereihten Einzelspektren besitzen eine Integrationszeit von je 100 ms. Rote Punkte markieren die durch Gaußfittings bestimmten Linienpositionen. Einige der bemerkenswerten Ereignisse mit Linienverschiebungen zu energetisch entgegengesetzten Richtungen sind mit roten Ovalen markiert.

Es wurde ein Drift der Emissionslinie hin zu niedrigen Energien bis zu ihrem Ver-

schwinden mit einer unmittelbaren Wiederkehr von der höherenergetischen Linienseite zur Ausgangsenergie beobachtet (s. Abb. 4.2). Dieses Ereignis tauchte wiederholt in unregelmäßigen Zeitabständen auf. Um dieses Phänomen zu verstehen, wurden Simulationen des Einflusses von felderzeugenden Punktladungen (mit negativer Elementarladung), die in der Umgebung eines InGaN/GaN Quantenpunkts platziert wurden, auf die Emissionsenergie des Exzitons durchgeführt. Hierbei floss auch die Wechselwirkung von Elektron und Loch im Quantenpunkt im Rahmen einer Hartree-Näherung ein.



**Abbildung 4.3:** Darstellung der Emissionsenergieverschiebungen eines in einem InGaN/GaN Quantenpunkt (graues Oval) eingeschlossenen Exzitons bei unterschiedlicher Positionierung (schwarze Punkte) einer externen Punktladung (mit negativer Elementarladung). Das Ergebnis der 2-dimensionalen Anpassung von Glg. 4.6 an die Energieverschiebungen mit Beträgen kleiner als  $7 \text{ meV}$  ist farbkodiert dargestellt. Der aus der Anpassung bestimmte Wert des Dipolmoments (Farbstufen) stimmt mit dem direkt aus den Wellenfunktionen des Exzitons berechneten (schwarze Linien) überein.

In Abb. 4.3 sind die Ergebnisse dieser Hartree-Rechnungen als Konturplot der Emissionsenergievariation für unterschiedliche Punktladungspositionen (schwarze Punkte) dargestellt. Der Koordinatenursprung befindet sich im Zentrum des simulierten InGaN/GaN Quantenpunkts (für die Geometriedaten siehe Publikation 5). Da der Einfluss der Punktladung elektrostatischer Natur ist, kann der Standpunkt getauscht werden: So ist die erzeugte Energieschwankung äquivalent zu der potentiellen Energie der Punktladung (als Probeladung) im elektrischen Feld der exzitonischen Ladungsverteilung. Daher ist es nicht

verwunderlich, dass die farbkodierte räumliche Verteilung der Energieverschiebung der bekannten Feldstärkeverteilung eines Dipolfeldes entspricht, nach Glg. 4.5 also:

$$\underline{\mu F}_{e^-} = \frac{-e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \cdot \frac{\mu_x(x-x_0) + \mu_z(z-z_0)}{((x-x_0)^2 + (z-z_0)^2)^{3/2}}. \quad (4.6)$$

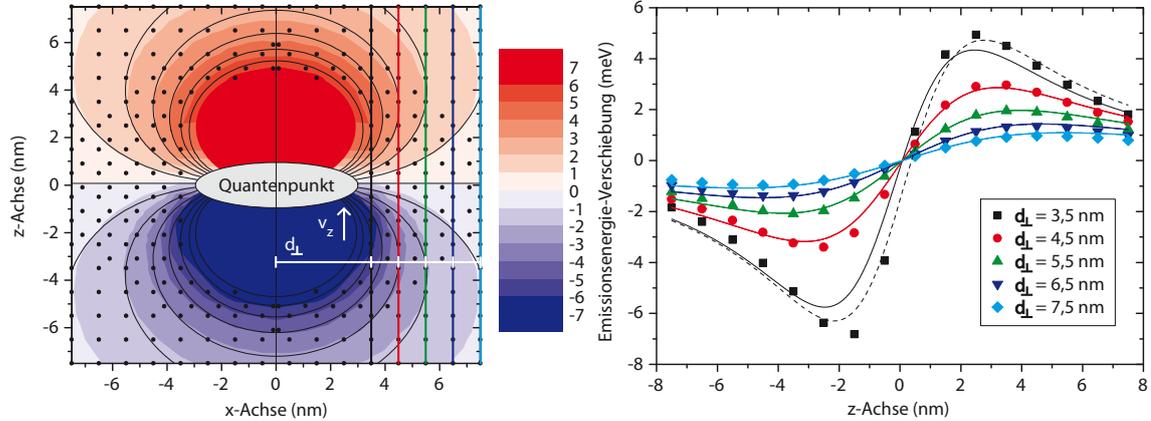
Während die direkte Bestimmung aus den Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten des Exzitons im Quantenpunkt den Wert  $\mu_z = 1,184 e \cdot nm = 1,897 \cdot 10^{-28} C \cdot m$  liefert, erhält man durch Parameter-Anpassung von Glg. 4.6 einen identischen Wert von  $\mu_z = 1,180 e \cdot nm \pm 0,009 e \cdot nm = 1,891 C \cdot m \pm 0,014 C \cdot m$ , außerdem:  $\mu_x = 0$ ,  $x_0 = 0$ ,  $z_0 = 0,08 nm \pm 0,02 nm$ . Bei der Parameteranpassung wurden nur Energieverschiebungswerte mit einem Betrag kleiner als  $7 meV$  berücksichtigt und eine mittlere relative Permittivität von  $\epsilon_r = 11,1$  im Bereich der exzitonischen Wellenfunktionen im Quantenpunkt verwendet. Die dazugehörigen Positionen der Probeladung sind in Abb. 4.3 als schwarze Punkte eingezeichnet. Bei größerer Annäherung der Elektronen-Probeladung an den Quantenpunkt, insbesondere direkt ober- und unterhalb des Quantenpunkts, macht sich die in Gleichung 4.4 beschriebene Polarisierbarkeit  $\alpha$  der exzitonischen Wellenfunktionen, ebenso wie deren intrinsische räumliche Ausdehnung stärker bemerkbar. Auch in Abb. 4.3 werden Polarisierbarkeit und räumliche Ausdehnung der Wellenfunktionen sichtbar. Es kommt zu Abweichungen zwischen den Äquipotentiallinien der numerischen Anpassung (schwarze Linien) und den Verläufen der Farbabstufungen (von blau nach rot), die durch lineare Interpolation zwischen den Simulationsdatenpunkten bestimmt sind. Insbesondere die Verschiebbarkeit der Lochwellenfunktion in lateraler Richtung spielt eine bedeutende Rolle für den Versatz des Nulldurchgangs der Emissionsenergieverschiebungen in z-Richtung auf  $z_0 = 0,08 nm$ . Bei seitlicher Platzierung des Probeelektrons ist die Energieverschiebung an der Unterseite des Quantenpunkts stärker als an der Oberseite. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des Lochs kann sich aufgrund ihrer geringeren lateralen Ausdehnung stärker auf die Probeladung zubewegen, als sich das ausgedehntere Elektronenorbital an der Quantenpunktoberseite von der Probeladung wegbewegen kann. Daher sind in Abb. 4.3 die Äquipotentialflächen nahe der Unterseite des Quantenpunkts deutlich ausgedehnter als an der Oberseite, was die  $z_0$  Verschiebung zur Folge hat. Ohne Probeladung befände sich der Mittelpunkt zwischen den exzitonischen Elektron- und Loch-Schwerpunkten bei  $\tilde{z}_0 = -0,15 nm$ , also unterhalb des Quantenpunktzentrums!

Die laterale Polarisierbarkeit von Elektron- und Lochwellenfunktion lässt sich an-

hand der Simulationsdatenpunkte bei den Koordinaten  $(x, z) = (3, 5 \text{ nm}, \pm 0, 5 \text{ nm})$  bestimmen. Der Schwerpunkt der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des exzitonischen Elektrons verschiebt sich hier um  $0,06 \text{ nm}$  entgegen der x-Richtung, während sich der des Lochs um  $0,27 \text{ nm}$  in x-Richtung verschiebt, also um das 4,5-fache.

Trotz dieser nachweisbaren Polarisierbarkeit der Wellenfunktionen überwiegt der Einfluss des inhärenten Dipolmoments  $\mu_z = 1,18 e \cdot \text{nm}$  auf die Emissionsenergie des Exzitons. Bereits die im Experiment beobachtete positive und negative Verschiebung der exzitonischen Emissionslinie relativ zu ihrer mittleren Position beweist dieses Überwiegen des nicht-quadratischen Anteils in Glg. 4.5. Dies lässt sich verstehen, wenn die Feldstärken von inhärenten mit den Feldern der Elektronenprobeladung verglichen werden. Während eingebaute Felder in InGaN/GaN Quantenpunkten eine Feldstärke in der Größenordnung MV/cm erreichen, reicht für die experimentell beobachtete Verschiebung der Emissionsenergie um wenige meV eine Feldstärke von 10 kV/cm aus. Demnach bewegt sich der Einfluss der Polarisierbarkeit auf die Emissionsenergie im Bereich weniger Prozent des Einflusses des inhärenten Dipolmoments. Ein vergleichbares Verhalten konnte in der Studie 45 von Nakaoka et al. in GaN/AlN Quantenpunkten demonstriert werden.

Um der Erklärung der experimentell beobachteten bemerkenswerten Ereignisse mit Emissionslinienverschiebungen zu energetisch entgegengesetzten Richtungen näher zu kommen, seien folgende Details hervorgehoben: Der Verlauf der beobachteten Energieverschiebungen ist äußerst glatt. Dies schließt rein zufällig auftretende Umladungen von punktuellen Defekten in der Umgebung des Quantenpunkts als Ursache aus, da diese lediglich zu diskreten Sprüngen der Emissionslinie führten. Ein globaler Aufladungseffekt der Probe bedingt durch die Kathodenstrahlung kann als Ursache ausgeschlossen werden, da der Effekt nur bei wenigen der beobachteten Emissionslinien zeitgleich auftritt. Den besten Hinweis auf den Ursprung des Effekts bietet der Vorzeichenwechsel der energetischen Verschiebung selbst, so deutet dieses Verhalten auf einen Richtungswechsel eines externen elektrischen Feldes von paralleler zu antiparalleler Ausrichtung bezüglich des inhärenten exzitonischen Dipolmoments hin. Simulieren ließ sich ein derartiges Verhalten anhand der Daten aus Abb.: 4.3 durch eine geradlinige Bewegung der Elektronenprobeladung in z-Richtung (konstante x-Koordinate,  $x = d_{\perp}$ ) am Quantenpunkt vorbei. Dies ist in Abb. 4.4 illustriert. Die Probeladung wird an gedachten Parallelen zur Wachstumsrichtung entlang mit konstanter Geschwindigkeit  $v_z$  und einem minimalen Abstand vom Quantenpunktzentrum  $d_{\perp}$  an dem Quantenpunkt vorbei geführt (Abb. 4.4, links). Die Auswirkung



**Abbildung 4.4:** Simulation einer geradlinigen Driftbewegung eines Elektrons mit konstanter Geschwindigkeit  $v_z$  entlang der bunten, vertikalen Linien (linke Abbildung), die sich im Abstand  $d_{\perp}$  vom Quantenpunktzentrum befinden. Rechts ist die sich aus der linearen Driftbewegung ergebene energetische Verschiebung der Exzitonenemissionsenergie für die unterschiedlich farbigen Bahnen links aufgetragen. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen der Datenpunkte nach Gleichung 4.8 mit konstantem Verhältnis  $v_x/v_z$  aus Tabelle 4.1 und den aus der Konturdarstellung in Abb. 4.3 gewonnenen Konstanten. Bei  $d_{\perp} = 3,5 \text{ nm}$  musste diese Näherung aufgrund von Polarisierungseffekten aufgegeben und  $z_0$  verfünffacht sowie  $\mu_z$  um 9 % vergrößert werden (gestrichelte Linie).

auf die Emissionsenergie des Exzitons im Quantenpunkt ist für die simulierten Positionen des Elektrons in Abbildung 4.4 rechts gezeigt. Wie erwartet verringert sich die Amplitude der Energieverschiebung mit zunehmendem Abstand  $d_{\perp}$  vom exzitonischen Dipol. Bei genauerem Hinsehen fällt eine Asymmetrie zwischen negativer und positiver Energieauslenkung auf. Diese beruht auf der unterschiedlich starken Ausdehnung von Elektron- und Lochwellenfunktion in der basalen Ebene und einer daraus resultierenden stärkeren Verschiebbarkeit des Lochschwerpunkts in Richtung der externen Punktladung. Ausgehend von Gleichung 4.5 lässt sich dieser Vorgang wie folgt formalisieren:

$$\mu_z F_z = \frac{-e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{\mu_z \cdot (z - z_0)}{(x^2 + y^2 + (z - z_0)^2)^{3/2}} \quad (4.7)$$

Der Koordinatenursprung liegt im Quantenpunktzentrum,  $z_0 = 0.08 \text{ nm}$  berücksichtigt den in Abb.: 4.3 festgestellten Versatz des Dipols zum Quantenpunktzentrum. Aufgrund der Rotationssymmetrie des Dipolpotentials kann ohne Beschränkung der Allgemeingül-

$d_{\perp}$ (nm)	3,5	4,5	5,5	6,5	7,5
$v_x/v_z$	$-0,10 \pm 0,04$	$-0,04 \pm 0,02$	$-0,02 \pm 0,02$	$-0,01 \pm 0,02$	$0,00 \pm 0,03$

**Tabelle 4.1:** Verhältnisse der Geschwindigkeitskomponenten  $v_x/v_z$  einer Punktladung für unterschiedliche Abstände  $d_{\perp}$  zum Quantenpunkt.

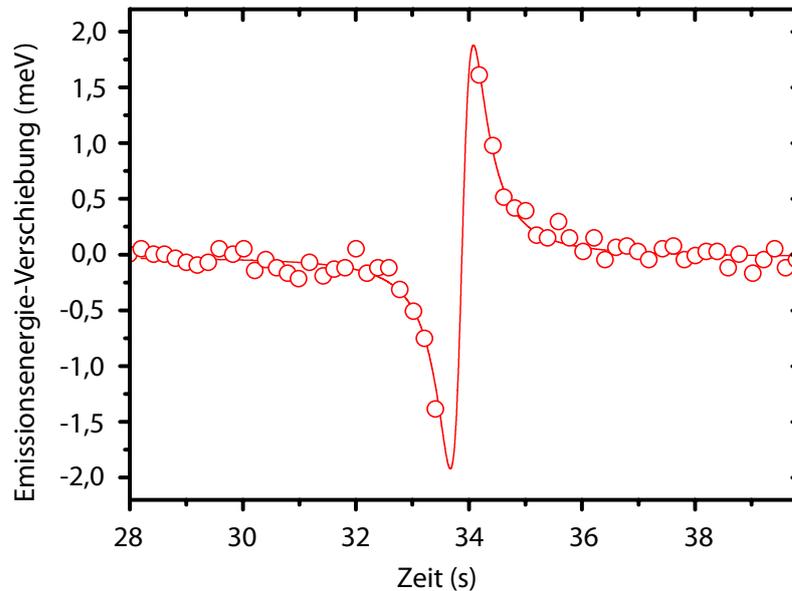
tigkeit  $y(t) = 0$  gesetzt werden, also die Bewegung des am Quantenpunkt vorbei fliegenden Elektrons auf die x-z-Ebene beschränkt werden. Jedes Ergebnis im dreidimensionalen Raum um den Quantenpunkt kann dabei durch eine geeignete Bahn in der x-z-Ebene erzeugt werden. Es werden die konstanten Geschwindigkeiten  $v_x$  und  $v_z$  eingeführt. Zudem soll sich zum Zeitpunkt  $t = t_0$  das Elektron im Abstand  $d_{\perp}$  von der exzitonen Dipolposition befinden:

$$\mu_z F_z = \frac{-e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{\mu_z \cdot [(t - t_0)v_z - z_0]}{\left( ((t - t_0)v_x + d_{\perp})^2 + ((t - t_0)v_z - z_0)^2 \right)^{3/2}} \quad (4.8)$$

Werden als Parameter, die aus der Konturdarstellung in Abb. 4.3 gewonnenen Werte eingesetzt:  $\mu_z = 1,180 e \cdot nm$ ,  $v_z = 1/c \cdot v_x = 1 nm/s$  und  $z_0 = t_0 \cdot v_z = 0,08 nm$ , so bleibt bei vorgegebenem Minimalabstand zum Dipol  $d_{\perp}$  (siehe Abb.: 4.4, links) nur das Verhältnis  $c = v_x/v_z$  als anpassbarer Parameter übrig. Diese Variante wurde bei den durchgezogenen Linien in Abb.: 4.4, rechts verwendet. Die Ergebnisse der Parameteranpassung sind der Tabelle 4.1 zu entnehmen. Hieraus wird ersichtlich, dass abhängig vom Ladungs-Abstand  $d_{\perp}$  zum Quantenpunkt, die laterale Verschiebbarkeit des exzitonen Loch-Schwerpunkts sich wie eine leichte ( $v_x/v_z \leq 0.1$ ) Bahnverkipfung der Probeladung entgegen der x-Richtung auswirkt. Bei der dem Quantenpunkt nächsten Bahnkurve ( $d_{\perp} = 3,5 nm$ ) reicht Gleichung 4.8 nicht mehr für eine zufriedenstellende Anpassung aus. Die gestrichelte Linie stellt eine Parameteranpassung mit  $\approx 5$ -fach größerem  $z_0$  und  $\approx 9\%$  größerem  $\mu_z$  dar, wobei das Geschwindigkeitsverhältnis bei  $v_x/v_z = 0.1$  bleibt. Die Vergrößerung dieser Parameter beruht hier wieder auf der Polarisierbarkeit der exzitonen Ladungsträger bei starker Annäherung ( $d_{\perp} = 3,5 nm$ ) der elektronischen Probeladung.

Aus dieser Analyse wird deutlich, dass die vereinfachte Betrachtung der exzitonen Ladungsverteilung als elektrischer Dipol unter Vernachlässigung zusätzlicher Polarisierbarkeiten für Emissionsenergieverschiebungen bis  $\pm 2 meV$  in Quantenpunkten mit intrinsischen Feldern im  $MeV/cm$ -Bereich ausreichend genau ist. Demnach ist die Berücksichtigung von nichtlinearen Effekten bei der Emissionsenergiefluktuation (vgl. Glg. 4.5)

allgemein in Nitrid-Quantenpunkten mit derart starken Polarisationsfeldern nicht notwendig.



**Abbildung 4.5:** Experimentelle Datenpunkte der Linienposition, bestimmt durch Gaußkurvenanpassungen. Die durchgehende Linie zeigt die Parameteranpassung von Gleichung 4.8 an die Datenpunkte.<sup>5</sup>

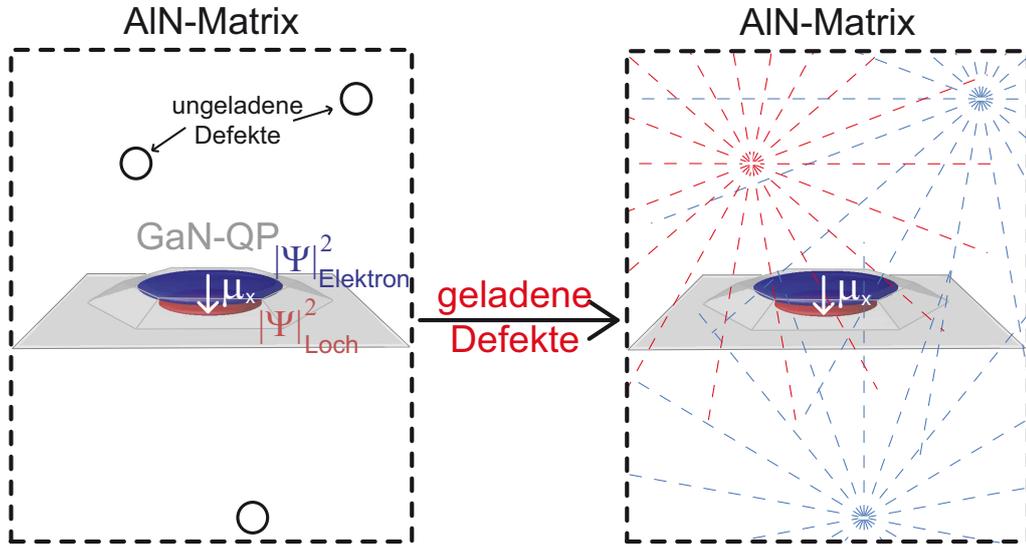
Gleichung 4.8 kann für eine Parameteranpassung der experimentellen Daten von Dr. Irina Ostapenko (siehe Abb. 4.5) genutzt werden. Wie oben diskutiert, sind bei Emissionsenergie-Verschiebungen  $\leq 2 \text{ meV}$ ,  $v_x$  sowie andere Polarisierbarkeiten vernachlässigbar. Bei mittleren Quantenpunktradien von  $2,5 \text{ nm}$  und einem mittleren Quantenpunkt-Abstand von  $8,0 \text{ nm}$  in der Probe ergibt sich ein  $d_{\perp}$  zwischen  $2,5 \text{ nm}$  und  $8 \text{ nm}$ , welcher elektrischen Dipolmomenten zwischen  $\mu_z = 0,3 e \cdot \text{nm} \hat{=} 0,7 \cdot 10^{-28} \text{ C} \cdot \text{m}$  und  $\mu_z = 3,0 e \cdot \text{nm} \hat{=} 7,0 \cdot 10^{-28} \text{ C} \cdot \text{m}$  entspricht<sup>5</sup>. Da alle experimentellen Emissionsenergie-Verschiebungen mit einem Ausschlag in negativer Richtung beginnen, ist davon auszugehen, dass es sich nur um die Bewegung einer einzigen Sorte von Ladungsträgern oder von Elektronen und Löchern in entgegengesetzter Richtung handelt. Dies könnte durch Kathodolumineszenz-Anregung der Probe hervorgerufen werden, da dies zu einem Ladungsträgergradienten innerhalb der Probe führen könnte. Aus der Parameteranpassung in Abb.: 4.5 lässt sich eine sehr langsame Geschwindigkeit dieser Ladungsträger von  $v_z \approx 20 \text{ nm/s}$  ableiten<sup>5</sup>. Für freie Ladungsträger wäre eine sehr viel höhere Driftgeschwindigkeit innerhalb des GaN anzunehmen. Eine Driftbewegung von an Versetzungslinien

entlang der Kristallwachstumsrichtung gebundenen Ladungsträgern könnte eine mögliche Erklärung für das Auftreten dieser Energieverschiebungen sein. Hierbei könnten die Polarisationsfelder in einer vorhandenen InGaN-Benetzungsschicht zwischen den Quantenpunkten die nötige Vorzugsrichtung der Ladungsträgerbewegung hervorrufen. Eine solche Benetzungsschicht besitzt deutlich geringere Indium-Anteile und daher auch geringere Feldstärken, als die im Quantenpunkt vorhandenen. Die Feldrichtung ist identisch zu der der inhärenten Polarisationsfelder im Quantenpunkt, so dass sie einen Drift von Elektronen in bzw. Löchern entgegen der z-Richtung erzwingt. Dies erklärt das Fehlen energetischer Ausschläge mit umgekehrter zeitlicher Abfolge.

#### 4.4 Zufällige Emissionsenergie-Fluktuationen von Nitrid-Quantenpunkten mit starken inhärenten Feldstärken

Die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Verschiebungen der Emissionsenergie mit wiederkehrender zeitlicher Abfolge stellen einen Sonderfall dar. Im Allgemeinen ist die Variation der Emissionsenergie von Quantenpunkt-Emissionslinien stochastischer Natur und daher in ihrem zeitlichen Auftreten unvorhersehbar.

Als Ursache dieser Energieschwankungen werden elektrische Aufladungen außerhalb des Quantenpunkts angesehen. Diese können beispielsweise bei einem vorhandenen Defekt in der Umgebung eines Quantenpunkts auftreten, wie es in Abbildung 4.6 angedeutet ist. Wenn ein solcher Defekt von seinem ungeladenen in einen geladenen Zustand übergeht, wird dieser elektrostatisch an die im Quantenpunkt eingeschlossenen Ladungsträger gekoppelt. Nach Gleichung 4.1 ist dieser Effekt besonders stark, wenn die eingeschlossenen Ladungsträger eine von Null verschiedene Gesamtladung  $Q \neq 0$  und/oder ein inhärentes Dipolmoment  $\mu \neq 0$  besitzen. Gleichung 4.1 gilt nicht nur für Exzitonen, sondern allgemein für alle im Quantenpunkt eingeschlossenen Ladungsverteilungen - weiterhin unter der Näherung, dass  $\Phi_{ext}$  und  $E_{ext}$  im Bereich der eingeschlossenen Ladungsverteilung konstant sind. Im Rahmen dieser Näherung ist es egal, ob externes Feld und Potential von einem einzelnen, beliebig aufladbaren oder mehreren Defekten (vgl. Abbildung 4.6, rechts), mit jeweils ganzzahliger Elementarladung verursacht werden, da für diese das Superpositionsprinzip gilt. Im ungeladenen Zustand dieses stellvertretenden Defekts ist die Wahl  $E_{pot}(0) = 0$  in Gleichung 4.1 sinnvoll. Die natürliche, unverfälschte Emissionsenergie der im Quantenpunkt eingeschlossenen Ladungsträger soll hier liegen. Diese Wahl



**Abbildung 4.6:** Das Laden und Entladen von Defekten im den Quantenpunkt umgebenden Matrixmaterial erzeugt elektrische Felder. Diese überlagern sich und koppeln an das elektrische Dipolmoment  $\mu$  der Ladungsträger im Quantenpunkt, was zu einer Verschiebung der Emissionslinie des im Quantenpunkt befindlichen Ladungsträgerkomplexes führt.

schränkt die Allgemeingültigkeit folgender Gleichungen nicht ein, vereinfacht diese aber durch das Vermeiden unnötiger Differenzen bei Feldstärke  $\underline{F}_{ext}$  und Potential  $\Phi_{ext}$ .

Bei der Erzeugung eines Photons werden ein Elektron und ein Loch vernichtet. Zurück bleibt daher ein Teilchenkomplex, der eine um zwei verringerte Teilchenzahl  $N^E = N^A - 2$  besitzt, dessen Gesamtladung  $Q^E = Q^A$  aber konstant geblieben ist. Die Indizes  $A$  und  $E$  bezeichnen im folgenden Anfangs- und Endzustand bei einem Elektron-Loch-Zerfall.

In Abbildung 4.2 sind Emissionsenergieverschiebungen sichtbar, die bereits bei einer Integrationszeit von  $100 \text{ ms}$  auflösbar sind. Aus dieser Beobachtung folgt, dass  $\underline{F}_{ext}$  und  $\Phi_{ext}$  sich während des Zerfalls eines einzelnen Elektron-Loch-Paares, welcher sich im  $ns$ -Bereich abspielt, nur geringfügig verändern und sie daher über die Zerfallszeit als konstant angenommen werden dürfen:

$$T_{\text{Linienverschiebung}} \geq T_{\text{Messung}} \gg T_{\text{Zerfall}} \quad (4.9)$$

$$\begin{aligned} \Phi_{ext}^A(\underline{r}_c) &= \Phi_{ext}^E(\underline{r}_c) =: \Phi \\ \underline{F}_{ext}^A(\underline{r}_c) &= \underline{F}_{ext}^E(\underline{r}_c) =: \underline{F} . \end{aligned} \quad (4.10)$$

Die energetische Verschiebung einer Emissionslinie wird dann beschrieben durch die Differenz der potentiellen Energien  $E_{pot}$  (vgl. Glg. 4.1), die Anfangs- und Endzustand im konstanten Potential  $\Phi$  und Feld  $\underline{F}$  besitzen:

$$\Delta E_{pot} := E_{pot}^A - E_{pot}^E = (Q^A - Q^E)\Phi - (\mu^A - \mu^E)\underline{F} + \dots \quad (4.11)$$

Da jeweils ein Elektron mit einem Loch rekombiniert, ist  $Q^A - Q^E = 0$  und der Monopolterm verschwindet. Durch den Nachweis der dipolartigen Ladungsverteilung in Nitrid-Quantenpunkten mit Wurtzit-Kristallstruktur aus Abschnitt 4.3, sind höhere Terme in 4.11 vernachlässigbar. Für die Beschreibung der Emissionsenergie-Verschiebungen wird also die Differenz der Dipolmomente von Ausgangs- und Endzustand im Quantenpunkt benötigt. Dies löst auch das in Abschnitt 4.2 aufgetretene Dilemma einer Abhängigkeit des Dipolmoments vom gewählten Koordinatenursprung  $\underline{r}_{wahl}$  bei geladenen Komplexen ( $Q \neq 0$ ) im Quantenpunkt. Beim Einsetzen von Gleichung 4.3 in Gleichung 4.11 verschwindet  $\underline{r}_{wahl}$ , sofern Anfangs- und End-Dipolmoment bezogen auf denselben Koordinatenursprung  $\underline{r}_{wahl}$  berechnet wurden:

$$\begin{aligned} \Delta E_{pot} &= \left( \underline{\mu}_{inh}^A - \underline{\mu}_{inh}^E \right) \underline{F} \\ &= \left( \sum_{a=1}^{N^A} q_a \underline{r}_a + Q^A \underline{r}_{wahl} - \sum_{e=1}^{N^E} q_e \underline{r}_e - Q^E \underline{r}_{wahl} \right) \underline{F} \\ &= \left( \sum_{a=1}^{N^A} q_a \underline{r}_a - \sum_{e=1}^{N^E} q_e \underline{r}_e \right) \underline{F} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \mu_z^A - \mu_z^E \end{pmatrix} \underline{F} \\ &=: \Delta \mu_z F_z . \end{aligned} \quad (4.12)$$

Da für die natürliche Emissionsenergie mit ungeladenen Umgebungsdefekten  $E_{pot} = 0$  gesetzt wurde, beschreibt die obige Gleichung 4.12 bereits eine Verschiebung der Emissionsenergie einer Linie, weg von ihrer natürlichen Linienposition. Ob die natürliche Linienposition oder die Linienposition bei irgend einer anderen Defektladung als Nullpunkt gewählt wird, ist willkürlich, daher beschreibt Gleichung 4.12 allgemein die Energieverschiebung zwischen zwei Ladungszuständen der Umgebungsdefekte.

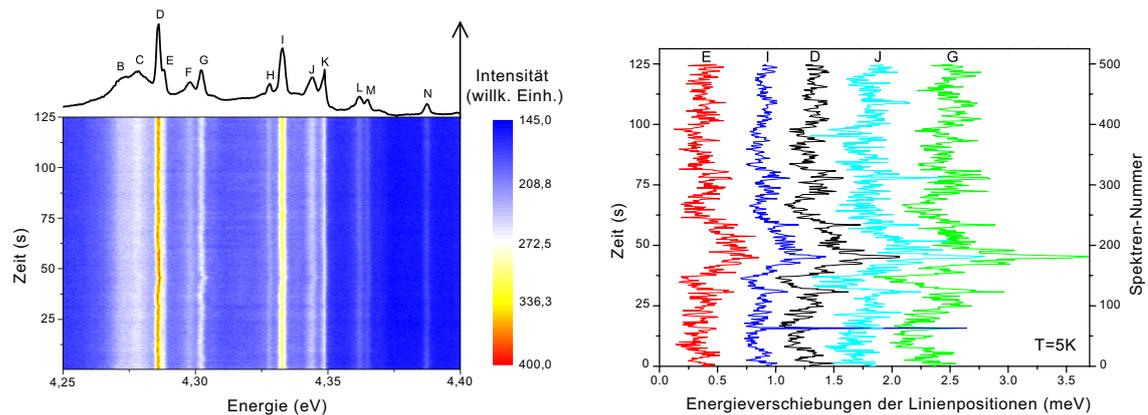
Experimentell kann eine solche Verschiebung, z.B. der Linie  $L$ , durch die Messung ihrer Linienposition  $E_L(t)$  an zwei unterschiedlichen Zeitpunkten  $t_1$  und  $t_2$  bestimmt wer-

den:

$$\Delta E_{pot}^L = E_L(t_1) - E_L(t_2) . \quad (4.13)$$

## 4.5 Identifikation des Emissionslinienursprungs mit Hilfe zufälliger Energiefluktuationen.

Unterschiedliche exzitonische Komplexe desselben Quantenpunkts sind denselben externen elektrischen Feldern ausgesetzt. Daher zeigen Emissionslinien, die demselben Quantenpunkt entspringen, parallele Energieverschiebungen nach Gleichung 4.12. Demzufolge kann ein beobachtetes paralleles Schieben von Emissionslinien zur Identifikation von Emissionslinien desselben Quantenpunkts genutzt werden.<sup>71–74</sup>



**Abbildung 4.7:** links, oben: Kathodolumineszenzspektrum einer GaN/AlN Quantenpunktprobe. Die Gesamtintegrationszeit beträgt 125 s. links, unten: Farbkodierte Darstellung der zeitlichen Entwicklung des obigen Spektrums. Die Integrationszeit der Einzelspektren beträgt 250 ms. rechts: Auswahl der aus den Einzelspektren entnommenen Verschiebungen der Linienpositionen. Hierzu wurden Gaußkurvenanpassungen der Emissionslinien in den Einzelspektren verwendet. Die Kurven wurden horizontal gestapelt und zeigen deutliche parallele Verschiebungen, wobei von links nach rechts die Amplitude der Ausschläge ansteigt.

Während der Kathodo- und Mikro-photolumineszenz-Messungen, durchgeführt von Irina Ostapenko und Gordon Callsen, wurden Emissionslinien-Verschiebungen in der Größenordnung 1 meV beobachtet, die scheinbar Linien unterschiedlicher Quantenpunkte beeinflussten, während eine Untergruppe zusätzliche kleinere Verschiebungen in der Größenordnung 0.1 meV vollzog, die unkorreliert zu den anderen Linien auftraten. Demzu-

folge scheinen sowohl stark lokalisierte, als auch auf mehrere Quantenpunkte einer Probe wirkende Ereignisse mit unterschiedlich starken elektrischen Feldern zu existieren. Unter Umständen spielen hierbei Aufladungsvorgänge an Grenz- und Oberflächen in den Proben eine globale Rolle, im Gegensatz zu den räumlich stärker begrenzten Punktladungen von Defekten. Demnach können vereinzelt starke Ausschläge von Emissionslinien in einem Spektrum nicht als Indiz für eine gemeinsame Abstammung in einem Quantenpunkt herangezogen werden, sondern es muss eine statistische Analyse aller Linienverschiebungen durchgeführt werden.

Die zeitliche Entwicklung eines Kathodolumineszenz-Spektrums einer GaN/AlN Quantenpunkt-Probe mit Wurtzitstruktur ist in der Intensitäts-Konturdarstellung in Abbildung 4.7, links zu sehen. Die experimentellen Details zur verwendeten Kathodolumineszenz-Messung sind Referenz 4 zu entnehmen. Das Summenspektrum in Abb. 4.7, links oben, zeigt eine Vielzahl von Emissionslinien, bei einer Gesamtintegrationszeit von 125 s. Hierfür wurden Einzelmessungen mit Integrationszeiten von je 250 ms aufsummiert, deren Ergebnisse in der Farbkonturdarstellung darunter dargestellt sind. Eine solche Farbkonturdarstellung der Emissionsintensität gibt einen ersten Eindruck der zeitlichen Evolution der unterschiedlichen Linien mit der Zeit (vertikale Achse), insbesondere der Emissionsenergieverschiebungen. Für die Auswertung dieser Verschiebungen wurden in jedem der Einzelspektren die Linienpositionen durch Anpassen von Gauß-Kurven bestimmt. Gauß-Kurven sind hierfür geeignet, da eine Integrationszeit von 250 ms noch nicht ausreicht, um kurzzeitige Fluktuationen der Linienpositionen zeitlich aufzulösen. Diese führen hier weiterhin zu einer Verbreiterung der natürlichen Emissionslinienform (Lorentz-Kurve). Bei der Integrationszeit ist zwischen dem Signal-Rauschverhältnis für eine genaue Linienpositionsbestimmung in den Einzelspektren und einer hohen zeitlichen Auflösung abzuwägen. Die automatisch bestimmten energetischen Positionen der Linien *D*, *E*, *G*, *I*, *J* (vgl. Abb. 4.7, links oben) sind in Abb. 4.7, rechts, abzüglich eines individuellen Offsets, aufgetragen. Hier wird das gleichzeitige Parallelverschieben der Linienpositionen sichtbar. Bemerkenswert ist, dass mit dieser Methode bereits eine zweiminütige Messung zu rund 500 Datenpunkten pro aufgezeichnete Emissionslinie führt.

Eine geeignete Methode zur statistischen Auswertung der Zitterbewegungen ist die Bestimmung des sogenannten Pearson-Korrelationskoeffizienten, der ein Maß für die lineare Korrelation zweier Messgrößen ist. Aufgrund von Gleichung 4.12 sind die energetischen Verschiebungen zweier Emissionslinien desselben Quantenpunkts linear vonein-

Emissionslinie	D	E	G	I	J
D	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8
E	0,9	1,0	0,7	0,7	0,7
G	0,9	0,7	1,0	0,7	0,8
I	0,8	0,7	0,7	1,0	0,7
J	0,8	0,7	0,8	0,7	1,0

**Tabelle 4.2:** Beispiele für Pearson-Korrelationskoeffizienten von Emissionslinienpaaren in Abbildung 4.7.

ander abhängig. Diese sollten daher bei genauer Messung einen Korrelationskoeffizienten von 1 zeigen. Emissionslinien unterschiedlicher, aber möglicherweise benachbarter Quantenpunkte zeigen aufgrund der quadratischen Abstandsabhängigkeit der Feldstärke (Erzeugung durch externe Punktladungen) einen verringerten Korrelationskoeffizienten.

Das verringerte Signal-Rauschverhältnis in den zeitlich aufgelösten Spektren mit kurzen Integrationszeiten vergrößert den Fehler bei der Positionsbestimmung der Emissionslinien. Dieser Fehler wirkt sich negativ auf die Pearson-Korrelation aus. Deswegen wird eine große Anzahl an Emissionslinienpositionsdaten benötigt, um den Pearson-Korrelationskoeffizienten konvergieren zu lassen und damit Emissionslinien desselben Quantenpunkts und benachbarter Quantenpunkte unterscheiden zu können. Die 500 Beispieldatenpunkte pro Linie in Abb. 4.7, rechts erzeugten in der Auswertung maximale Korrelationswerte von 0,9. Tabelle 4.2 listet die höchsten Korrelationswerte, die für die Beispieldaten bestimmt wurden, auf. Die übrigen Emissionslinien in Abb. 4.7, rechts konnten als von anderen Quantenpunkten abstammend identifiziert werden, da ihre gemittelten Korrelationswerte bezüglich der Linien von Tabelle 4.2  $\leq 0,6$  erreichten.

Mikro-Photolumineszenzmessungen derselben Probe mit vergleichbarer Anzahl ähnlicher Spektren erzeugten maximale Pearson-Korrelationskoeffizienten von 0,5, während unkorrelierte Linien Koeffizienten von  $-0,1$  bis  $0,1$  zeigten. Gleichzeitig erzeugten Mikro-Photolumineszenzmessungen deutlich weniger starkes Emissionslinienzittern als Kathodolumineszenzmessungen, was die Anzahl benötigter Datenpunkte für eine Konvergenz der Korrelationskoeffizienten erhöht. Vermutlich ist hierfür die höhere Anzahl ungepaarter Ladungsträger, die durch Stoßionisation bei der KL-Anregungsmethode erzeugt werden, verantwortlich. Dies macht deutlich, dass die beschriebene Methode der Bestimmung von Pearson-Korrelationskoeffizienten unabhängig von der Messmethode anwendbar ist, jedoch unter Umständen (bei kleinen Emissionsenergiefluktuationen) eine größere

Menge an Datenpunkten benötigt.

## 4.6 Auswertung des Linienzitterns und Zuordnung der elektrischen Dipolmomente in GaN/AlN Quantenpunkten

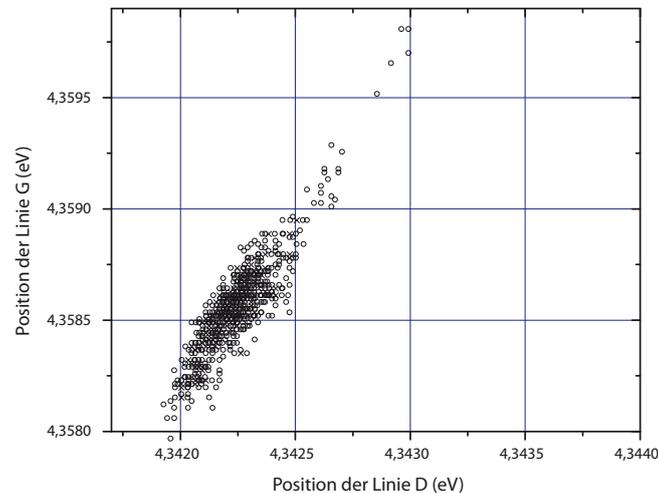
Sind mehrere Emissionslinien in einem experimentell aufgezeichneten Quantenpunktspektrum sichtbar, können deren Energiepositionen nach der Zeit sortiert werden. Anschließend werden die Energiepositionen einer der Emissionslinien über denen einer anderen Emissionslinie aufgetragen. Die Steigung des Graphen entspricht dem Quotienten der Dipolmomente der beiden Linien:

$$\frac{E_L(t_1) - E_L(t_2)}{E_M(t_1) - E_M(t_2)} = \frac{\Delta E_{pot}^L}{\Delta E_{pot}^M} = \frac{\Delta \mu_z^L}{\Delta \mu_z^M}. \quad (4.14)$$

Diese Methode bietet einen einfachen experimentellen Zugang zu den Dipolmomenten unterschiedlicher exzitonicer Komplexe in Nitrid-Quantenpunkten. Sie wird anhand der Emissionslinien des in Abb. 4.7, links oben gezeigten Kathodolumineszenzspektrums vorgeführt.

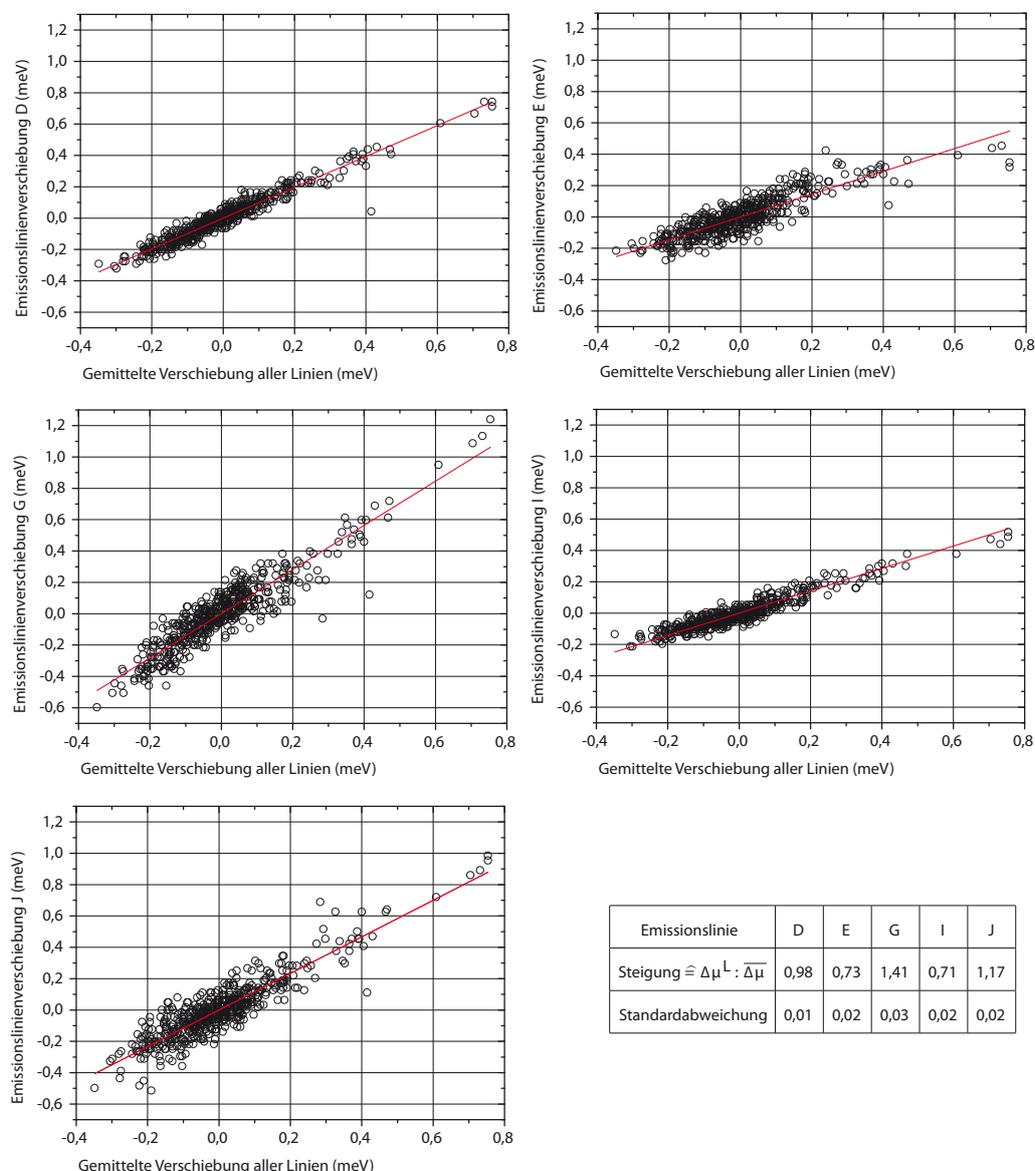
In Abb. 4.8 sind die Emissionslinienpositionen von *D* und *G*, wie gefordert, gegeneinander aufgetragen. Wie aufgrund von Gleichung 4.14 erwartet, wird eine lineare Abhängigkeit der Linienverschiebungen sichtbar, die eine Steigung ungleich 1 besitzt, die das Dipolmomentverhältnis beschreibt.

Grundsätzlich sind bei einer solchen Darstellung der Linienpositionen die horizontale und vertikale Achse gleichermaßen mit starken Unsicherheiten behaftet. Beim linearen Anpassen solcher Daten ist daher das Ergebnis für Steigung und Achsenabschnitt sehr ungenau. Eine alternative Möglichkeit die Dipolmomentverhältnisse zu bestimmen ist, aus den Energiepositionen mehrerer Linien desselben Quantenpunkts für jedes Einzelspektrum den Mittelwert zu bilden. Dieser Mittelwert repräsentiert ein mittleres Dipolmoment, das auf dasselbe, jedoch durch die Mittlung weniger fehlerbehaftete externe Feld reagiert. Auf diese Weise kann der Fehler einer der beiden Achsen drastisch verringert werden. Dieses wird in Anhang C von Publikation 4 gezeigt. Allerdings muss hierfür zunächst der emittierende Quantenpunkt für jede Emissionslinie identifiziert wer-



**Abbildung 4.8:** Die energetischen Linienpositionen der Emissionslinien G und D sind übereinander aufgetragen. Die lineare Abhängigkeit voneinander wird deutlich.

den. Hierfür bieten sich beispielsweise Anregungsmethoden mit Ortsauflösung an. Als Beispiel sei die Variation der Anregungspunkt-Position bei Mikro-Photolumineszenz- oder Kathodolumineszenz-Messungen genannt. Beim Abrastern der Probe werden hierbei ortsabhängige Intensitätsschwankungen der Emissionslinien beobachtet, die Rückschlüsse auf die Positionen der emittierenden Quantenpunkte zulassen. Die Durchmesser von einigen hundert *nm* dieser Anregungspunkte begrenzen jedoch die Genauigkeit dieser Methoden. Eine Alternative bietet hier der in Abschnitt 4.5 erörterte Pearson-Korrelationskoeffizient. Bei den in Tabelle 4.2 gezeigten Koeffizienten ist von einer Abstammung aller Linien vom selben Quantenpunkt oder zumindest von eng benachbarten Quantenpunkten auszugehen, deren Mittlung der Energiepositionsdaten zur Verringerung des Fehlers einer der Achsen führt. Insbesondere für die dann folgende lineare Datenanpassung bringt dieses Verfahren einen Gewinn an Genauigkeit.

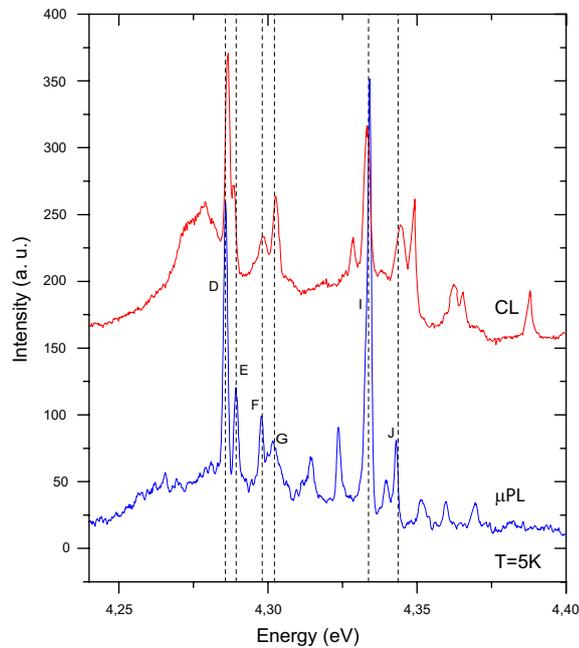


**Abbildung 4.9:** Schwarze Kreise markieren die Emissionsenergieverschiebungen relativ zum jeweiligen Mittelwert der fünf Emissionslinien mit gleichem Ursprungsquantenpunkt. Diese sind aufgetragen über der mittleren Verschiebung aller fünf Emissionslinien. Die roten Linien zeigen die linearen Anpassungsergebnisse. Die Tabelle rechts unten fasst die Anpassungsergebnisse der Steigung zusammen.

Abbildung 4.9 zeigt eine derartige Auswertung der Verschiebungsdaten für die Emissionslinien aus Tabelle 4.2. Zusätzlich wurde hier die Möglichkeit genutzt, die Mittelwerte der Linienpositionen als Koordinatenursprung zu wählen, um den Achsenabschnitt während der linearen Anpassung festzulegen. Das vereinfacht das Anpassungsproblem

auf nur noch einen Parameter, die Steigung. Da die Achsenskalierungen in allen Graphen konstant gehalten wurden, werden in Abbildung 4.9 die unterschiedlichen Steigungen sichtbar. Die bestimmten Steigungswerte, die gleichzeitig die Dipolmomentverhältnisse darstellen, sind tabellarisch in selbiger Abbildung, links unten aufgeführt. Zur Bestimmung der Dipolmomentverhältnisse zweier Linien zueinander, müssen die entsprechenden Werte dividiert werden, wodurch sich das gemittelte Dipolmoment herauskürzt:

$$\frac{\Delta\mu_A : \overline{\Delta\mu}}{\Delta\mu_B : \overline{\Delta\mu}} = \frac{\Delta\mu_A}{\Delta\mu_B} . \quad (4.15)$$



**Abbildung 4.10:** Vergleich von Kathodo- (rot) und Mikrophotolumineszenzspektrum (blau) derselben Mesostruktur bei 10 K. Die Spektren sind in ihrer absoluten Intensität für eine bessere Vergleichbarkeit verschoben worden.

Zusätzlich zu den Kathodolumineszenz- (KL) wurden auch Mikrophotolumineszenz- messungen (PL) an derselben Probe durchgeführt (Experimentelle Details siehe Publikation 4). Dabei gelang im räumlichen Bereich der KL-Messungen ein vergleichbares Quantenpunktspektrum in PL zu gewinnen, siehe Abbildung 4.10. Die Beschriftungen der Emissionslinien wurden daher identisch denen in Abbildung 4.7 vorgenommen. Es wurden die Anregungspositionen auf der Probe variiert und die dazugehörigen Intensitätsschwankungen der Emissionslinien analysiert. Linie G zeigte bei diesen Messungen eine

sehr schwache Ausprägung und entspricht demnach nicht der Linie G aus den PL-Daten, während die Linien D und E eine identische räumliche Intensitätsverteilung aufwiesen. Gleichzeitig zeigte dieses Linienpaar einen Pearson-Korrelationskoeffizient von 0,5 (siehe Abschnitt 4.5), was verglichen mit den übrigen Linien des PL-Spektrums einen sehr hohen Wert darstellt. Die übrigen Linien zeigten Korrelationen zwischen -0,1 und +0,1 und gehörten damit definitiv zu unterschiedlichen Quantenpunkten. Trotz der Ähnlichkeit der Spektren in Abbildung 4.7 führten die unterschiedlichen Anregungsmechanismen zur Lumineszenz verschiedener Quantenpunkte. Umso bemerkenswerter ist das Ergebnis des Dipolmomentverhältnisses des Linienpaares D-E, das sowohl in KL zu

$$\frac{\Delta\mu_E}{\Delta\mu_D} = 0,74 \pm 0,02, \quad (4.16)$$

als auch in PL zu

$$\frac{\Delta\mu_E}{\Delta\mu_D} = 0,74 \pm 0,04 \quad (4.17)$$

bestimmt werden konnte.

Die PL-Messungen boten die Möglichkeit einer gut bestimmbar Variation der Anregungsintensität durch Veränderung der Anregungslaserleistung. Eine derartige Variation führt zu einer spezifischen Variation der Emissionsintensität der emittierenden exzitonischen Komplexe im Quantenpunkt. Exzitonische und Biexzitonische Komplexe unterscheiden sich hierbei durch einen linearen, bzw. quadratischen Intensitätsanstieg mit steigender Anregungsleistung voneinander.<sup>21</sup> Emissionslinie E zeigte hierbei ein exzitonisches und D ein biexzitonisches Verhalten.

Diese Beobachtungen erlauben den Schluss, dass sich die relativen Dipolmomente von Exziton und Biexziton in derartigen GaN/AlN Quantenpunkten mit 26% sehr deutlich voneinander unterscheiden. Verantwortlich hierfür sind vor allem die anziehenden Wechselwirkungen der im Quantenpunkt eingeschlossenen Ladungsträger miteinander, die nur mithilfe numerischer Simulationen der Wechselwirkungen innerhalb dieser Komplexe zu verstehen sind. Das folgende Kapitel 5 beschäftigt sich mit den Ergebnissen dieser Simulationen und erklärt das beobachtete Verhalten.

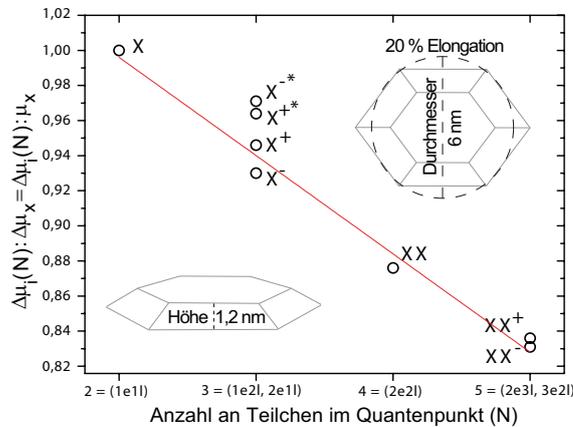
## **4.7 Simulation der Dipolmomentverhältnisse unterschiedlicher exzitonicher Komplexe in GaN/AlN Quantenpunkten mit Wurtzit-Kristallgitterstruktur**

Für die numerische Berechnung der elektrischen Dipolmomente unterschiedlichster exzitonicher Komplexe wurde eine Modell-Quantenpunktstruktur gewählt, die eine berechnete Emissionsenergie von  $4,31 \text{ eV}$  besitzt und damit der im vorhergehenden Abschnitt 4.6 beobachteten entspricht (vgl. Abb. 4.10). Der Quantenpunkt besitzt eine Höhe von  $1,2 \text{ nm}$ , eine mittlere Breite von  $6 \text{ nm}$  (am Fuß) und besteht aus reinem GaN, ebenso wie die sich an den Fuß anschließende  $0,2 \text{ nm}$  hohe Benetzungsschicht. Die Ergebnisse zur exzitonicchen Feinstruktur-Aufspaltung in Publikation 6, die auf eine geometrische Anisotropie der in den Quantenpunkten eingeschlossenen Wellenfunktionen von ca. 20 % hindeuten, werden hier durch eine Elongation der Quantenpunktstruktur um 20 % in der Wachstumsebene berücksichtigt.

Die elektrischen Dipolmomente der exzitonicchen Mehrteilchenkomplexe wurden mithilfe der Hartree-Fock Orbitale, deren Berechnung in Kapitel 3 beschrieben ist, bestimmt. Hierbei repräsentieren die Hartree-Fock Orbitale die Dichteverteilung der im Quantenpunkt eingeschlossenen Ladungsträger, die aufsummiert unter Beachtung der ladungsabhängigen Vorzeichen das inhärente Dipolmoment erzeugt. Wechselwirkungen zwischen den Ladungsträgern werden dabei auf eine gemittelte Weise berücksichtigt, die auch eine Renormierung der Orbitale aufgrund der Anwesenheit mehrerer Ladungsträger inkludiert.

Es wurden die Dipolmomente 6 unterschiedlicher exzitoniccher Komplexe: neutrales, positiv und negativ geladenes Exziton sowie Biexziton berechnet. Wie bereits in Abschnitt 4.4 dargelegt, ist für die Beschreibung von Emissionsenergie-Verschiebungen die Differenz der Dipolmomente von Anfangs- und Endzustand des im Quantenpunkt eingeschlossenen Mehrteilchensystems relevant. Diesem Aspekt wurde bei den folgend dargestellten Ergebnissen bereits Rechnung getragen, so ist bspw. mit der Bezeichnung  $\Delta\mu_{XX} := \mu_{XX} - \mu_X$  die Differenz der Dipolmomente von Biexziton und Exziton gemeint, welche für die Energieverschiebung der biexzitonicchen Lumineszenzlinie relevant ist. Werden diese Werte mit denen des Exzitons (wobei  $\Delta\mu_X := \mu_X - 0$  gilt) normiert, bildet der sich ergebende Quotient einen Wert, der sich mit den in Abschnitt 4.6 bestimmten linearen Steigungen (siehe Abb. 4.9) vergleichen lässt.

Die numerischen Ergebnisse finden sich in Abbildung 4.11. Dort sind die Dipolmo-



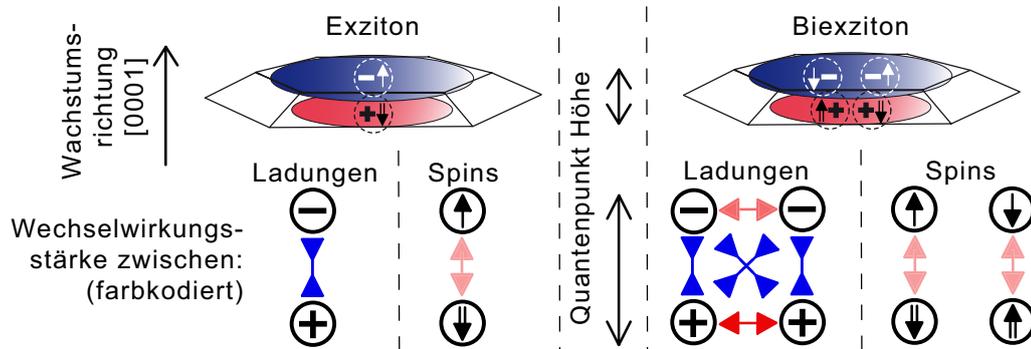
**Abbildung 4.11:** Berechnete elektrische Dipolmomentverhältnisse  $\Delta\mu_i(N) : \Delta\mu_X$  (exzitonische Komplexe  $i$  : Exziton) aufgetragen über der Anzahl von Ladungsträgern  $N$ . Mit einem Stern (\*) markierte Trionen repräsentieren angeregte Trionen, bestehend aus Elektronen (e) und Löchern (l) mit parallelen Spins. Es wurde eine Quantenpunktstruktur verwendet, die eine Exzitonemissionsenergie von 4,31 eV besitzt.

mentverhältnisse der unterschiedlichen exzitonischen Komplexe (normiert auf das Dipolmoment des Exzitons) für die oben beschriebene Quantenpunktstruktur über der Anzahl an Ladungsträgern im Quantenpunkt aufgetragen.

Da bei geladenen Biexzitonen in erster Linie ein Zerfall in die angeregten Zustände des geladenen Exzitons erwartet wird, sind die Dipolmomente dieser angeregten Zustände (mit jeweils einem angeregten von zwei Elektronen/Löchern) hier ebenfalls bestimmt worden und in Abbildung 4.11 durch einen Stern \* gekennzeichnet. Denn sollte die Relaxationszeit solch angeregter Komplexe in ihre Grundzustände größer als ihre Emissionslebensdauer sein, wären hierdurch auch deren Emissionslinien experimentell zugänglich.

In Abbildung 4.11 ist ein klarer Trend erkennbar, mit einer Absenkung von  $\Delta\mu_i$  um rund 5% für jeden dem Quantenpunkt hinzugefügten Ladungsträger. Die eingezeichnete rote Linie markiert diese ungefähr 5-prozentige Steigung je zusätzlichem Ladungsträger. Die Variation des Dipolmoments zwischen geladenen Exzitonen ( $X^{+-}$ ) im Grundzustand oder angeregten Zustand beträgt 2% im Falle eines angeregten Loches und 4% bei einem angeregten Elektron. Das Vorzeichen der zusätzlichen Ladung erzeugt eine Variation von 1% bis 2%. Zu beachten ist, dass die Hartree-Fock Iterationen bis zu einem Restfehler  $< 0,5\%$  durchgeführt wurden.

Der Grund für die unterschiedlichen relativen Dipolmomente  $\Delta\mu_i$  ist in den Wechselwirkungen zwischen den Ladungsträgern zu suchen. In Abbildung 4.12 sind diese für



**Abbildung 4.12:** Schematische Darstellung der Elektronen- und Loch-Orbitale in GaN/AlN-Quantenpunkten und ihrer Wechselwirkungen, dargestellt für Exziton (*links*) und Biexziton (*rechts*). Energie absenkende (anziehende) Wechselwirkungen sind durch blaue, während Energie erhöhende (abstoßende) durch rote Pfeile angedeutet sind.

das Exziton (*links*) sowie das Biexziton (*rechts*) in einem GaN/AlN Quantenpunkt skizziert. Zwischen negativer Elektronenladung und positiver Lochladung besteht eine starke Coulomb-Anziehung, die in Abbildung 4.12 blau dargestellt ist sowie bei entsprechender antiparalleler Spinkonfiguration eine deutlich schwächere, abstoßende Austauschwechselwirkung, hier rot dargestellt. Wird dem vorhandenen Elektron-Loch-Paar ein weiteres Paar hinzugefügt, kommen weitere Coulomb-Wechselwirkungen hinzu. So erfährt jedes der beiden Elektronen eine doppelt so starke Anziehung entgegen der Wachstumsrichtung (vgl. Abb. 4.12, *rechts*) durch das am Quantenpunktboden befindliche Loch-Paar. Selbiges in entgegengesetzter Richtung gilt natürlich auch für die Anziehung der Löcher durch die Elektronen in der Quantenpunktspitze. Diese, dem inhärenten Quantenpunktpolarisationsfeld entgegenwirkende Anziehung führt zu einer deutlichen Verringerung des Ladungsträgerabstands in Wachstumsrichtung, verglichen mit dem Ladungsträgerabstand im Exziton. Diese sogenannte Renormierung der Wellenfunktionen der Ladungsträger aufgrund ihrer gegenseitigen Wechselwirkung (speziell: das aufeinander Zubewegen) ist der Grund dafür, dass das relative biexzitonische Dipolmoment

$$\Delta\mu_{XX} := \mu_{XX} - \mu_X < \Delta\mu_X := \mu_X - 0 \quad (4.18)$$

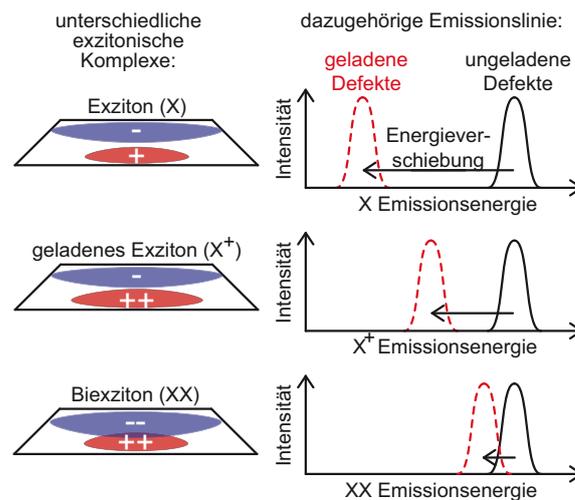
kleiner ist als das des Exzitons.

Anders ausgedrückt, würde das Hinzufügen eines zweiten Exzitons zum ersten ohne Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen den Ladungsträgern zu einer Ver-

dopplung des elektrischen Dipolmoments führen, da dann doppelt so viele Ladungsträger das Dipolmoment des Quantenpunkts erzeugen. Ein berechneter Wert von

$$\frac{\Delta\mu_{XX}}{\Delta\mu_X} = \frac{\mu_{XX} - \mu_X}{\mu_X} = \frac{\mu_{XX}}{\mu_X} - 1 < 1.0, \quad (4.19)$$

der kleiner als 1.0 ist, bedeutet demnach, dass ein zusätzliches Exziton nicht sein ganzes elektrisches Dipolmoment dem Quantenpunkt hinzufügt, sondern nach den in Abbildung 4.11 dargestellten Ergebnissen nur 87,6% davon. Die fehlenden 12,4% vom vollständigen exzitonischen Dipolmoment werden im Folgenden als Dipolreduktion bezeichnet. Dies trifft auch bei den anderen exzitonischen Komplexen zu; durch Hinzufügen zusätzlicher Ladungsträger verstärkt sich die dem inhärenten Polarisationsfeld entgegen gerichtete Wechselwirkung und führt zu einer Verringerung der relativen Dipolmomente.



**Abbildung 4.13:** Die intrinsischen Dipolmomente unterschiedlicher exzitonischer Komplexe desselben GaN/AlN Quantenpunkts variieren deutlich. Daher erlaubt die Amplitude von Emissionslinien-Verschiebungen, die durch die Kopplung des Dipolmoments an externe elektrische Felder verursacht werden, Rückschlüsse auf die Art des emittierenden exzitonischen Komplexes zu ziehen.

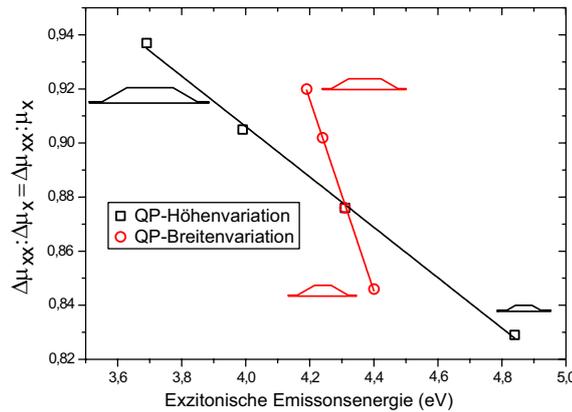
Abbildung 4.13 stellt die Verknüpfung zu den beobachteten linearen Abhängigkeiten zwischen den Emissionslinienzitterbewegungen aus Abschnitt 4.6 her. Nach Gleichung 4.11 entspricht die berechnete Absenkung von  $\Delta\mu_i$  um 5% pro zusätzlichem Ladungsträger einer 5-prozentigen Verringerung der Emissionsenergieverschiebung in einem externen Feld. Die Amplitude der Zitterbewegungen von Emissionslinien nimmt also (für

kleine Komplexe sogar proportional) mit der Anzahl an Ladungsträgern im Quantenpunkt ab, was schematisch in Abbildung 4.13 skizziert ist.

Neben dem Verständnis dieses Zusammenhangs zeigen die Simulationen allerdings ein Problem auf. Aus Abbildung 4.11 geht hervor, dass das Verhältnis der relativen Dipolmomente von Exziton und Biexziton von  $\Delta\mu_{XX}/\Delta\mu_X = 0,876$  nicht zu den Ergebnissen aus Abschnitt 4.6 passt, wonach der experimentell bestimmte Wert  $\Delta\mu_{XX}/\Delta\mu_X = 0,74 \pm 0,04$  beträgt. Das Verhältnis aus experimentell bestimmter und berechneter Dipolreduktion (s.o.) beträgt demnach

$$\frac{1 - 0,74}{1 - 0,876} \approx 2. \quad (4.20)$$

Dies bedeutet, dass die Modellrechnungen die Auswirkungen der Anziehungen von Elektronen und Löchern auf das elektrische Dipolmoment um den Faktor 2 unterschätzen! Nachfolgend werden die Ursachen dieser immensen Abweichung untersucht.



**Abbildung 4.14:** Berechnete elektrische Dipolmoment-Verhältnisse  $\Delta\mu_{XX} : \Delta\mu_X$  des Biexzitons und Exzitons für unterschiedliche Quantenpunktgeometrien, aufgetragen über der jeweiligen Exziton-Emissionsenergie. Schwarze Quadrate gehören zu einer Serie von Quantenpunkten mit sich von links nach rechts verringernder Höhe und Breite bei konstantem Aspektverhältnis von 0,2. Rote Kreise gehören einer Serie mit variierender Breite und Aspektverhältnis bei konstanter Quantenpunkthöhe von 1,2 nm an. Erstere (schwarze) Serie erzeugt eine Steigung von  $-0,09 \text{ eV}^{-1}$ , während die zweite (rote) Serie eine Steigung von  $-0,35 \text{ eV}^{-1}$  besitzt.

Abbildung 4.14 stellt den Einfluss struktureller Variationen, hier der Quantenpunkthöhe und -Breite auf das Dipolverhältnis von Exziton und Biexziton dar. Das Dipolmomentverhältnis ist gegen die berechnete exzitonische Emissionsenergie aufgetragen, um einen leichteren Vergleich zu experimentellen Daten zu ermöglichen. In beiden ge-

zeigten Serien von Abbildung 4.14, die jeweils von links nach rechts eine Verringerung des Quantenpunktvolumens darstellen, ist ein deutlicher Abfall des Biexziton-Exziton-Dipolmomentverhältnisses zu erkennen. Bezogen auf die exzitonische Emissionsenergie erzeugt dabei eine Verringerung des Quantenpunktdurchmessers bei konstanter Höhe von 1,2 nm einen stärkeren Abfall von  $-0,35$  pro  $eV$  (rote Serie), als eine Verringerung der Höhe und Breite bei konstant gehaltenem Quantenpunkt-Aspektverhältnis von 0,2 mit  $-0,09$  pro  $eV$  (schwarze Serie). Letztere hat dabei aber einen geringeren Einfluss auf die exzitonische Emissionsenergie und erzeugt daher in Abbildung 4.14 eine stärkere Steigung als erstere.

In beiden Serien verringert sich von links nach rechts der mittlere Abstand von Elektronen zu Löchern, sei es durch direkte Verringerung der Quantenpunkt-Höhe in der schwarzen Serie oder aufgrund der stärkeren lateralen Einengung mit stärkerer Ausdehnung parallel zur Wachstumsrichtung (vgl. Abschnitt 4.1) in der roten Serie. Dies führt dann zu einer Steigerung der Elektron-Loch-Wechselwirkung, mit den oben beschriebenen Auswirkungen bei Erhöhung der Ladungsträgeranzahl.

Eine Konsequenz der Ergebnisse von 4.14 ist eine auf den ersten Blick einfachere Identifizierbarkeit der unterschiedlichen exzitonischen Komplexe aufgrund ihrer Emissionslinien-Zitterbewegungen in kleinen Quantenpunkten, welche bei hohen Energien emittieren. Dieser Schluss ist so nicht vollständig, da die Verkleinerung der Quantenpunkte auch immer mit einer Verringerung ihres absoluten exzitonischen Dipolmoments einhergeht und somit zu kleineren Amplituden der Zitterbewegungen führt, die schwerer detektierbar sind.

Abbildung 4.14 ist außerdem entnehmbar, dass eine Variation der geometrischen Quantenpunkteigenschaften nicht ausreicht, um die weiter oben festgestellte Diskrepanz zwischen experimentellem und berechnetem Dipolmomentverhältnis ( $\Delta\mu_{xx}/\Delta\mu_x$ ) zu erklären. So ist ein theoretischer Spielraum zwischen 0,90 und 0,84 bei der gemessenen Emissionsenergie von 4,3 eV vertretbar, der das experimentelle Ergebnis von  $0,74 \pm 0,04$  weiterhin deutlich übersteigt. Theoretische Untersuchungen der internen Wechselwirkungen zwischen den im Quantenpunkt eingeschlossenen Ladungsträgern, denen sich das anschließende Kapitel 5 widmet, verdeutlichen, dass die Vernachlässigung der Elektron-Loch Korrelationswechselwirkung eine Erklärung bietet. Diese beschreibt eine über das Hartree-Fock-Orbitalmodell hinausgehende zueinander korrelierte Bewegung der Ladungsträger innerhalb ihrer Aufenthaltswahrscheinlichkeiten. Es stellt sich heraus, dass die

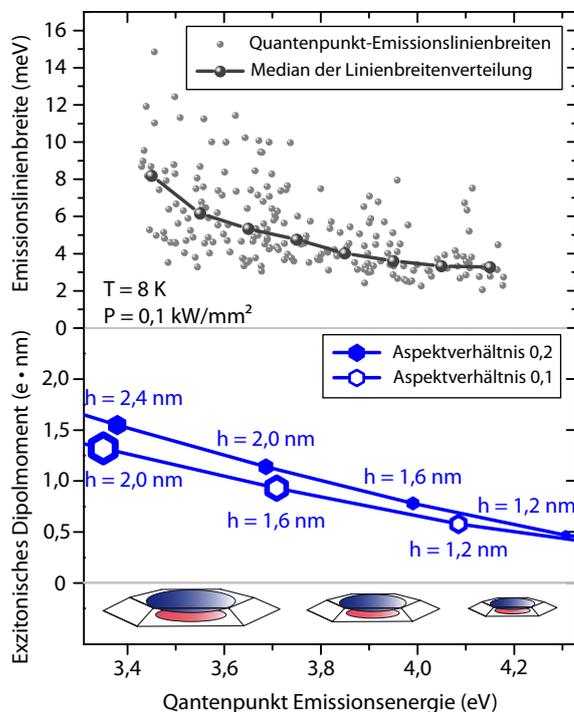
vollständige Berechnung der Korrelationsenergien des Exzitons vergleichbar große Werte wie die Renormierungsenergie der Hartree-Fock-Orbitale liefert. Mit anderen Worten: zu der durch Hartree-Fock beschriebenen mittleren Anziehung zwischen Elektronen und Löchern kommt ein vergleichbar großer Anteil Korrelationsenergie zwischen Elektronen und Löchern hinzu, die beide zusammen genommen eine doppelt so große Dipolreduktion aufgrund der Elektron-Loch-Anziehung hervorrufen und damit das experimentelle Ergebnis sehr gut beschreiben.

Nicht nur die Amplituden der zeitlich auflösbaren Fluktuationen von Emissionslinienpositionen lassen Rückschlüsse auf die elektrischen Dipolmomente der emittierenden Teilchenkomplexe zu. Schnellere Fluktuationen erzeugen eine künstliche Halbwertsbreitenvergrößerung in Form einer Gauß'schen Verteilung im zeitlich integrierten Quantenpunkt-Spektrum. Da auch diese durch die in diesem Kapitel beschriebene Kopplung an das inhärente Dipolmoment hervorgerufen wird, erlauben auch die Halbwertsbreiten der Emissionslinien eine Identifikation unterschiedlicher elektrischer Dipolmomente von Teilchenkomplexen in Quantenpunkten. Abbildung 4.15, oben zeigt eine statistische Verteilung der Halbwertsbreiten von Emissionslinien einzelner Quantenpunkte, die sich aufgrund geringer Anregungsleistungen nur aus der Lumineszenz kleiner exzitonischer Komplexe zusammensetzt. Der Median der Verteilung weist den deutlichen Trend einer Halbwertsbreitenverringerng hin zu größeren Quantenpunkt-Emissionsenergien auf. Er entspricht den Trends, die für berechnete elektrische Dipolmomente des Exzitons für Quantenpunktstruktur-Größenserien mit jeweils konstanten Aspektverhältnissen von  $av = 0,2$  und  $av = 0,1$  in Abbildung 4.15, unten aufgetragen sind.

Unter der Annahme, dass aufgrund der geringen verwendeten Anregungsleistung bei dem automatisierten Messverfahren nur Halbwertsbreiten von Exzitonen aufgezeichnet wurden, kann mithilfe der numerisch berechneten elektrischen Dipolmomente des Exzitons auf die Stärke der Feldstärke-Fluktuationen geschlossen werden, die nötig ist, um die mediane Halbwertslinienbreite  $\bar{\varepsilon}$  hervorzurufen. Die Standardabweichung  $\sigma$  hängt folgendermaßen mit der Halbwertsbreite  $\varepsilon$  einer Gaußverteilung zusammen:

$$\varepsilon = 2\sigma\sqrt{2\ln(2)} \quad (4.21)$$

Damit ergibt sich mit Gleichung 4.5 für die Feldstärke, die die gemessene Linienbreite



**Abbildung 4.15:** oben: Halbwertsbreitenverteilung exzitonischer Emissionslinien einzelner Quantenpunkte aus einer Messkampagne mit mehr als 200 Einzelspektren, vermessen mithilfe eines automatisierten Mikrophotolumineszenz-Aufbaus von Herrn Christian Kinkel<sup>2</sup>. Mit steigender Emissionsenergie zeigt sich eine Verringerung des Medianwertes der Verteilung. Derselbe Trend zeigt sich in Berechnungen des exzitonischen Dipolmoments für Quantenpunkt-Größenserien mit Aspektverhältnissen von 0,2 und 0,1 (unten).

hervorrufen kann:

$$\bar{F}_{z,ext} = \frac{\bar{\epsilon}\mu}{2\sqrt{2\ln(2)}} \quad (4.22)$$

Bezogen auf die Quantenpunktserien mit einem Aspektverhältnis von  $av = 0,1$  bzw.  $av = 0,2$  ergeben sich damit mittlere Feldstärken von  $\bar{F}_{z,ext}^{av=0,1} = 2,36 \text{ MVm}^{-1}$  bzw.  $\bar{F}_{z,ext}^{av=0,2} = 2,00 \text{ MVm}^{-1}$ , die in z-Richtung auf die in den Quantenpunkten befindlichen Exzitonen einwirken. Als einfachstes Szenario könnte eine derartige Feldstärke von einer Elementarladung im Abstand von  $7,9 \text{ nm}$  bis  $8,6 \text{ nm}$  ober- oder unterhalb eines Quantenpunkts hervorgerufen werden. Dabei muss beachtet werden, dass sich diese Abstands-Abschätzung auf das Zentrum des Dipols, das heißt des Quantenpunkts, bezieht und von diesen Werten noch etwa  $0,5 \text{ nm}$  bis  $1,0 \text{ nm}$ , je nach betrachteter Quantenpunkthöhe abgezogen werden müssen.

#### 4.7 Simulation der Dipolmomentverhältnisse unterschiedlicher exzitonischer Komplexe in GaN/AlN Quantenpunkten mit Wurtzit-Kristallgitterstruktur 81

---

Dass die vorhergehende Abstandsabschätzung nicht unbegründet ist, wird deutlich, wenn die Wachstumsbedingungen der untersuchten Probe betrachtet werden: Nach dem Wachstum der GaN Quantenpunktschicht wird diese mit einer 5 nm bis 10 nm dicken AlN Deckschicht überzogen, die bei relativ niedriger Temperatur von 975 °C wächst, um die Form der GaN Quantenpunkte zu konservieren. In einer solchen Niedrigtemperatur-AlN-Schicht ist mit dem Auftreten einer größeren Anzahl von Kristallgitter-Fehlern zu rechnen, die ein verstärktes Auftreten von Ladungsträgern im abgeschätzten Abstand oberhalb der Quantenpunktschicht verursachen können. Diese Übereinstimmung ist ein weiterer Beleg für die Gültigkeit der Betrachtungen dieses Kapitels über die Kopplung externer Felder an die inhärenten Dipolmomente exzitonischer Komplexe in Nitrid-Quantenpunkten.

Wird hingegen nur die Linienbreitenverteilung bei einer Emissionsenergie in Abbildung 4.15, oben betrachtet, fällt auf, dass diese mit einem Faktor von  $\approx 3$  deutlich größer ist, als sie von einer Dipolmomentänderung beim Übergang vom Aspektverhältnis  $av = 0,1$  zu  $av = 0,2$  (siehe Abbildung 4.15, unten) hervorgerufen werden könnte. Auch eine Beteiligung höherer exzitonischer Komplexe, könnte nicht diese große Linienbreiten-Variation hervorrufen; ihre Ursache ist die Variation von der Anzahl der externen Ladungsfluktuationen und ihres individuellen Abstands vom beobachteten Quantenpunkt zum Zeitpunkt der Messung. Diese variiert unter anderem mit der Anregungsmethode und -leistung, aber die vorgestellten Ergebnisse lassen auch annehmen, dass die Qualität des AlN-Materials und seine Defektdichte in der Probe räumlich variiert und damit einen Einfluss auf die räumliche Linienbreitenverteilung haben. Abschließend sei daher auf die Dissertation von Herrn Christian Kindel<sup>75</sup> verwiesen, die sich mit der Statistik hinter der Form der Linienbreitenverteilung bei konstanter Emissionsenergie beschäftigt und versucht Rückschlüsse auf die Defektdichte in der Probe zu ziehen.



# **5 Bindungsenergien in Nitrid-Quantenpunkten - Wechselwirkung eingefangener Ladungsträger untereinander**

Während sich Kapitel 4 vornehmlich den Wechselwirkungen von in Nitrid-Quantenpunkten eingefangenen Ladungsträgern mit externen Ladungen im umgebenden Matrixmaterial widmet, behandelt dieses Kapitel die Wechselwirkungen der eingefangenen Ladungsträger untereinander. Um das grundlegende Verständnis für die Wirkungen der Teilchen-Interaktionen zu steigern, wird ausgehend von deren einfachsten Näherungen schrittweise die Komplexität bis hin zur exakten Lösung des Mehrteilchensystems gesteigert. Wie sich im Verlauf dieses Kapitels zeigt, leisten die Teilchen-Interaktionen nicht nur ihren offensichtlichen Beitrag zu Emissions- und Absorptionsenergien eingefangener Teilchenkomplexe, sondern sind ebenso verantwortlich für die Polarisation emittierter oder absorbierter Photonen. Daher ist ein Verständnis der internen Wechselwirkungen von Elektronen und Löchern im Quantenpunkt essentiell für die quantenpunkt-basierte Konstruktion von Photonenemittern mit spezifischen Eigenschaften, wie bspw. einer verschränkten Zweiphotonen-Emission oder einer Quanten-Bit-Speicherung und -Manipulation.

## **5.1 Das Exziton**

Das am einfachsten optisch anzuregende Mehrteilchensystem in Quantenpunkten ist das des Exzitons, bestehend aus einem Elektron und einem Loch. Dieses System wurde be-

reits in Abschnitt 4.2 benannt, als der Einfluss externer Ladungen auf Elektronen und Löcher in Nitrid-Quantenpunkten untersucht wurde. Es kann direkt durch Absorption eines Photons im Quantenpunkt erzeugt werden oder aus dem Matrixmaterial durch das Quantenpunktpotential eingefangen werden. Wobei bisher nicht geklärt ist, ob Exzitonen bevorzugt als gemeinsames Quasipartikel oder als Einzelladungen aus dem Matrixmaterial in den Quantenpunkt gelangen.

Die Bindung von Elektron und Loch entsteht aufgrund der Coulomb-Anziehung ihrer unterschiedlichen Elementarladungen. Der halbzahlige Spin des fermionischen Elektrons und Lochs führt bei bestimmten Konfigurationen zu einer zusätzlichen abstoßenden (d.h. Energie erhöhenden) Austauschwechselwirkung<sup>56</sup>. Die Summe aus Coulomb-Anziehung und Spin-Abstoßung definiert die Bindungsenergie des Exzitons und bestimmt zusammen mit den durch das Quantenpunktpotential vorgegebenen Einteilchenenergien von Elektron und Loch die Gesamtenergie dieses Zweiteilchenkomplexes, die im Falle des Exzitons seiner Emissionsenergie äquivalent ist.

Dem Verständnis zuträglich ist zunächst die Beschreibung in einer sogenannten *mean field*-Näherung, hier der Hartree-Fock Approximation. Anschaulich wird dabei die Coulomb-Anziehung und Spin-Abstoßung der einen Ladungsträgerdichte durch die Dichteverteilung des jeweils anderen Ladungsträgers berechnet. Es handelt sich um ein iteratives Verfahren, bei dem sich schrittweise die Wellenfunktionen in ihrer Geometrie der Wirkung des anderen Ladungsträgers anpassen können, welches als Renormierung<sup>29</sup> bezeichnet wird. Das Endergebnis ist erreicht, wenn sich die Wechselwirkungsenergien der Teilchen nicht mehr von einem Iterationsschritt zum folgenden ändern.

Der Exzitonen-Grundzustand besitzt vier mögliche Spinkonfigurationen ( $|\uparrow\uparrow\rangle$ ,  $|\uparrow\downarrow\rangle$ ,  $|\downarrow\uparrow\rangle$  und  $|\downarrow\downarrow\rangle$ ), je zwei für das Elektron ( $\uparrow$  bzw.  $\downarrow$ ) sowie das Loch ( $\uparrow$  bzw.  $\downarrow$ ). Wird jede dieser Konfigurationen nach der Hartree-Fock'schen Methode berechnet, finden sich zwei Paare jeweils entarteter Zustände:  $|\uparrow\uparrow\rangle$  und  $|\downarrow\downarrow\rangle$  liegen energetisch unterhalb von  $|\uparrow\downarrow\rangle$  und  $|\downarrow\uparrow\rangle$ . Für den energetischen Unterschied dieser beiden Paare ist die abstoßende Austauschwechselwirkung, die zwischen Elektron und Loch mit antiparallelen Spins besteht, verantwortlich. Um Verwirrungen vorzubeugen sei erwähnt, dass ein Loch mit Spin  $\uparrow$  ein an dieser Stelle des Halbleiters fehlendes Elektron mit  $\downarrow$  repräsentiert, die Austauschwechselwirkung zwischen diesen beiden außerhalb des Loch-Bildes also einer Spinwechselwirkung von Elektronen mit parallelen Spins  $\downarrow$  entspricht.

Unter Vernachlässigung der in Nitrid-Materialien vorhandenen Leitungsband- und

Valenzbänder-Mischungen kann bereits in dieser einfachen Hartree-Fock-Näherung eine wichtige Eigenschaft des Exzitons abgeleitet werden:

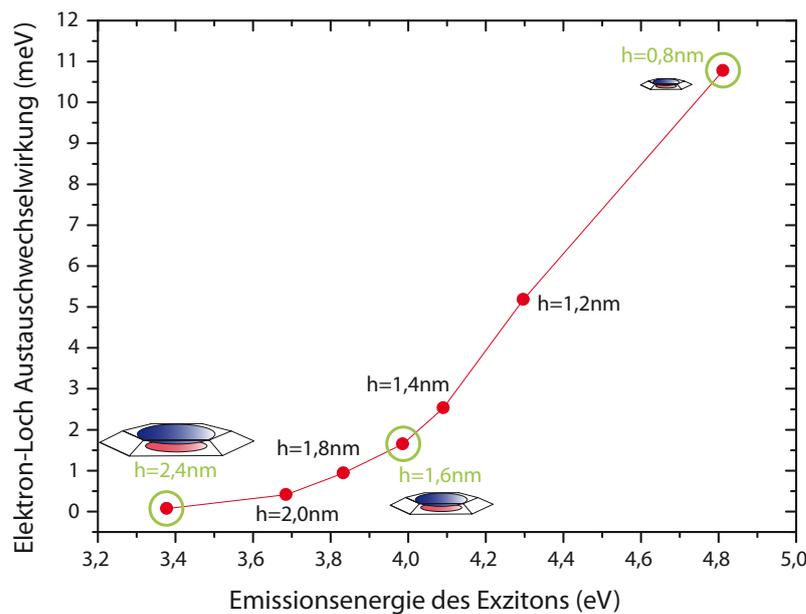
$$\uparrow + \uparrow = +\frac{1}{2} + \frac{3}{2} = +2 \quad (5.1)$$

$$\downarrow + \downarrow = -\frac{1}{2} - \frac{3}{2} = -2 \quad (5.2)$$

$$\downarrow + \uparrow = -\frac{1}{2} + \frac{3}{2} = +1 \quad (5.3)$$

$$\uparrow + \downarrow = +\frac{1}{2} - \frac{3}{2} = -1 \quad (5.4)$$

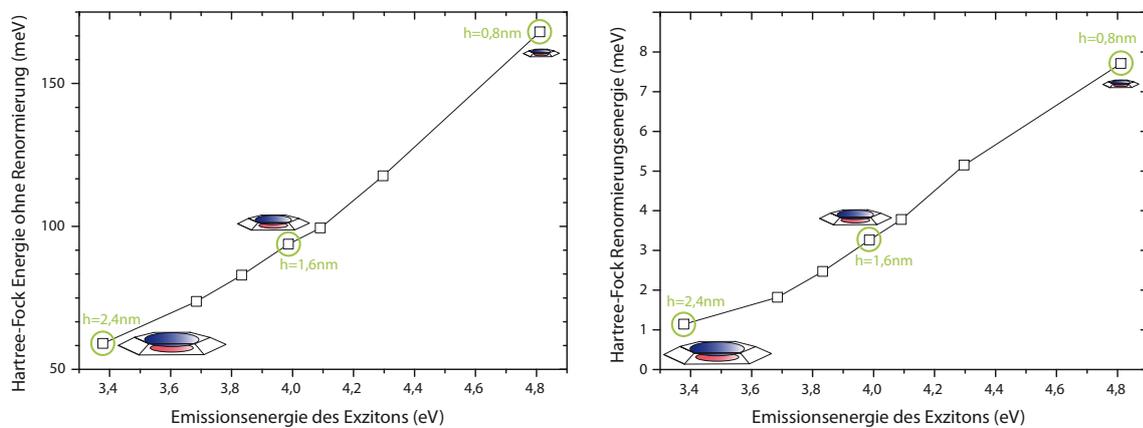
Nur die beiden energetisch höher gelegenen Zustände  $|\uparrow\downarrow\rangle$  und  $|\downarrow\uparrow\rangle$  können unter Aussendung eines einzelnen Photons mit möglichen Drehimpulsen von  $\pm 1$  zerfallen. Die energetisch niedrigeren Zustände werden daher in der englischsprachigen Literatur als *dark*-Zustände und die höheren als *bright*-Zustände bezeichnet.



**Abbildung 5.1:** Der energetische Abstand von *dark*- zu *bright*-Zuständen des Exzitons entspricht der Austauschwechselwirkung zwischen Elektron und Loch im GaN/AlN Quantenpunkt. **Grüne Kreise** markieren Resultate zu den kleineren drei Quantenpunktstrukturen aus Abb. 4.1.

Der energetische Unterschied zwischen *dark*- und *bright*-Zuständen spiegelt die Stärke der Austauschwechselwirkung zwischen Elektron und Loch wieder, die in Abb. 5.1 über der vorhergesagten Emissionsenergie von berechneten Quantenpunktstrukturen auf-

getragen ist. Die in Abb. 5.1 grün umringelten Datenpunkte entsprechen den Quantenpunktstrukturen, deren Verteilung von Elektron- und Loch-Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten in Abb. 4.1 (dort die kleineren drei Quantenpunkte) gezeigt sind. Somit wird klar, dass der starke Zuwachs der *dark-bright*-Zustandsaufspaltung, bzw. Elektron-Loch-Austauschwechselwirkung auf der Verringerung der räumlichen Separation der beiden Ladungsträger in kleineren Quantenpunkten (mit großer exzitonischer Emissionsenergie) beruht.



**Abbildung 5.2:** Links ist die energetische Summe von Coulomb- und Austauschwechselwirkungsenergie zwischen Elektron und Loch des Exzitons aufgetragen, die der Hartree-Fock Energie der Einteilchenzustände entspricht bevor Iterationen zur Energieminderung durchgeführt werden. Rechts ist die Renormierungsenergie der Wellenfunktionen aufgrund der Hartree-Fock-Iterationsschritte für die energetisch tiefsten *dark*-Zustände des Exzitons aufgetragen. Sie entspricht der Energieverringerung des Exzitons durch Annäherung und Verformung der Elektron- und Loch-Wellenfunktion aufgrund ihrer gegenseitigen Coulomb-Anziehung. Die Summe beider Graphen ergibt die Gesamtbindungsenergie des Exzitons in der Hartree-Fock-Approximation, wobei der Austauschanteil für die *bright*-Zustände aus Abb. 5.1 hiervon wieder abzuziehen ist, ist man an der Bindungsenergie der *bright*-Zustände des Exzitons interessiert.

Um ein Gefühl für die Stärke der Wellenfunktionsrenormierung aufgrund der Elektron-Loch-Anziehung zu erhalten, ist in Abb. 5.2 links die energetische Stärke der Anziehung der Einteilchenzustandsdichten, also ohne berücksichtigte Renormierung, dargestellt. Rechts daneben ist dann die durch die Hartree-Fock-Iterationen berechnete Renormierungsenergie über der Emissionsenergie aufgetragen. In größeren Quantenpunkten (mit starker Elektron-Loch-Separation) ist das Verhältnis von Renormierungsenergie zur Einteilchen-Anziehung mit rund 2 % relativ schwach ausgeprägt und steigt für kleinere

Quantenpunkte auf rund 5 % an. Hervorzuheben ist, dass sich diese recht geringen Renormierungsenergien im Fall zusätzlicher Ladungsträger drastisch erhöhen, wie es in den folgenden Kapiteln gezeigt wird.

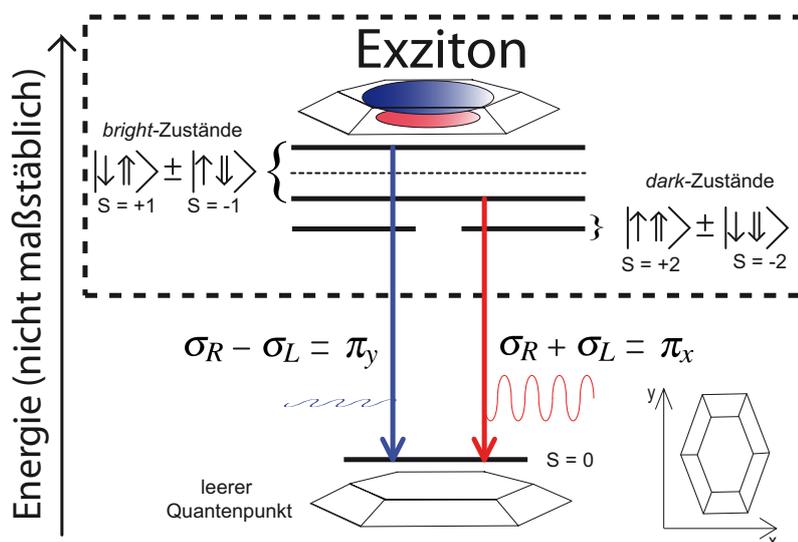
Obwohl die Hartree-Fock'sche Vorgehensweise anschauliche Ergebnisse in Form von Orbitalen liefert, sind die sich ergebenden Zweiteilchenwellenfunktionen im allgemeinen nicht die echten Eigenzustände des Coulomb-Operators, aus dem sowohl Coulomb- als auch Austauschwechselwirkungsanteil der Teilchen hervorgehen ( $\hat{C} = \hat{V}_{Coul.} + \hat{V}_{Aust.}$ ). Bei einer Entwicklung des Coulomb-Operators in die Basis der vier Hartree-Fock'schen Exziton-Zustände ( $|\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle$ ) können sich von Null verschiedene Nebendiagonalelemente des Austauschwechselwirkungsanteils ergeben.

$$\hat{C} := \begin{pmatrix} \langle \uparrow\downarrow | \hat{V}_{Coul.} + \hat{V}_{Aust.} | \uparrow\downarrow \rangle & \langle \uparrow\downarrow | \hat{V}_{Aust.} | \downarrow\uparrow \rangle & 0 & 0 \\ \langle \downarrow\uparrow | \hat{V}_{Aust.} | \uparrow\downarrow \rangle & \langle \downarrow\uparrow | \hat{V}_{Coul.} + \hat{V}_{Aust.} | \downarrow\uparrow \rangle & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \langle \uparrow\uparrow | \hat{V}_{Coul.} | \uparrow\uparrow \rangle & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \langle \downarrow\downarrow | \hat{V}_{Coul.} | \downarrow\downarrow \rangle \end{pmatrix} \quad (5.5)$$

Diese treten im Fall einer gestörten Rotationssymmetrie ( $< C_{3v}$ ) der Wellenfunktionen in der Wachstumsebene auf, wie sie beispielsweise durch eine Elongation der Quantenpunktstruktur oder eine uni-axiale Verspannung des Materials in der Wachstumsebene entstehen kann<sup>6;76</sup>. In diesem Fall stellen die Hartree-Fock-Energien die sich auf der Hauptdiagonalen von Gleichung 5.5 befinden, nicht mehr die Eigenzustände des Exzitons dar und die Wechselwirkungsmatrix muss diagonalisiert werden. Die neuen *bright*-Eigenzustände sind dann eine Linearkombination der vormaligen Hartree-Fock-Basiszustände  $(1/\sqrt{2})(|\uparrow\downarrow\rangle \pm |\downarrow\uparrow\rangle)$ , mit energetisch aufgespaltenen Eigenwerten - auch Feinstrukturaufspaltung des Exzitons genannt.

Die Polarisations-Eigenschaft des durch *bright*-Zustände abgestrahlten Lichts lässt sich gut mit dem Jones-Formalismus erfassen. Rechtshändig zirkular polarisierte Photonen  $|\sigma_R\rangle$ , mit Drehimpuls-Quantenzahl  $l = -1$  entstehen beim Zerfall des Exzitonenzustands  $|\uparrow\downarrow\rangle$  mit Gesamtspin  $s = -1$  (siehe Gleichung 5.4):

$$|\sigma_R\rangle \propto \begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \langle \sigma_R | \hat{L}_z | \sigma_R \rangle = -\hbar. \quad (5.6)$$



**Abbildung 5.3:** Der Exzitonengrundzustand mit seinen vier möglichen Spinkonfigurationen von Elektron und Loch spaltet sich aufgrund der Spin-Wechselwirkung unter lateraler Quantenpunkt-Elongation (hier in  $y$ -Richtung) in zwei entartete *dark*-Zustände und zwei separierte *bright*-Zustände. Letztere können unter Aussendung linear polarisierter ( $\pi_{x/y}$ ) Photonen zerfallen. Der Grad an lateraler Asymmetrie der Elektronen- und Lochwellenfunktion, hier aufgrund der Quantenpunktelongation, bestimmt die Stärke der energetischen Aufspaltung der *bright*-Zustände.

Linkshändige  $|\sigma_L\rangle$ , mit Drehimpuls-Quantenzahl  $l = +1$ , dagegen entstehen beim Zerfall des Exzitonenzustands  $|\downarrow\uparrow\rangle$  mit Gesamtspin  $s = +1$  (siehe Gleichung. 5.3):

$$|\sigma_L\rangle \propto \begin{pmatrix} 1 \\ i \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \langle \sigma_L | \hat{L}_z | \sigma_L \rangle = \hbar. \quad (5.7)$$

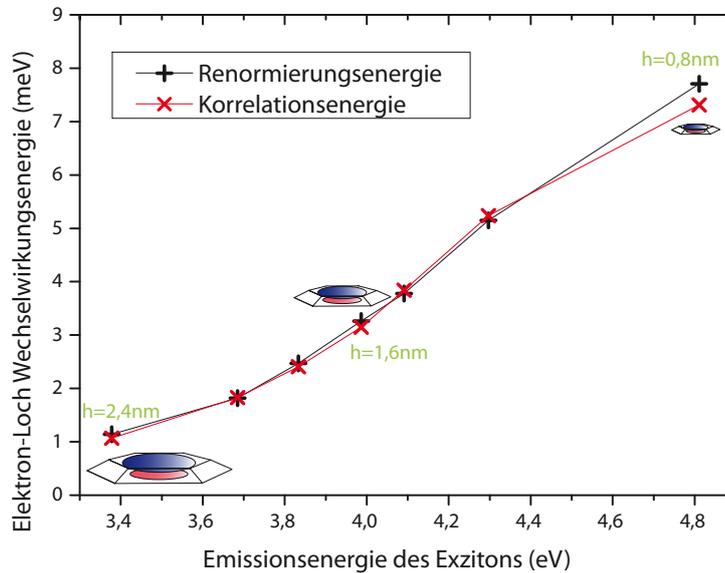
Die energetisch aufgespaltenen *bright*-Zustände bei einer Wellenfunktionsanisotropie in der Wachstumsebene des Quantenpunkts erzeugen somit beim Zerfall Photonen, die parallel und senkrecht zur Elongationsrichtung der Wellenfunktionen linear polarisiert sind. Abbildung 5.3 illustriert die Zerfallswege eines Exzitons in einem in  $y$ -Richtung elongierten Quantenpunkt. Aufgrund der Quantenpunktelongation ist die Symmetrie der in ihm vorhandenen Wellenfunktionen gebrochen. Die energetisch über den *dark*-Zuständen stehenden *bright*-Zustände spalten auf, wobei der energetisch höchste Zustand unter Aussendung von Photonen mit linearer Polarisation parallel zur längeren Quantenpunktach-

se (Abb.:5.3, blau) zerfällt. Der energetisch niedrigere *bright*-Zustand erzeugt Photonen mit dazu senkrecht stehender Polarisation (Abb.:5.3, rot). Der Grad an *bright*-Zustandsaufspaltung richtet sich nach der Stärke der Anisotropie der Wellenfunktionen, während die vollständig lineare Photonen-Polarisation bereits bei minimaler Anisotropie auftritt, aber unter Umständen experimentell schwer auflösbar ist, da sich dann noch beide *bright*-Zustandsemissionen überlagern. Zusätzlich besitzt derjenige Zustand mit Polarisation parallel zur Wellenfunktionselongation (also der energetisch höhere *bright*-Zustand) auch die höchste Oszillatorstärke, bzw. kürzeste Lebensdauer. Dabei wächst der Lebensdauerunterschied mit der Aufspaltung.

Obwohl die Hartree-Fock-Approximation mit anschließender Diagonalisierung der Elektron-Loch-Wechselwirkungsmatrix (Gleichung. 5.5) bereits eine sehr gute Vorstellung von der Physik des Quantenpunkt-Exzitons vermittelt, ist sie nicht ausreichend, da in ihr die Ladungsträgerdynamik nicht berücksichtigt wird. Die sogenannte Korrelation der Ladungsträger umschreibt die momentane Positionsanpassung eines Ladungsträgers an die aktuelle Position anderer Ladungsträger. Sollte sich beispielsweise das Loch zu einem Zeitpunkt eher am Rand des Quantenpunkts befinden, wird auch das Elektron mit erhöhter Wahrscheinlichkeit dort anzutreffen sein. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Ladungsträger sind also dynamisch aneinander gekoppelt. Dieser Aspekt ist in der Hartree-Fock-Approximation, die lediglich die Wechselwirkungsenergie der mittleren Ladungsträgerdichten betrachtet, vernachlässigt.

Zur Berechnung der Korrelation wird die Wechselwirkungsmatrix (Gleichung 5.5) für eine große Anzahl an Basiszuständen berechnet und anschließend diagonalisiert. Für dieses Verfahren ist es nicht zwingend notwendig Hartree-Fock-Zustände zu verwenden. Ebenso kann eine sehr große Anzahl anderer orthonormalen Zustände verwendet werden, die in ihrer Gesamtheit den Hilbertraum aufspannen, z. B. Einteilchenzustände des Quantenpunkt-Hamiltonoperators. Jedoch muss bei solchen Zuständen die Anzahl an Basiszuständen stark erhöht werden, um auch die in Hartree-Fock-Zuständen bereits enthaltenen Renormierungseffekte vollständig zu erfassen. Hartree-Fock-Zustände repräsentieren daher die beste Basis für eine Konfigurationswechselwirkungsrechnung und erlauben dabei gleichzeitig die getrennte Erfassung von Renormierungs- und Korrelationseffekten.

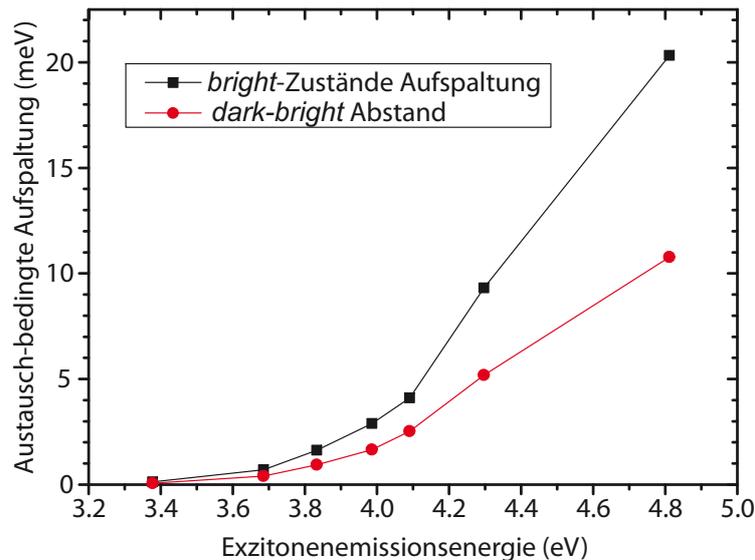
Abbildung 5.4 stellt die Stärke der Korrelationseffekte zwischen Elektron und Loch im Quantenpunkt dar (rot). Dabei wurde für eine vollständige Erfassung der Korrelationsenergie eine Konfigurationswechselwirkungs-Basisgröße von 10 Elektronen- und 20



**Abbildung 5.4:** Die Renormierungs- (schwarz) und Korrelationsenergie (rot) von Elektron und Loch sind über der Gesamtenergie der Photonen emittierenden *bright*-Zustände des Exzitons aufgetragen. Während die Renormierungsenergie der Energieverringerung des Exzitons durch Annäherung und Verformung der Elektron- und Loch-Orbitale aufgrund ihrer gegenseitigen Coulomb-Anziehung entspricht, spiegelt die Korrelationsenergie die Energieverringerung durch eine korrelierte Bewegung der Ladungsträger innerhalb des Quantenpunkts wieder.

Loch-Zuständen verwendet. Es stellt sich heraus, dass die Korrelationsenergie zwischen Elektron und Loch im GaN/AlN Quantenpunkt bis auf 10% mit der Renormierungsenergie (aus Abbildung 5.2) von Elektron und Loch übereinstimmt. Demnach ist die Korrelationsenergie zwischen Elektron und Loch in GaN/AlN Quantenpunkten der Renormierungsenergie ebenbürtig, was bemerkenswert ist, da gewöhnlich eine kleinere Korrelationsenergie als die Renormierungsenergie angenommen wird. Diese Übereinstimmung scheint der Ladungsseparation geschuldet, da sowohl Renormierung als auch Korrelation entgegen der inhärenten Felder des Quantenpunkts wirken. So ist diese relativ starke Korrelationsenergie zwischen Elektron und Loch nicht einer gemeinsamen Seitwärtsbewegung der Ladungsträger, sondern einer erhöhten Wahrscheinlichkeit für eine in Wachstumsrichtung dichter beieinander liegende, korrelierte Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ladungen geschuldet. Dieser Aspekt muss auch bei den Betrachtungen in Abschnitt 4.6 berücksichtigt werden. Eine Verdopplung der dort berechneten Renormierung aufgrund

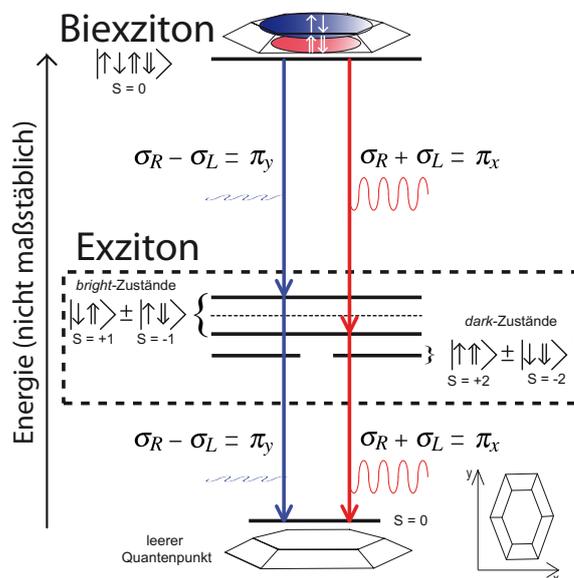
der Elektron-Loch-Anziehung führt zu einer perfekten Übereinstimmung der theoretischen Vorhersagen mit den experimentellen Ergebnissen für die elektrischen Dipolmomente aller exzitonischen Komplexe.



**Abbildung 5.5:** Vergleich zwischen austauschwechselwirkungsbedingter *dark-bright*-Aufspaltung (rote Punkte) und zusätzlich wellenfunktionssymmetrieabhängiger Feinstruktur-Aufspaltung der *bright* Zustände (schwarze Quadrate) des Exzitons. Letztere wurde für eine angenommene Elongation der Quantenpunktstruktur (und damit der Wellenfunktionen) von 20 % berechnet. Beide Aufspaltungen nehmen mit steigender Exzitonenergie (entspricht verringerter Quantenpunktgröße) aufgrund der steigenden Austauschwechselwirkung zu.

Die Wechselwirkungen von Elektron und Loch können somit vollständig beschrieben werden. Als Beispiel wird in Abbildung 5.5 für eine Quantenpunktserie mit zwanzigprozentiger lateraler Elongation in  $y$ -Richtung, die Feinstrukturaufspaltung der *bright*-Zustände (schwarz) im direkten Vergleich zur *dark-bright*-Aufspaltung (rot) aus Abbildung 5.1 gezeigt. Es ergibt sich ein deutlicher Anstieg der austauschwechselwirkungsbedingten Feinstrukturaufspaltung bei Verringerung der Quantenpunktgröße (von links nach rechts) von  $\approx 0,1 \text{ meV}$  unterhalb  $3,4 \text{ eV}$  Emissionsenergie bis zu  $\approx 20 \text{ meV}$  oberhalb einer Emissionsenergie von  $4,8 \text{ eV}$ . Die anisotropieabhängige Feinstrukturaufspaltung hat bei  $\approx 20\%$ iger Quantenpunkt-Elongation bereits ihr Maximum des zweifachen der *dark-bright*-Aufspaltung erreicht<sup>6</sup>.

## 5.2 Das Biexziton



**Abbildung 5.6:** Zerfallskaskade des Biexzitonengrundzustands. Unter Aussendung linear polarisierter ( $\pi_x/y$ ) Photonen zerfällt ein Biexziton mit voll besetztem Elektron- und Loch-Orbital in einen der beiden *bright*-Zustände des Exzitons. Die Aufspaltung der Biexzitonemissionslinien bei Quantenpunkt-Elongation entspricht daher der Feinstrukturaufspaltung der exzitonischen *bright*-Zustände, allerdings mit energetisch vertauschter Anordnung der Polarisation.

Durch Zugabe eines zweiten Elektron-Loch-Paares wird die Wechselwirkungsenergie gleichnamiger Ladungsträger im Quantenpunkt experimentell zugänglich, da sich (ausgehend von einem Biexzitonenzustand voll besetzter Grundzustands-Orbitale) die in Abbildung 5.6 skizzierten Zerfallsmöglichkeiten ergeben. Rekombiniert eines der beiden Elektron-Loch-Paare des Biexzitons, wird ein Photon erzeugt, dessen Energie der Differenz zwischen Biexzitonenzustand-Energie und der Energie des übrig bleibenden Exzitonenzustands entspricht:

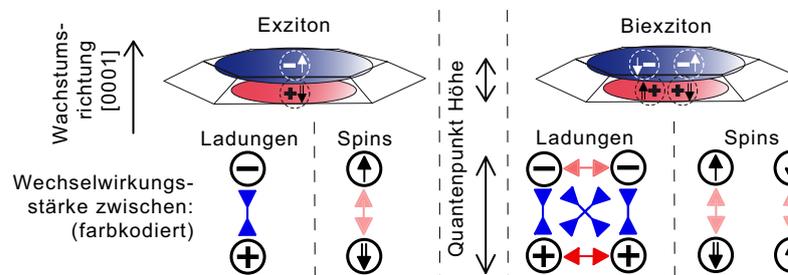
$$h\nu_{XX} = E_{XX} - E_X, \quad (5.8)$$

welcher aufgrund seiner Spinkonfiguration wieder ein *bright*-Zustand wäre. Im Fall aufgespaltener *bright*-Zustände des Exzitons zeigte ein derartiges Biexziton ein linear polarisiertes Liniendublett, ähnlich dem des Exzitons, aber mit energetisch vertauschten Polarisationsrichtungen. Die Differenz der Emissionsenergien von Exziton und Biexziton gibt deshalb Aufschluss über die Änderung der Wechselwirkungsenergie des Biexzitons,

verglichen mit der eines Exzitons. Diese wird Biexziton-Bindungsenergie genannt:

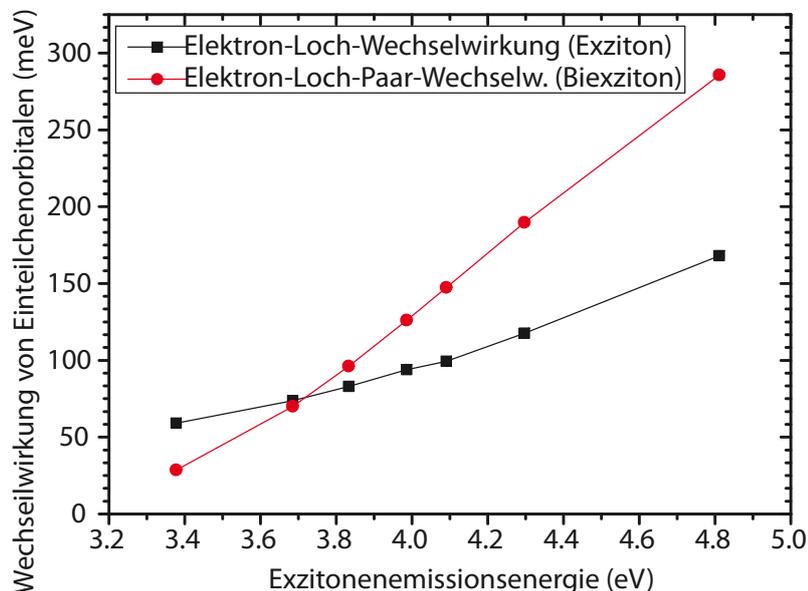
$$E_{Bind.} := h \cdot (\nu_X - \nu_{XX}) = 2E_X - E_{XX} . \quad (5.9)$$

Sollte bei der in Abbildung 5.6 skizzierten Zerfallskaskade die Biexziton-Bindungsenergie  $E_{Bind.} = 0$  sein, wäre sie unabhängig von der Feinstrukturaufspaltung des Exzitons zur Erzeugung polarisationsverschränkter Photonenpaare geeignet. Hierzu wäre eine Verzögerung des durch das Biexziton früher emittierten Photons notwendig, um diese Möglichkeit der Identifikation des Zerfallsweges unzugänglich zu machen.



**Abbildung 5.7:** Schematische Darstellung der Elektronen- und Loch-Orbitale in GaN/AlN-Quantenpunkten und ihrer Wechselwirkungen, dargestellt für Exziton (*links*) und Biexziton (*rechts*). Energie absenkende (anziehende) Wechselwirkungen sind durch blaue, während Energie erhöhende (abstoßende) durch rote Pfeile angedeutet sind.

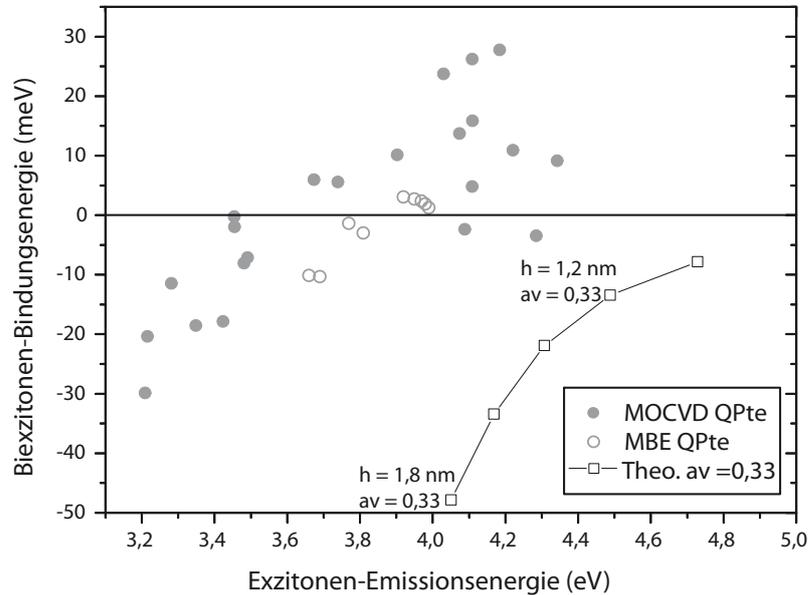
Abbildung 5.7 skizziert die vorhandenen Wechselwirkungen für das Exziton und Biexziton. Die Separation der Ladungsträger im Quantenpunkt führt zu einer verringerten Coulomb-Anziehung zwischen Elektronen- und Löchern (Abb. 5.7 blau), verglichen mit der Abstoßung der gleichnamigen Ladungsträger (Abb. 5.7 rot) im Falle des Biexzitons. Zusätzlich wirkt zwischen je einem Elektron und Loch die abstoßende Austauschwechselwirkung, die im Falle des Exzitons zur Energieerhöhung der *bright*-Zustände führt. Von diesen Überlegungen ausgehend, sollte die Biexziton-Bindungsenergie stets negativ sein ( $E_{Bind.} < 0$ ), die Exziton-Lumineszenz also unterhalb der des Biexzitons liegen. Die in Abbildung 5.8 aufgetragenen Ergebnisse für die über Einteilchenorbitale gemittelten Coulomb- und Austauschwechselwirkungen bei einfacher (Exziton) und doppelter (Biexziton) Orbitalbesetzung bestätigt dies. So wäre, von dieser einfachsten Abschätzung der Wechselwirkungsenergien ausgehend, das Biexziton nur dann im Spektrum unterhalb der Emission des Exzitons, wenn die roten Biexziton-Daten mehr als doppelt so große Werte annähmen, wie die schwarzen Exziton-Daten. Da dies nicht der Fall ist, spricht



**Abbildung 5.8:** Die über die Dichteverteilung der Einteilchenorbitale gemittelte Coulomb- plus Austausch-Wechselwirkung innerhalb des Exzitonen- (schwarze Quadrate) und Biexzitonen-Komplexes (rote Punkte) ist über der Exzitonenemissionsenergie aufgetragen. Sie repräsentiert die einfachste Näherung der Coulomb- und Austausch-Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Elektronen und Löchern.

auch diese Abschätzung für ein antibindendes Biexziton in GaN/AlN-Quantenpunkten.

Überraschend widersprechen die Daten experimenteller Untersuchungen (siehe Abbildung 5.9), durchgeführt von Simeonov et al.<sup>21</sup> sowie von Herrn Gordon Callsen, Stefan Kalinowski und Christian Kindel, der AG Hoffmann<sup>1</sup>, dieser theoretischen Abschätzung. So zeigt Abbildung 5.9 einen klaren Trend von  $E_{Bind.} < 0$  bei kleinen Exzitonen-Emissionsenergien hin zu  $E_{Bind.} > 0$  bei großen Exzitonen-Emissionsenergien. Es wurden sowohl Quantenpunktproben aus Molekularstrahl-Epitaxie als auch aus metallorganisch-chemischer Gasphasenepitaxie untersucht. Quantenpunkte beider Herstellungsarten zeigen dieselbe Abhängigkeit der Biexzitonen-Bindungsenergie von der Exzitonen-Emissionsenergie. Zwar ist der Trend einer Vergrößerung von  $E_{Bind.}$  bei kleineren Quantenpunkten mit verringerter Elektron-Loch-Separation bereits in Abbildung 5.8 nachvollziehbar, jedoch ein Überschreiten der 0, aufgrund der immer noch vorhandenen Separation, nicht einfach nachvollziehbar. Es bedarf daher genauerer Betrachtungen der Biexzitonsituation und genauer Berechnungen aller Mehrteilchenwechselwirkungen zwischen



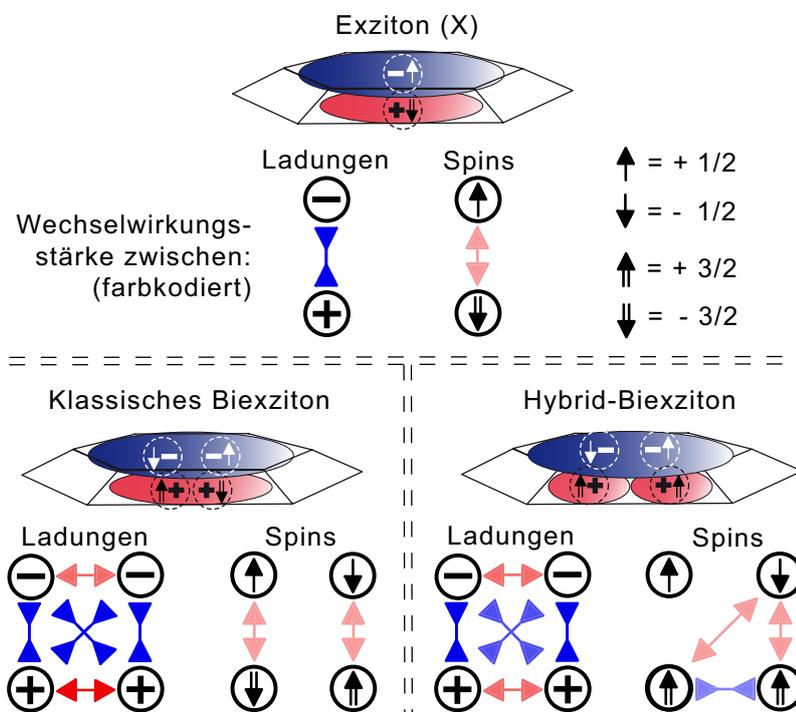
**Abbildung 5.9:** Die Biexziton-Bindungsenergie ist über der Exzitonen-Emissionsenergie aufgetragen. Graue Punkte markieren experimentelle Daten zu GaN/AlN-Quantenpunkten, die aufgrund metallorganisch-chemischer Gasphasenabscheidung (MOCVD) wuchsen<sup>1</sup>. Während schwarze Datenpunkte Messwerten einer Studie an molekularstrahlepitaktischen (MBE) Quantenpunkten entstammen<sup>21</sup>. Alle experimentellen Datenpunkte liegen weit abseits der theoretischen Berechnungen von den Herren Tomić und Vukmirović<sup>23</sup> (schwarze Quadrate) für klassische Biexzitonen in GaN/AlN-Quantenpunkten mit einem Aspektverhältnis von 0,33.

den Ladungsträgern.

Während in Wachstumsrichtung der GaN/AlN Quantenpunkte beide Ladungsträgerarten, auch aufgrund der internen Polarisationsfelder, stark eingeeignet sind, ist die laterale Beweglichkeit der Löcher verglichen mit der der Elektronen stark erhöht. So kann als Maßstab der effektive Bohr-Radius von Ladungsträgern in Materie herangezogen werden<sup>77-79</sup>:

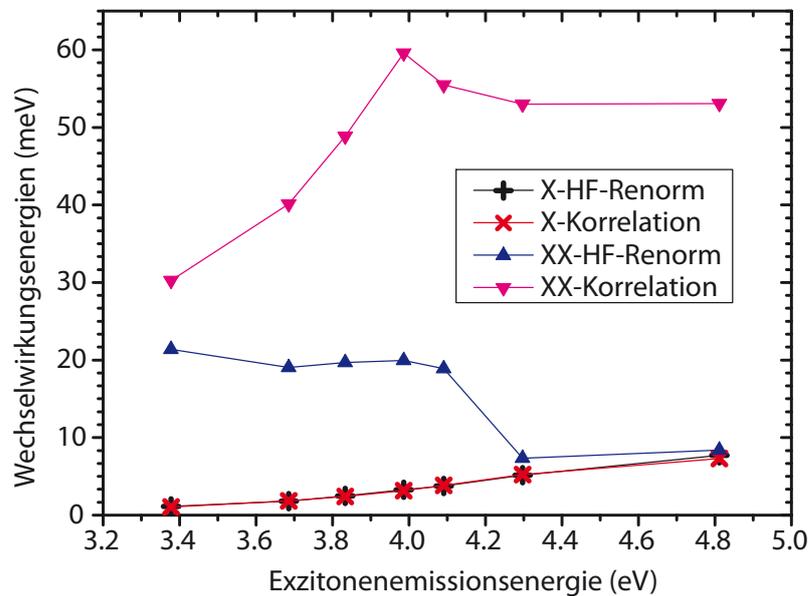
$$a_* := \frac{m_a}{m_*} \epsilon_r a_0, \quad (5.10)$$

wobei  $m_a$  die Elektronenruhemasse,  $\epsilon_r$  die materialabhängige Permittivität und  $a_0$  der Bohrradius ist. Die vergleichsweise große effektive Masse ( $m_*$ ) der Löcher im Quantenpunktmaterial führt gegenüber den Elektronen zu einem verminderten Bohrradius, so dass der relativ große Quantenpunktdurchmesser keine starke laterale Einengung der Löcher bewirkt. Eine Berechnung der Loch-Loch-Wechselwirkung nach Hartree-Fock zeigt,



**Abbildung 5.10:** Abbildung 5.7 wurde zum Vergleich um die schematische Abbildung der Wechselwirkungen und wassermolekülartigen Ladungsträgerdichteanordnung im Hybrid-Biexziton-Komplex ergänzt.

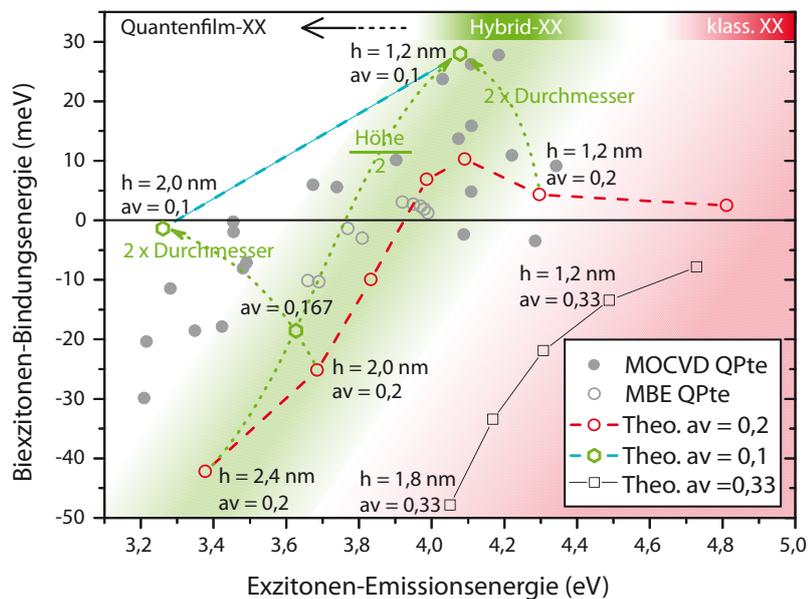
dass die Coulomb-Abstoßung der Löcher voneinander größer ist als die laterale Einnengung durch das Quantenpunktpotential. Als Folge löst sich bei mehrfacher Lochbesetzung die Orbitalstruktur der Löcher im Quantenpunkt auf. Die Löcher nehmen Positionen abseits des lateralen Zentrums des Quantenpunkts ein: Auf dem Boden des Quantenpunkts entsteht ein zweidimensionales Wigner-Molekül<sup>80-82</sup> mit separierten Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Lochzustände (siehe Abbildung 5.10). Da die Löcher kein gemeinsames Orbital mehr besetzen, richten sich ihre Spins parallel zueinander aus, um durch die bindende Loch-Loch Austauschwechselwirkung ihre Gesamtenergie zu verringern. Der biexzitonische Komplex wird damit zu einem Hybridzustand aus einem voll besetzten Elektronenorbital in der Spitze des GaN/AlN Quantenpunkts und dem Wigner-Molekül zweier spinparalleler Löcher am Boden. Abbildung 5.11 zeigt die Energieersparnis aufgrund dieser Wellenfunktionsrenormierungen innerhalb dieses Hybrid-Biexzitons (blau) im direkten Vergleich zu der aus Abbildung 5.4 (schwarz) bekannten Elektron-Loch-Renormierung des Exzitons. Bis zu einem kritischen Quantenpunktdurchmesser



**Abbildung 5.11:** Eine vollständige Beschreibung der exzitonischen Bindungsenergien erfordert die zusätzliche Berücksichtigung von Renormierungs- und Korrelations-Wechselwirkungsenergien zu den in Abb. 5.8 über Einteilchenorbitale gemittelten Coulomb- und Austauschwechselwirkungen. Kreuze markieren die exzitonischen und Dreiecke die biexzitonischen Wechselwirkungen, die über der Exzitonenemissionsenergie aufgetragen sind.

zwischen 6 und 7 nm (bei  $\approx 4,2$  eV exzitonischer Emissionsenergie) kann die Wigner-Molekülbildung der Lochzustände stattfinden und erzeugt eine Renormierungsenergie (inklusive der Loch-Loch-Austauschwechselwirkung) von rund 20 meV. Hinzu kommt, dass die geringe laterale Einengung der Lochzustände, den Löchern eine verstärkte Möglichkeit zum gegenseitigen Ausweichen eröffnet. Sie können daher sehr gut ihre gegenseitige Ladungsabstoßung minimieren. Dies führt zu einer stark erhöhten Korrelationsenergie des Biexzitonkomplexes (rosa) von 30 bis zu 60 meV, die zunächst bei Verringerung der Quantenpunktgröße zunimmt und ab  $\approx 4,1$  eV exzitonischer Emissionsenergie wieder abklingt. Für diese Größenabhängigkeit ist allerdings nicht ausschließlich die Loch-Loch-Korrelation verantwortlich, sondern ein komplexes Zusammenspiel aller Teilchenkorrelationen. So führt die Verringerung des Quantenpunktolumens zunächst zu einer stärkeren Konzentration der Hartree-Fock'schen Ladungsträgerdichten auf das Zentrum des Quantenpunkts, vornehmlich durch die Verringerung der Elektronenorbitalgröße, aber ohne die

laterale Beweglichkeit der Löcher stark zu beschränken, was zunächst zu einer Erhöhung der Gesamtkorrelationsenergie des Hybrid-Biexzitons führt. Erst ab einer Quantenpunktweite von weniger als 6 nm macht sich erstmals die laterale Einengung der Lochzustände bemerkbar. Darunter wird diese so stark, dass die Wigner-Kristallisation verhindert wird. Diese Effekte kommen bei der Korrelationsenergieverringering auf  $\approx 55$  meV bei den kleinen Quantenpunkten zum Tragen.



**Abbildung 5.12:** Die zu Figur 5.9 ergänzten, verbundenen roten Kreise markieren berechnete Werte für eine Quantenpunktstruktur-Serie mit einem konstanten Aspektverhältnis von 0,2 und verringerter Quantenpunkthöhe hin zu größeren Exzitonen-Emissionsenergien. Ebenso ergänzt wurden theoretische Daten zu größeren Quantenpunktstrukturen (grün), die ein grobmaschiges Gitternetz bis zu einem Aspektverhältnis von 0,1 (blau verbunden) aufspannen. Die theoretischen Daten erlauben eine grobe Kennzeichnung von energetischen Arealen, in denen das Hybrid-Biexziton (flächiges Grün) und das klassische Biexziton (flächiges Rot) prognostiziert werden.

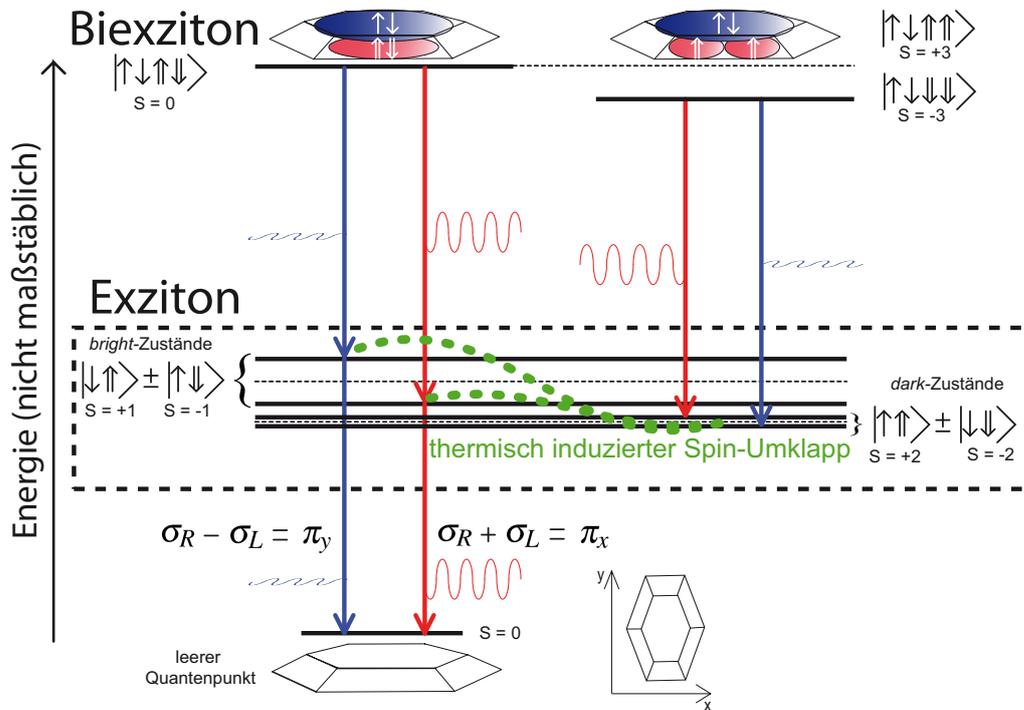
In Abbildung 5.12 wurden verglichen mit Abbildung 5.9 berechnete Werte der Biexzitonen-Bindungsenergie (Exzitonen-Emissionsenergie minus Biexzitonen-Emissionsenergie) für das Hybrid-Biexziton ergänzt. Rote Kreise markieren berechnete Biexzitonen-Bindungsenergien für eine Quantenpunktserie mit angenommenem Aspektverhältnis ( $av = \text{Höhe/Durchmesser}$  von  $av = 0,2$  und einem reduzierten Volumen mit steigender Exzitonen-Emissionsenergie. Rasterkraftmikroskopie- und Transmissionselektronenmikros-

kopie-Studien bestätigen Quantenpunkt-Aspektverhältnisse zwischen 0,1 und 0,2 als realistisch<sup>75;83;84</sup> für Wurtzit-GaN/AlN Quantenpunkte. Die roten Kreise in Abbildung 5.12 repräsentieren daher eine theoretische Annäherung an die kleinsten realistischen Quantenpunktstrukturen. Während diese theoretischen Hybrid-Biexzitonenergebnisse den Verlauf der gemessenen Biexziton-Bindungsenergien von molekularstrahlepitaktisch (MBE) gewachsenen Quantenpunkten (graue Ringe) der Gruppe Grandjean<sup>21</sup> gut beschreiben und auch den Nulldurchgang exzellent wiedergeben, unterschätzen diese die experimentellen Ergebnisse für die metallorganisch chemisch gasphasenepitaktisch (MOCVD) gewachsenen Quantenpunkte (graue Punkte). Dies ist durch die fundamental unterschiedliche Wachstumskinetik aufgrund der großen Temperaturunterschiede während MOCVD und MBE Wachstum zurückzuführen, die zu stark unterschiedlichen Quantenpunktgeometrien führt<sup>85</sup>. Die experimentelle Datenpunktstreuung lässt sich jedoch perfekt durch eine Verdopplung des Quantenpunktdurchmessers hin zu einem Aspektverhältnis von 0,1 umfassen, welche durch grüne Pfeile hin zur blauen Linie angedeutet wird, die zusammen ein rudimentäres Gitternetz zur Orientierung und Kategorisierung experimenteller Daten in klassische und Hybrid-Biexziton bilden. Farblich markierte Bereiche in Abbildung 5.12 kennzeichnen das Auftreten des Hybrid-Biexzitons (grün) bei Quantenpunktdurchmessern von  $\geq 6$  nm sowie des klassischen Biexzitons (rot) bei Quantenpunktdurchmessern von  $\leq 6$  nm. Oberhalb von Quantenpunktdurchmessern  $\geq 12$  nm ist auch die laterale Einengung der Elektronen im Quantenpunkt soweit abgesunken, dass eine ähnliche Separation, wie bereits vorher für die Löcher stattfinden kann. Ab hier geht das Quantenpunkt-Biexziton fließend in den aus 2D-Quantenfilmen bekannten Zustand über. Die aufgrund der großen Variationsmöglichkeiten der Quantenpunktgestalt fließenden Übergänge zwischen den unterschiedlichen Biexziton-Regimen werden in Abbildung 5.12 durch die Farbverblässung dazwischen angedeutet.

Abgesehen von der herabgesetzten Gesamtenergie des Hybrid-Biexzitons, besitzt dessen Konfiguration veränderte Zerfallsmöglichkeiten gegenüber der klassischen Biexziton-Orbitalkonfiguration. Diese und weitere Besonderheiten des Hybrid-Biexzitons werden im folgenden Abschnitt 5.3 erläutert.

### 5.3 Eigenschaften von Hybrid-Biexziton-Zuständen

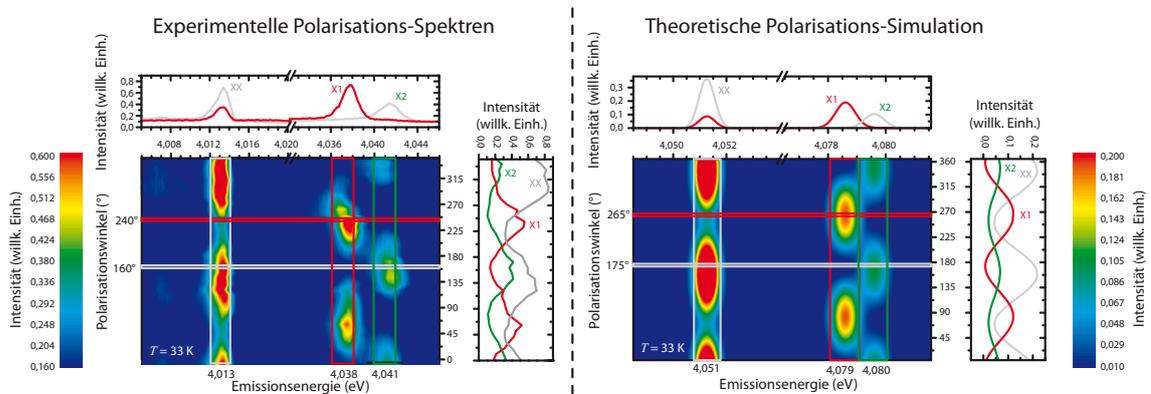
Das Hybrid-Biexziton besitzt durch die im vorhergehenden Abschnitt 5.2 begründete Lochspin-Parallelstellung einen Gesamtspin von  $s = \pm 3$ . Anders als das klassische Biexziton kann es durch das Aussenden einzelner Photonen mit Drehimpulsen von  $s = \pm 1$  in die *dark*-Zustände des Exzitons (vergleiche Abschnitt 5.1) übergehen. Da diese allerdings eine gänzlich andere Feinstruktur als die *bright*-Zustände besitzen, ergibt sich im Experiment kein doppeltes, linear-polarisiertes Emissionsliniendublett mit identischen Energieaufspaltungen mehr, wie es von der klassischen Biexziton-Kaskade bekannt ist (vgl. Abb.: 5.6).



**Abbildung 5.13:** Schematische Skizze der Zerfallskaskaden von klassischem (*links*) und Hybrid-Biexziton (*rechts*) für einen in  $y$ -Richtung elongierten Quantenpunkt. Nach dem Zerfall des Hybrid-Biexzitons ( $s = \pm 3$ ), der anders als der Zerfall des klassischen Biexzitons ( $s = 0$ ) in die *dark*-Zustände ( $s = \pm 2$ ) des Exzitons führt, ist für deren Leerung ein phononisch assistierter Spin-Umklapp eines der Ladungsträger von Nöten. Dieser Prozess (grün) besetzt die *bright*-Zustände ( $s = \pm 1$ ), aus denen der bekannte linear polarisierte Zerfall stattfinden kann.

Während die Feinstruktur-Aufspaltung der *bright*-Zustände des Exzitons auf der Aus-

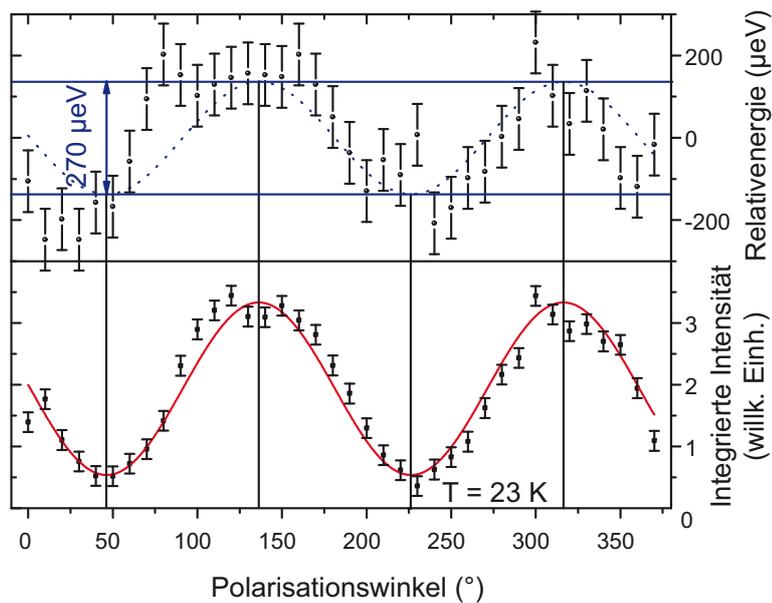
tauschwechselwirkung von Elektron- und Loch-Wellenfunktionen mit verringerter Symmetrie ( $< C_{3v}$ ) beruht<sup>6</sup> (siehe Abbildung 5.5), kann über eine Ursache einer gegebenenfalls vorhandenen Aufspaltung der *dark*-Zustände, die z.B. von einem Magnetfeld hervorgerufen werden könnte, nur spekuliert werden. Die vom Hybrid-Biexziton emittierten Photonen zeigen üblicherweise keine Aufspaltung<sup>21;75</sup> während die Aufspaltung des klassischen Biexzitons identisch der Feinstruktur-Aufspaltung der *bright*-Zustände des Exzitons ist<sup>17;24;73;86–88</sup>. Die polarisationsabhängige Lumineszenz von Exziton und Hybrid-



**Abbildung 5.14:** Experimentell aufgezeichnete (*links*) und simulierte (*rechts*), farbkoordierte Polarisationspektren zeigen eine hervorragende Übereinstimmung zwischen der beobachteten biexzitonischen (hier XX) Lumineszenz und der simulierten Lumineszenz des Hybrid-Biexzitons sowie den beiden *bright* Exzitonenzuständen X1 und X2.

Biexziton lässt sich simulieren und mit gemessenen Spektren vergleichen. Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 5.14 zu sehen. Dort wird die experimentell beobachtete Lumineszenzpolarisierung (gemessen von Herrn Gordon Callsen) direkt mit den Simulationsergebnissen für einen GaN/AlN Quantenpunkt mit einem Aspektverhältnis von  $av = 0,1$  und einer lateralen Anisotropie von 20 % verglichen. Die simulierte Datenpunktstruktur entspricht dem obersten grünen Datenpunkt in Abbildung 5.12, mit einer Biexziton-Bindungsenergie von  $\approx 28 \text{ meV}$  und einer Exziton-Emissionsenergie von  $4,08 \text{ eV}$ . Je zwei Spektren orthogonaler Polarisationsrichtung sind oberhalb der Konturdarstellungen abgebildet und verdeutlichen die vollständige Polarisierung der exzitonischen *bright* Zustände (X1, X2). Die integrierten Intensitäten der Emissionslinien befinden sich jeweils rechts von den Konturdarstellungen und zeigen die periodische Intensitätsvariation aller Linien mit der Drehung der Polarisationsrichtung. Hier wird neben der Verkippung der Polarisationsrichtung maximaler Intensität des Hybrid-Biexzitons gegenüber der X2-

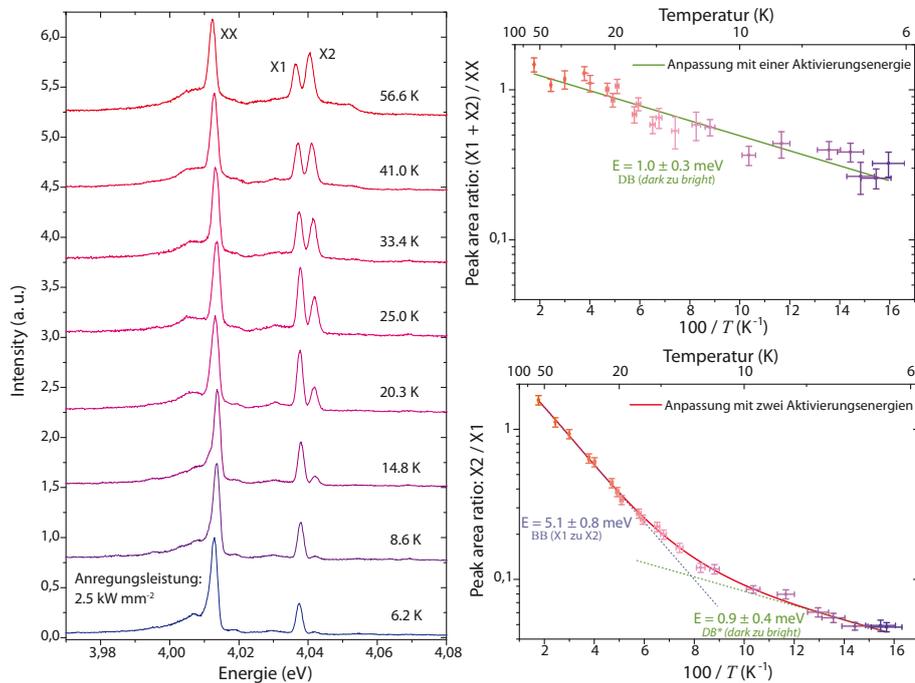
Emission auch seine unvollständige Polarisierung ersichtlich: Das Intensitätsminimum liegt deutlich oberhalb derer der *bright*-Zustände. Die aufgrund der Linienbreiten von einigen *meV* hier nicht auflösbare Hybrid-Biexziton-Aufspaltung beim Zerfall in die *dark*-Zustände des Exzitons erzeugt eine durch die energetische Überlagerung der Emissionslinien hervorgerufene, scheinbare partielle Polarisierung des Hybrid-Biexzitons. Eine von



**Abbildung 5.15:** *oben:* Polarisationsabhängiges Schieben der Emissionslinie des Hybrid-Biexzitons aus Abbildung 5.14, welches parallel mit der periodischen Intensitätsschwankung der Emissionslinie (*unten*) stattfindet, verrät eine geringfügige Aufspaltung der *dark*-Zustände des Exzitons von etwa  $270 \mu\text{eV}$ . (Messung und Auswertung von Herrn Gordon Callsen)

Herrn Gordon Callsen durchgeführte genauere Untersuchung der Polarisationsabhängigkeiten des Beispielquantenpunkts aus Abbildung 5.14 weist ein geringfügiges energetisches Schieben der Hybrid-Biexzitonlinie auf, die parallel mit ihrer periodischen Intensitätsvariation auftritt (gezeigt in Abbildung 5.15). Da das Hybrid-Biexziton in die *dark*-Zustände des Exzitons zerfällt, handelt es sich dabei um eine sichtbare Aufspaltung dieser *dark*-Zustände mit einem energetischen Abstand von etwa  $270 \mu\text{eV}$ . Die Ursache dieser Aufspaltung ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht verstanden. Sie könnte aufgrund einer Wechselwirkung mit einem Magnetfeld erzeugt werden, unter Umständen hervorgerufen durch die Atomkerne des Quantenpunkt-Materials. Eine verringerte

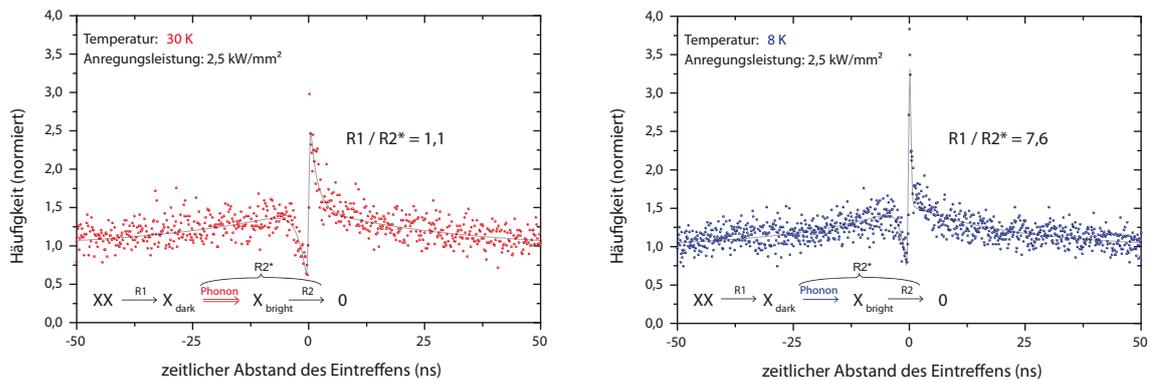
Symmetrie der Austauschwechselwirkung  $< C_{3v}$ , die zur Feinstruktur-Aufspaltung der *bright*-Zustände des Exzitons führt, kann die Aufspaltung der *dark*-Zustände nicht hervorrufen, da aufgrund ihrer parallelen Spinkonfigurationen (von Elektron und Loch) keine derartige Austauschwechselwirkung vorhanden ist. In Abbildung 5.14, links ist zu erkennen, dass die Feinstruktur-Aufspaltung der *bright*-Zustände (X1, X2) mit  $4,3 \text{ meV}$  ungefähr 16-fach größer als die Aufspaltung der *dark*-Zustände ist. Da für die Berechnung der Quantenpunktspektren in Abbildung 5.14, rechts *keine* gesonderten Anpassungen der Quantenpunktstruktur (z.B.: Form oder Anisotropie) oder der Materialparameter vorgenommen wurden, um dem gemessenen Spektrum zu entsprechen, ist die dort berechnete Feinstruktur-Aufspaltung mit  $\approx 1 \text{ meV}$  kleiner sowie die Biexziton-Bindungsenergie geringfügig größer. Die Ursache der im gemessenen Spektrum sichtbaren Fluktuationen der Emissionsenergien wird in Abschnitt 4.4 erklärt. Die Halbwertsbreite der Emissionslinien, die nicht der natürlichen Linienbreite entspricht und deren Zustandekommen in Abschnitt 4.6 erklärt wird, fließt als empirischer Parameter in die Spektrenberechnung ein. Zudem wird bei der Simulation der Spektren die thermische Besetzung aufgrund des energetischen Abstands der exzitonischen *bright*-Zustände nach dem Bose-Modell berücksichtigt. In Abbildung 5.13 wird dies als thermisch induzierter Spin-Umklapp (**grün**) bezeichnet. Die dabei in die Rechnungen zu Abbildung 5.14 eingeflossene Temperatur von  $33 \text{ K}$  entspricht der Proben temperatur zum Zeitpunkt der Messung. Ohne Berücksichtigung der thermischen Besetzung, könnte die abgeschwächte Emission von X2 gegenüber X1 in Abbildung 5.14 nicht erklärt werden, da für X2 eine deutlich höhere Oszillatorstärke (abhängig vom Grad der Wellenfunktionsanisotropie) als für X1 errechnet wurde, die aus der Anisotropie der Wellenfunktionen resultiert (siehe Abschnitt 5.1). Den Nachweis für thermisch induzierte Spin-Umklappe zwischen den *dark*- und *bright*-Zuständen des Exzitons liefert eine Temperaturserie der Emissionslinien (siehe Abbildung 5.16), die von Herrn Stefan Kalinowski gemessen und durch Herrn Gordon Callsen ausgewertet wurde. Bereits die gestapelte Darstellung der temperaturabhängigen Spektren, links (normiert auf die Intensität des Biexzitons) verdeutlicht den starken Zuwachs der X2-Intensität gegenüber X1 aber auch XX mit dem Anstieg der Temperatur. Die Aktivierungsenergie der *bright*-Zustände, die aus den im Spektrum nicht sichtbaren *dark*-Zuständen besetzt werden, lässt sich mit einer Arrhenius-Darstellung (Abbildung 5.16, rechts oben) des Verhältnisses der integrierten (X1+X2) Exziton-Lumineszenz über der des Biexzitons (XX) gewinnen. Der lineare Anstieg liefert den



**Abbildung 5.16:** Vertikal gestapelte  $\mu$ -Photolumineszenz-Spektren (*links*) zeigen die Änderung der Emissionslinien-Intensitäten von Hybrid-Biexziton (XX) und *bright*-Zuständen (X1, X2) des Exzitons mit der Temperatur. Mit steigender Temperatur (von unten nach oben) erhöht sich die relative Intensität von X2, aber auch die von (X1 + X2) zu XX. Arrhenius-Darstellungen dieser Verhältnisse finden sich *rechts*. Sie erlauben das Bestimmen der zugehörigen Aktivierungsenergien, die den Aufspaltungen zwischen den vier (2 *dark* und 2 *bright*) Grundzuständen des Exzitons entsprechen.

energetischen Abstand von  $E_{DB} = 1 \text{ meV} \pm 0,3 \text{ meV}$  zwischen den *dark*- und *bright*-Zuständen im Einklang mit dem berechneten Ergebnis von  $0,81 \text{ meV}$  für das Exziton aus Abbildung 5.14, rechts. Das Skalierungsverhalten der energetischen Abstände der Exzitonen-Grundzustände mit der Quantenpunktgröße ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Stellt man dagegen das Verhältnis  $X2/X1$  (rechts unten) dar, tritt neben der erneut sichtbaren *dark-bright*-Aufspaltung des Exzitons ( $E_{DB^*} = 0,9 \text{ meV} \pm 0,4 \text{ meV}$ ) auch die direkt messbare Feinstruktur-Aufspaltung der *bright* Zustände ( $4,3 \text{ meV} \pm 0,2 \text{ meV}$ ) zutage, die hier mit  $E_{BB} = 5,1 \text{ meV} \pm 0,8 \text{ meV}$  zusätzlich den energetischen Abstand von X1 zu den *dark*-Zuständen umfasst.  $E_{DB^*}$  tritt in dieser zweiten Arrhenius-Darstellung erneut so deutlich hervor, da der vermessene Quantenpunkt mit einer relativ großen Feinstruktur-Aufspaltung von  $4,3 \text{ meV}$  eine sehr starke Wellenfunktionsanisotropie besitzt, die die

Oszillator-Stärke von  $X_2$  gegenüber der von  $X_1$  stark anhebt. Im Niedrigtemperaturbereich profitiert daher  $X_2$  stärker von der Besetzung der *bright*-Zustände aus den *dark*-Zuständen. Die *dark*-Zustände als Endzustand des ersten Hybrid-Biexziton-Zerfalls sollten relativ langlebig sein. Erst weitere Ladungsträger die in den Quantenpunkt gelangen, nicht-strahlende Zerfallsprozesse oder ein Spin-Umklapp, der die *dark*-Zustände bei gleichzeitiger Absorption eines Phonons in die höher energetischen *bright*-Zustände umwandelt (siehe Abbildung 5.13), können die *dark*-Zustände aus dem Quantenpunkt entfernen. Dass letztgenannte phononen-assistierte Prozesse sehr effektiv sind, lässt sich bereits aus der guten, temperaturabhängigen Beobachtbarkeit der *bright*-Zustände mit gleichzeitigem Vorhandensein der Hybrid-Biexzitonlinie folgern. Für ihren direkten Nachweis



**Abbildung 5.17:** Kreuzkorrelation von Hybrid-Biexziton (Start-Signal der Zeitmessung) mit beiden *bright*-Zuständen des Exzitons (Stopp-Signal). Der zeitliche Abstand zwischen Start- und Stopp-Signal ist auf der horizontalen Achse aufgetragen. Negative Zeiten bedeuten ein Eintreffen des Stopp-Signals vor dem Start-Signal. Die normierte vertikale Achse gibt die Häufigkeit der registrierten Zeitabstände wieder. Für relativ hohe Temperaturen von 30 K (*links*) zeigt sich die typische Kurvenform eines Kaskadenprozesses, bei dem zuerst das Hybrid-Biexziton zerfällt und anschließend der Zerfall der *bright*-Zustände registriert wird. Die Kurve kann durch zwei Zerfallsraten ( $R_1$ ,  $R_2^*$ ) beschrieben werden. Durch Absenkung der Temperatur auf 8 K (*rechts*) verringert sich  $R_2^*$ , aufgrund der geringeren Anzahl vorhandener Phononen.

eignen sich Photon-Kreuz-Korrelationsexperimente bei unterschiedlichen Temperaturen, deren Ergebnisse in Abbildung 5.17 dargestellt sind (Messung und Auswertung durch Gordon Callsen). Hierbei startet der Zerfall des Hybrid-Biexzitons mit seinem ausgesandten Photon eine Zeitmessung, die durch die Detektion eines Photons von  $X_1$  oder  $X_2$  gestoppt wird. Die zeitliche Verzögerung zwischen dem Eintreffen beider Photonen

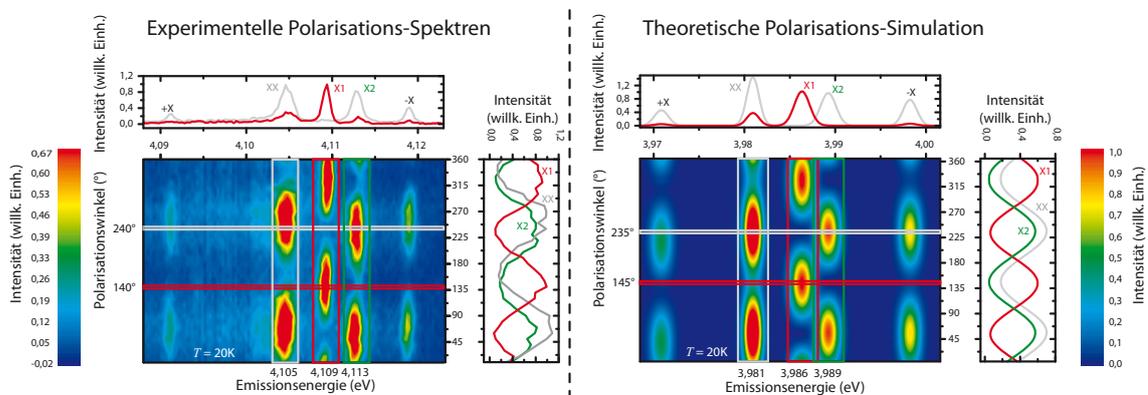
am Detektor, die der zeitlichen Verzögerung zwischen ihrer Erzeugung entspricht, wird dann auf der horizontalen Achse aufgetragen. Die vertikale Achse gibt Auskunft über die Häufigkeit, mit der die entsprechende Verzögerung gemessen wurde. In Abbildung 5.17, links ergibt sich mit dieser Messmethode die typische Funktionskurve, die ein Kaskadenzerfallsprozess hervorruft. Sie wurde bei einer relativ hohen Temperatur von 30 K aufgenommen, bei der beide *bright*-Zustände sehr gut thermisch besetzt sind. Negative Zeiten (links der Null) geben hierbei die Wahrscheinlichkeit des Eintreffens eines  $X1$ - oder  $X2$ -Photons vor dem Eintreffen des Hybrid-Biexziton-Photons wieder. Bei dem gezeigten Kaskadenprozess sinkt die Wahrscheinlichkeit für ein solches Photon unmittelbar vor dem Eintreffen eines Hybrid-Biexziton-Photons deutlich ab, da die *bright*-Zustände des Exzitons im Quantenpunkt nicht vorhanden sind, solange sich ein zweites Exziton im Quantenpunkt befindet und diese gemeinsam das Hybrid-Biexziton bilden. Unmittelbar nach dem Zerfall des Hybrid-Biexzitons können die *bright*-Zustände aus den *dark*-Zuständen des verbleibenden Exzitons mithilfe des besprochenen Spin-Umklappens besetzt werden, sodass deren Zerfall dann deutlich häufiger beobachtet werden kann, als zu einem anderen Zeitpunkt.

Die bereits das Ergebnis gut beschreibende Datenanpassung (graue Linien in Abbildung 5.17) beruht auf einer vereinfachten Annahme eines 3-Niveau-Systems<sup>89</sup>. Bei einem solchen System gäbe es nur zwei Zerfallsschritte, mit den Zerfallsraten  $R1$  und  $R2^*$ . Erst durch Absenken der Temperatur auf 8 K (Abbildung 5.17, rechts) wird deutlich, dass die Annahme lediglich zweier Raten fehlerhaft ist und  $R2^*$  tatsächlich zusammengesetzt ist aus der Zerfallsrate der *bright*-Zustände und der Besetzungsrate dieser aus den *dark*-Zuständen mittels Spin-Umklappe die von temperaturabhängig auftretenden Phononen assistiert werden. Von letzteren stehen bei der niedrigen Temperatur weniger zur Verfügung und folglich sinkt die Rate  $R2^*$ , wie es in Abbildung 5.17 durch die Angabe des Anstiegs von  $R1/R2^*$  um das  $\approx 7$ -fache verdeutlicht wird.

Das in beiden Graphen von Abbildung 5.17 auftretende Ansteigen in den Bereichen positiver, wie negativer Zeitabstände hin zur 0 wird durch die in Kapitel 4 beschriebenen Energiefluktuationen der Emissionslinien verursacht<sup>90</sup>, welche in diesen Messungen eine Zeitkonstante von  $\approx 25$  ns besitzen. Die Übereinstimmung aller in diesem Kapitel aufgeführten experimentellen Ergebnisse, insbesondere der temperaturabhängigen Daten, mit den Erwartungen, die durch die neue Theorie von Hybrid-Biexzitonen hervorgerufen wurden, stellen einen sehr starken Beleg für das Vorhandensein der neuen Klasse von

Hybrid-Zuständen in Quantenpunkten dar. Diese beschränkt sich nicht nur auf das Biexziton, sondern betrifft auch andere Mehrloch-Quantenpunktsysteme, wie sie im folgenden Abschnitt beschrieben werden.

## 5.4 Geladene Hybrid-Exzitonen



**Abbildung 5.18:** Experimentell aufgezeichnete (*links*) und simulierte (*rechts*), farbkodierte Polarisationspektren zeigen eine hervorragende Übereinstimmung der Polarisations-Grade, -Richtungen und energetischen Abstände von Emissionslinien. Neben der Lumineszenz von Hybrid-Biexziton ( $XX$ ) und *bright*-Zuständen ( $X1$ ,  $X2$ ) des Exzitons können in den experimentellen Spektren, durch den Vergleich mit der Simulation, die zusätzlichen Emissionslinien des positiv ( $+X$ ) sowie negativ ( $-X$ ) geladenen Exzitons identifiziert werden.

In einigen der Einzel-Quantenpunktspektren sind mehr Emissionslinien als die des Biexzitons und der *bright*-Zustände des Exzitons sichtbar. Ein solches Beispiel ist in Abbildung 5.18, links gezeigt (gemessen von Herrn Christian Kindel). Diese zusätzlichen energetisch sowohl oberhalb als auch unterhalb von Exziton und Hybrid-Biexziton liegenden Emissionslinien zeichnen sich durch eine nahezu vollständige Polarisation aus, die ähnlich der des Hybrid-Biexzitons ist. Die simulierten Spektren (Abbildung 5.18, rechts) einer Quantenpunktstruktur mit einem Aspektverhältnis von  $av = 0,2$ , die ebenfalls als roter Datenpunkt in Abbildung 5.9 auftaucht, besitzen eine bemerkenswerte Ähnlichkeit zu den experimentellen Daten. Durch Vergleich der relativen energetischen Lage und Polarisation zwischen den theoretischen Vorhersagen und den experimentellen Daten, konnten die zusätzlichen Emissionslinien als einfach geladene Exzitonen ( $\pm X$ ) identifiziert wer-

den. Hierbei besitzt das positiv geladene Exziton ebenso wie das Hybrid-Biexziton zwei lateral separierte Lochzustände am Boden des Quantenpunkts.

Das nur in einigen der Einzel-Quantenpunktspektren, aber dann paarweise Auftreten der Emissionslinien von negativ und positiv geladenem Exziton gibt erste Hinweise für die Beantwortung einer bereits relativ alten Frage der Einzelquantenpunkt-Spektroskopie: Gelangen die Ladungsträger paarweise (als z.B. Exziton, Biexziton, ...) oder als Einzelladung in den Quantenpunkt? Auch bei der  $\mu$ -Photolumineszenz-Spektroskopie an GaN/AlN Quantenpunkten, die in den hier verwendeten Aufbauten quasi-resonant mit einer Photonenenergie von  $\approx 4,7$  eV erfolgt (Bandlücke von AlN  $\approx 6,2$  eV, könnte die Ladungserzeugung in der vorhandenen GaN-Benetzungsschicht zwischen den Quantenpunkten stattfinden, und die so erzeugten Ladungen anschließend als Einzelladungen in den Quantenpunkt gelangen.

Die Intensitätsverteilung der unterschiedlichen Emissionslinien lässt hier erste Schlussfolgerungen zu. So floss bei der Spektren-Simulation für Abbildung 5.18 neben der thermischen Besetzung der *bright*-Zustände und der Oszillator-Stärken aller emittierender Komplexe auch die Pump-Leistung des Anregungslasers als anpassbarer Parameter ein. Ziel war es zunächst, das Intensitätsverhältnis von exzitonischer zu biexzitonischer Lumineszenz mit den in der Dissertation von Herrn Christian Kindel<sup>75</sup> abgeleiteten Intensitäts-Pumpleistungsabhängigkeiten nachzubilden:

$$I_X(P) = I_0 \left( \frac{P}{P_0} \right)^1 e^{-P/P_0} \quad (5.11)$$

$$I_{XX}(P) = I_0 \left( \frac{P}{P_0} \right)^2 e^{-P/P_0} . \quad (5.12)$$

Die Anzahl der am emittierenden Komplex beteiligten Exzitonen fließt hierbei in den vorderen Exponenten ein. Für die geladenen Exzitonen wurde ein Exponent von 1,5 angenommen. Es stellt sich dabei heraus, dass bei dem Versuch die Lumineszenz von Hybrid-Biexziton und *bright*-Zuständen (wie im experimentellen Spektrum) aneinander anzugleichen, die Intensität der geladenen Exzitonen Emissionslinien deutlich überschätzt würde. Erst eine künstliche Verringerung dieser um 70 % erzeugt die in Abbildung 5.18, rechts gezeigte Intensitätsverteilung.

Eine mögliche Erklärung obiger Beobachtungen wäre das Auftreten struktureller Defekte oder andersartiger Potentialtöpfe in der nahen Umgebung des Quantenpunkts. Das

paarweise Auftreten der geladenen Exzitonen deutete dann auf einen Tunnelprozess eines Elektrons/Lochs aus dem Quantenpunkt in das Defekt-Potential (Hybrid-Biexziton  $\rightarrow$  positives/negatives Exziton) oder umgekehrt vom geladenen Defekt in das Quantenpunktpotential (Exziton  $\rightarrow$  negatives/positives Exziton) hin. Die zu verringernde Emissionsintensität in den simulierten Spektren verglichen mit den experimentellen wäre dann ein Indiz für die Tunnelwahrscheinlichkeit der Einzelladungen zwischen Defekt- und Quantenpunktpotential.

Unabhängig von der Ursache für das vereinzelte Auftreten der geladenen Exzitonenemissionen, stellt das positiv geladene Grundzustands-Exziton einen besonderen Hybridzustand dar, bei dem sich sowohl die Spins der separierten Löcher, als auch der des einzelnen Elektrons zueinander parallel ausrichten und durch die Austauschwechselwirkung miteinander ihre Gesamtenergie verringern. Die zwei möglichen Grundzustände mit einem Gesamtspin von  $s = \pm 1/2 \pm 3/2 \pm 3/2 = \pm 3,5$  sind entartet und sollten aufgrund der Spin-Parallelstellung eine relativ hohe Resistenz gegen eine Spin-Dephasierung aufweisen. Sie eignen sich damit als Quantenbit-Speicher, deren Präparation und Auslesen über Absorption und Emission polarisierter Photonen möglich wäre. Der gewonnene erste Hinweis auf eine Tunnelverbindung mit umgebenden Defektpotentialen/Quantentöpfen lässt aber auch Spekulationen über eine mögliche Verwendung in Quantencomputer-Gattern zu, bei der positiv geladene Hybrid-Exzitonen in untereinander durch Austauschwechselwirkung und Tunnelkontakte gekoppelten Quantenpunkten Verwendung fänden.



## 6 Zusammenfassung

Die von mir implementierten Methoden zur Berechnung von Mehrteilchen-Coulomb- und Austauschwechselwirkungen in Quantenpunkten - das Hartree-Fock-Verfahren zur Erfassung von Wellenfunktionsrenormierungen und das Konfigurationswechselwirkungsverfahren zur Bestimmung der Teilchen-Korrelation - erlauben erstmals ein vollständiges Verständnis von Mehrteilchen-Komplexen in Quantenpunkten. Durch diese (im Rahmen der zugrundeliegenden 8-Band- $k \cdot p$ -Methode) exakte Interaktionsbeschreibung können diverse experimentelle Beobachtungen an vereinzelt Quantenpunkten qualitativ und quantitativ erklärt werden<sup>1;2;91;92</sup>. Dabei beschränken sich meine Untersuchungen nicht allein auf die internen Wechselwirkungen exzitonischer, im Quantenpunkt befindlicher Komplexe untereinander sondern berücksichtigen ebenfalls die Kopplung an Ladungsträger im Matrixmaterial außerhalb der Quantenpunkte.

So wird das monotone Abfallen der Emissionslinien-Halbwertsbreiten mit der Emissionsenergie in GaN/AlN Quantenpunkten, welches in arsenidbasierten Quantenpunkten nicht auftritt, mit der Kopplung des abnehmenden, inhärenten, exzitonischen Dipolmoments an externe, defektbedingte Ladungsfluktuationen erklärt. Gleichsam variiert das inhärente Dipolmoment mit der Teilchenzahl des exzitonischen Komplexes. Diese ebenfalls von der Emissionsenergie abhängende Variation wurde numerisch bestimmt und kann zukünftig zur Lumineszenzidentifikation unterschiedlicher Teilchenkomplexe desselben Quantenpunkts verwendet werden. Hierfür ist lediglich eine (verglichen mit Kreuzkorrelationsmessungen und Pumpleistungsserien) unkomplizierte Messung der Emissionslinienbreiten<sup>93</sup> oder der Amplitude der Emissionsenergieschwankungen über der Zeit<sup>4</sup> nötig. Zudem erlaubt die gewonnene Kenntnis der absoluten exzitonischen Dipolmomente in Verbindung mit Messungen der Emissionslinienbreite oder energetischer Emissionslinienoszillationen Rückschlüsse auf Dichte<sup>2</sup> und Art<sup>5</sup> der den Quantenpunkt umgebenden

Defekte, die zur Optimierung von Wachstumsparametern verwendet werden können.

Die quantitativ genaue Berechnung der energetischen Aufspaltung des Exzitonengrundzustands in vier Zustände und ihrer Emissions-Charakteristika erlaubte den Nachweis hocheffizienter, phononenassistierter Spin Umklapp-Prozesse in GaN/AlN Quantenpunkten, die eine thermische Besetzung der *bright*-Zustände des Exzitons nach sich ziehen<sup>1</sup>. Diesen Untersuchungen kam die in diesen Quantenpunkten bis zu zehnfach größere Feinstruktur-Aufspaltung der *bright*-Zustände, als sie bis dato in anderen Quantenpunktmaterialien beobachtet wurde<sup>94-97</sup>, zugute. In diesem Zusammenhang wurde auch das im Vergleich zu arsenidbasierten Quantenpunkten inverse<sup>24</sup>, superlineare Ansteigen der Feinstruktur-Aufspaltung des Exzitons mit steigender Emissionsenergie erklärt<sup>6</sup>.

Anschauliche Hartree-Fock Orbitale als Zwischenlösung der Berechnung von Mehrteilchenzuständen vor der Berücksichtigung von Korrelationseffekten haben, neben der hierdurch gegebenen Fähigkeit zur separaten Betrachtung von Renormierungs- und Korrelationseffekten, weitere Vorteile. Sie sind die beste sinnvoll noch 3-dimensional darstellbare Form der Mehrteilchenwellenfunktionen, da die Raum-Koordinaten der beteiligten Teilchen in dieser Approximation weiterhin voneinander unabhängig sind. Sie dienen als Ausgangsmaterial weiterführender Rechnungen zum Beispiel betreffend aktuelle Untersuchungen der starken phononischen Kopplung des Kristallgitters an emittierende Komplexe<sup>26</sup>. Ein tiefgreifendes Verständnis der physikalischen Vorgänge, beispielsweise des oben beschriebenen Skalierungsverhaltens unterschiedlichster Charakteristika mit der Emissionsenergie, ist ohne die bildliche Darstellbarkeit von Hartree-Fock-Orbitalen nicht ohne weiteres möglich. Insbesondere bei der Berechnung des Biexzitons ermöglichte erst die bildliche Darstellung des räumlich getrennten Kristallisierens von Lochzuständen in der Basis von GaN/AlN Quantenpunkten die Entwicklung der neuen Modellvorstellung eines Hybrid-Biexzitons. Dass die Beschreibung der Bindungsenergien des Hybrid-Biexzitons erst unter Berücksichtigung der starken Korrelationseffekte zwischen den beteiligten Ladungsträgern korrekt erfolgt, ist hierbei nebensächlich. Die laterale Separation der Löcher ermöglicht die parallele Ausrichtung ihrer Spins und damit eine zusätzliche, austauschwechselwirkungsbedingte Absenkung der Gesamtenergie dieses neuen Quasi-Teilchens, welche die bis dato rätselhafte<sup>22;23</sup>, experimentell beobachtete Variation der Biexziton-Bindungsenergie über der Emissionsenergie von negativen bis zu positiven Werten<sup>21</sup> in GaN/AlN-Quantenpunkten erklärt<sup>1</sup>. Die bisher übliche Vorstellung einer mehrfach besetzten Orbitalstruktur für Elektronen und Lö-

cher, ähnlich der in Atomen, wird durch ein Modell von Hybrid-Zuständen aus orbital strukturierten Elektronen und räumlich kristallisierten Lochzuständen mit parallelen Spins ersetzt. Aufgrund dieser besonderen Spinkonfiguration wird der Zerfall des Hybrid-Biexzitons in die *dark*-Zustände des Exzitons möglich, der die Ursache einer, gegenüber den *bright*-Zuständen des Exzitons, drastisch verringerten Feinstrukturaufspaltung der Hybrid-Biexzitonemission ist. Die oben beschriebene thermische Besetzung der *bright*-Zustände aus den *dark*-Zuständen des Exzitons ist der Grund für eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Zerfallskaskade vom Hybrid-Biexziton über das Exziton in den Zustand eines leeren Quantenpunkts<sup>1</sup>. Ein derartiger Zwischenschritt hat noch zu untersuchende Folgen für die Zwei-Photonenstatistik des Kaskadenprozesses<sup>89</sup> sowie für die Möglichkeit zur Produktion verschränkter Photonenpaare im Hinblick auf ein abhörsicheres Quantenkommunikationsnetzwerk mit Relaisstationen.

Abschließend erlaubt die akkurate numerische Simulation von polarisationsabhängigen Emissionsspektren die Identifikation geladener Exzitonen (Trionen) in einigen der untersuchten Einzelquantenpunktspektren von GaN/AlN-Quantenpunkten. Ihre Intensität deutet auf eine Entstehung durch Tunnelprozesse einzelner Elektronen oder Löcher zwischen dem Quantenpunktpotential und umgebenden Defektpotentialen hin. Insbesondere der Grundzustand des positiv geladenen Hybrid-Trions zeichnet sich durch eine Parallelstellung der Spins aller beteiligter Teilchen aus, wodurch ihre Austauschwechselwirkung die Dekohärenz der Einzelspins erschweren sollte. Dies macht das positiv geladene Hybrid-Trion als spinbasierten Quantenbit-Speicher oder als Grundbaustein von Quantencomputern interessant.

## Ausblick

Neben dem Einsatz in Quantenpunkten mit Wurtzit-Kristallstruktur, wurden die implementierten Verfahren bereits erfolgreich für die Beschreibung der energetischen Abstände von bis zu sechs besetzten Halbleiterlochzuständen und ihren Wechselwirkungsenergien in InAs/GaAs Quantenpunkten eingesetzt<sup>91</sup>. Demnach steht der Verwendung der Programme zur Beschreibung von Mehrteilchenwechselwirkungen in anderen Quantenpunktsystemen nichts entgegen. Inwiefern sich GaN/AlN Quantenpunkte für die Erzeugung reiner Wigner-Kristalle von Halbleiterlöchern eignen, deren Existenz bislang noch nicht experimentell bestätigt werden konnte, sollte Gegenstand zukünftiger Forschungs-

arbeiten sein.

Unabhängig davon muss nun die Erforschung der Hybrid-Zustände beginnen. Dazu sind Messungen in Magnetfeld-Kryostaten notwendig, die die postulierten Aufspaltungen zeigen. Hierbei ist auch speziell die Untersuchung der vermuteten Hybrid-Trionen voranzutreiben, da sie für die eingangs erwähnten Quantencomputer-Anwendungen vielversprechende Eigenschaften besitzen könnten. Ob eine erhöhte Besetzungswahrscheinlichkeit der Exzitonen-*bright*-Zustände durch phononenassistierte Spin-Umklappe bei erhöhter Proben temperatur es vermag eine Verschränkung der Photonen aus der Hybrid-Biexzitonen-Kaskade zu erzeugen muss ebenfalls noch untersucht werden. Zudem deuten erste Untersuchungen von Gordon Callsen et al.<sup>26</sup> auf bislang unbekannte Eigenschaften von Phononen in ihrer Kopplung mit GaN/AlN Quantenpunkten hin, die der weiteren Charakterisierung bedürfen.

Die Verwendung weniger Quantenpunkte als Messsonden zur Überwachung der Kristallqualität in Bauelementen auf Basis von Materialien mit Wurtzit-Kristallstruktur durch die Messung von Emissionslinien-Bewegungen und -Breiten ist ein Aspekt, der Anwendungspotential für die Prozessoptimierung in der Halbleiterindustrie besitzt.

# Danksagung

**Prof. Dr. Axel Hoffmann** danke ich für seine Betreuung während meiner Anstellung in seinem Teilprojekt A5 des Sonderforschungsbereichs 787 und viele Stunden der Diskussion über Physik und die Welt sowie die Begutachtung dieser Arbeit.

**Prof. Dr. Dieter Bimberg** danke ich für seine Betreuung und sein in mich gesetztes Vertrauen bei meiner ersten Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter seiner Arbeitsgruppe sowie bei der Vergabe dieser Doktorarbeit und für ihre Begutachtung.

**Dr. Andrei Schliwa** danke ich für viele Diskussionen, seine Hilfsbereitschaft und die Anstellung in seinem Teilprojekt A5 des Sonderforschungsbereichs 787.

**Dr. Momme Winkelkemper** danke ich für seine Arbeiten zur Anwendung der  $k \cdot p$ -Methode auf Quantenpunkte mit Wurtzit-Kristallstruktur und alles, was er mich in meiner Anfangszeit gelehrt hat.

**Herrn Gordon Callsen** danke ich für sein unermüdliches Interesse an meinen Ergebnissen und seine aufopfernde Arbeit im  $\mu$ -Photolumineszenzlabor sowie unzählige spannende und motivierende Diskussionen über seine Beobachtungen und meine Theorie.

**Dr. Christian Kindel** danke ich für einen Schatz an experimentellen Daten von GaN/AlN Quantenpunkten und die Zusammenarbeit bei meinen ersten Veröffentlichungen.

**Dr. Sven Rodt** danke ich für viele Diskussionen über die Physik in Quantenpunkten.

**Herrn Stefan Kalinowski** danke ich für seine  $\mu$ -Photolumineszenzmessungen.

**Dr. Irina Ostapenko** danke ich für ihre Kathodolumineszenzmessungen vor dem "Migräne-Bildschirm".

**Prof. Dr. Donat J. As** danke ich für die Begutachtung dieser Arbeit.

**Meiner Verlobten Ricarda Pahn** danke ich für ihre liebevolle Unterstützung und ein erfülltes Leben abseits der Arbeit. **Meinen lieben Eltern** danke ich für ihre jahrelange Unterstützung bei so vielen Projekten.



# A Anhang

**Tabelle A.1:** Materialparameter von GaN, AlN und InN, die für die Berechnungen dieser Arbeit verwendet wurden. Diese entstammen den Arbeiten von Patrick Rinke und Momme Winkelkemper zur Zusammenstellung eines konsistenten Parametersatzes<sup>29;55;98</sup>. Jedoch wurde das Vorzeichen des Parameters  $e_{15}$  entsprechend der Veröffentlichungen 23;99;100 korrigiert, welches zum Zeitpunkt der Berechnungen an InGaN-Quantenpunkten noch nicht erfolgt war.

Parameter	GaN	AlN	InN
$a_{lc}$ (nm)	0,3189	0,3112	0,3545
$c_{lc}$ (nm)	0,5185	0,4982	0,5703
$E_{11}$ (GPa)	390	396	223
$E_{12}$ (GPa)	145	137	115
$E_{13}$ (GPa)	106	108	92
$E_{33}$ (GPa)	398	373	224
$E_{44}$ (GPa)	105	116	116
$e_{15}$ (C/m <sup>2</sup> )	-0,326 <sup>23;99-101</sup>	-0,418 <sup>23;99-101</sup>	0,264
$e_{31}$ (C/m <sup>2</sup> )	-0,527	-0,536	-0,484
$e_{33}$ (C/m <sup>2</sup> )	0,895	1,56	1,06
$P_{pyro}$ (C/m <sup>2</sup> )	-0,034	-0,090	-0,042
$\epsilon_r$	9,8 <sup>102</sup>	9,1 <sup>103</sup>	13,8 <sup>104</sup>
$E_g$ (eV)	3,510	6,25	0,69
$\Delta_{KF}$ (eV)	0,010	-0,169	0,040
$\Delta_{SB}$ (eV)	0,017	0,019	0,005
$m_e^{\parallel}/m_0$	0,065	0,322	0,186

$m_e^\perp/m_0$	0,068	0,329	0,209
$E_p^\parallel$ (eV)	17,292	16,972	8,742
$E_p^\perp$ (eV)	16,265	18,165	8,809
$A_1$	-5,800	-3,991	-15,23
$A_2$	-0,550	-0,311	-0,52
$A_3$	5,260	3,671	-14,67
$A_4$	-2,470	-1,147	-7,01
$A_5$	-2,490	-1,329	-6,95
$A_6$	-3,140	-1,952	-9,79
$A_7$	0,049	0,026	0,174
$E_v$ (eV) <sup>105</sup>	0,8	0,0	1,3
$a_1$ (eV)	-4,9	-3,4	-3,5
$a_2$ (eV)	-11,3	-11,8	-3,5
$D_1$ (eV)	-3,7	-17,1	-3,7
$D_2$ (eV)	4,5	7,9	4,5
$D_3$ (eV)	8,2	8,8	8,2
$D_4$ (eV)	-4,1	-3,9	-4,1
$D_5$ (eV)	-4,0	-3,4	-4,0
$D_6$ (eV)	-5,5	-3,4	-5,5

# Literaturverzeichnis

- [1] G. Hönig, G. Callsen, A. Schliwa, S. Kalinowski, C. Kindel, S. Kako, Y. Arakawa, D. Bimberg, and A. Hoffmann, *Nature Communications* **5**, 5721 (2014).
- [2] C. Kindel, G. Callsen, S. Kako, T. Kawano, H. Oishi, G. Hönig, A. Schliwa, A. Hoffmann, and Y. Arakawa, *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* **8**, 408 (2014).
- [3] A. Schliwa, G. Hönig, and D. Bimberg, in *Multi-Band Effective Mass Approximations*, edited by M. Ehrhardt and T. Koprucki (Springer International Publishing, Cham, 2014), vol. 94 of *Lecture Notes in Computational Science and Engineering*, pp. 57–85, ISBN 978-3-319-01426-5.
- [4] G. Hönig, S. Rodt, G. Callsen, I. A. Ostapenko, T. Kure, A. Schliwa, C. Kindel, D. Bimberg, A. Hoffmann, S. Kako, and Y. Arakawa, *Physical Review B* **88**, 045309 (2013).
- [5] I. A. Ostapenko, G. Hönig, C. Kindel, S. Rodt, A. Strittmatter, A. Hoffmann, and D. Bimberg, *Applied Physics Letters* **97**, 063103 (2010).
- [6] C. Kindel, S. Kako, T. Kawano, H. Oishi, Y. Arakawa, G. Hönig, M. Winkelkemper, A. Schliwa, A. Hoffmann, and D. Bimberg, *Physical Review B* **81**, 241309(R) (2010).
- [7] D. Bimberg, *Physik Journal* **5**, 43 (2006).
- [8] D. Bimberg, *Physik Journal* **11**, 25 (2012).
- [9] P. Michler, A. Imamoglu, M. D. Mason, P. J. Carson, G. F. Strouse, and S. K. Buratto, *Nature* **406**, 968 (2000).

- [10] A. Lochmann, E. Stock, O. Schulz, F. Hopfer, D. Bimberg, V. A. Haisler, A. I. Toropov, A. K. Bakarov, and A. K. Kalagin, *Electronics Letters* **42**, 22 (2006).
- [11] S. Kako, C. Santori, K. Hoshino, S. Götzinger, Y. Yamamoto, and Y. Arakawa, *Nature materials* **5**, 887 (2006).
- [12] M. Scholz, S. Buettner, O. Benson, A. I. Toropov, A. K. Bakarov, A. K. Kalagin, A. Lochmann, E. Stock, O. Schulz, F. Hopfer, V. A. Haisler, and D. Bimberg, *Optics Express* **15**, 9107 (2007).
- [13] D. Bimberg, E. Stock, A. Lochmann, A. Schliwa, J. A. Töfflinger, W. Unrau, M. Munnix, S. Rodt, V. A. Haisler, A. I. Toropov, A. K. Bakarov, and A. K. Kalagin, *IEEE Photonics Journal* **1**, 58 (2009).
- [14] M. J. Holmes, K. Choi, S. Kako, M. Arita, and Y. Arakawa, *Nano Letters* **14**, 982 (2014).
- [15] O. Benson, C. Santori, M. Pelton, and Y. Yamamoto, *Physical Review Letters* **84**, 2513 (2000).
- [16] R. M. Stevenson, R. J. Young, P. Atkinson, K. Cooper, D. A. Ritchie, and A. J. Shields, *Nature* **439**, 179 (2006).
- [17] N. Akopian, N. H. Lindner, E. Poem, Y. Berlatzky, J. Avron, D. Gershoni, B. D. Gerardot, and P. M. Petroff, *Physical Review Letters* **96**, 130501 (2006).
- [18] R. Johne, N. Gippius, G. Pavlovic, D. Solnyshkov, I. Shelykh, and G. Malpuech, *Physical Review Letters* **100**, 240404 (2008).
- [19] C. L. Salter, R. M. Stevenson, I. Farrer, C. A. Nicoll, D. A. Ritchie, and A. J. Shields, *Nature* **465**, 594 (2010).
- [20] R. Stevenson, C. Salter, J. Nilsson, A. Bennett, M. Ward, I. Farrer, D. Ritchie, and A. Shields, *Physical Review Letters* **108**, 1 (2012).
- [21] D. Simeonov, A. Dussaigne, R. Butté, and N. Grandjean, *Physical Review B* **77**, 75306 (2008).
- [22] S. Tomić and N. Vukmirović, *Physical Review B* **79**, 245330 (2009).

- [23] S. Tomić and N. Vukmirović, *Physical Review B* **86**, 159902(E) (2012).
- [24] R. Seguin, A. Schliwa, S. Rodt, K. Pötschke, U. Pohl, and D. Bimberg, *Physical Review Letters* **95**, 257402 (2005).
- [25] Diesen Rekord halten unveröffentlichte Messungen von Herrn Stefan Kalinowski an GaN/AlN-Quantenpunkten, gewachsen von Herrn André Strittmatter.
- [26] Studie von Gordon Callsen et al.: Kopplungsverhalten von Phononen an Exzitonen in GaN/AlN Quantenpunkten, to be published: 2015.
- [27] S. Amloy, K. H. Yu, K. F. Karlsson, R. Farivar, T. G. Andersson, and P. O. Holtz, *Applied Physics Letters* **99**, 251903 (2011).
- [28] O. Stier, Doktorarbeit, Technische Universität Berlin (2000).
- [29] M. Winkelkemper, Doktorarbeit, Technische Universität Berlin (2008).
- [30] M. Winkelkemper, A. Schliwa, and D. Bimberg, *Physical Review B* **74**, 155322 (2006).
- [31] M. Winkelkemper, R. Seguin, S. Rodt, A. Schliwa, L. Reißmann, A. Strittmatter, A. Hoffmann, and D. Bimberg, *Journal of Applied Physics* **101**, 113708 (2007).
- [32] M. Winkelkemper, M. Dworzak, T. P. Bartel, A. Strittmatter, A. Hoffmann, and D. Bimberg, *Physica Status Solidi (b)* **245**, 2766 (2008).
- [33] M. Winkelkemper, R. Seguin, S. Rodt, A. Hoffmann, and D. Bimberg, *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**, 454211 (2008).
- [34] M. Winkelkemper, R. Seguin, S. Rodt, A. Schliwa, L. Reißmann, A. Strittmatter, A. Hoffmann, and D. Bimberg, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **40**, 2217 (2008).
- [35] F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, *Physical Review B* **56**, R10024 (1997).
- [36] F. Bernardini and V. Fiorentini, *Phys. Rev. B* **57**, R9427 (1998).

- [37] O. Ambacher, J. Majewski, C. Miskys, A. Link, M. Hermann, M. Eickhoff, M. Stutzmann, F. Bernardini, V. Fiorentini, V. Tilak, B. Schaff, and L. F. Eastman, *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 3399 (2002).
- [38] A. D. Andreev and E. P. O'Reilly, *Physical Review B* **62**, 15851 (2000).
- [39] V. A. Fonoberov and A. A. Balandin, *Journal of Applied Physics* **94**, 7178 (2003).
- [40] D. Bimberg, M. Grundmann, and N. N. Ledentsov, *Quantum Dot Heterostructures* (Wiley, Weinheim, 1999), ISBN 978-0-471-97388-1.
- [41] V. A. Shchukin, N. N. Ledentsov, and D. Bimberg, *Epitaxy of Nanostructures (NanoScience and Technology)* (Springer, 2003), 1st ed., ISBN 978-3-662-07066-6.
- [42] W. R. L. Lambrecht, B. Segall, J. Rife, W. R. Hunter, and D. K. Wickenden, *Phys. Rev. B* **51**, 13516 (1995).
- [43] L. Eckey, Doktorarbeit, Technische Universität Berlin (1998).
- [44] G. Bastard, E. E. Mendez, L. L. Chang, and L. Esaki, *Phys. Rev. B* **28**, 3241 (1983).
- [45] T. Nakaoka, S. Kako, and Y. Arakawa, *Physical Review B* **73**, 121305(R) (2006).
- [46] D. A. B. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen, A. C. Gossard, W. Wiegmann, T. H. Wood, and C. A. Burrus, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2173 (1984).
- [47] H.-J. Polland, L. Schultheis, J. Kuhl, E. O. Göbel, and C. W. Tu, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2610 (1985).
- [48] A. D. Andreev and E. P. O'Reilly, *Applied Physics Letters* **79**, 521 (2001).
- [49] S. F. Borg, *Matrix-Tensor Methods in Continuum Mechanics* (Van Nostrand, Princeton, NJ, 1963), ISBN 978-981-02-0166-1.
- [50] M. Suzuki and T. Uenoyama, in *Group-III-Nitride Semiconductor Compounds*, edited by B. Gil (Clarendon, Oxford, 1998), chap. 8, p. 307, ISBN 978-0-19-850159-6.
- [51] G. Bastard and J. A. Brum, *IEEE J. Quant. Electron.* **22**, 1625 (1986).

- [52] D. Gershoni, C. H. Henry, and G. A. Baraff, *IEEE J. Quant. Electron.* **29**, 2433 (1993).
- [53] S. L. Chuang and C. S. Chang, *Phys. Rev. B* **54**, 2491 (1996).
- [54] A. Schliwa, Doktorarbeit, Technische Universität Berlin (2007).
- [55] P. Rinke, M. Winkelkemper, A. Qteish, D. Bimberg, J. Neugebauer, and M. Scheffler, *Physical Review B* **77**, 16 (2008).
- [56] A. Haug, *Theoretische Festkörperphysik*, vol. I (Franz Deuticke, Vienna, 1964).
- [57] K. Cho, *Phys. Rev. B* **14**, 4463 (1976).
- [58] R. Zimmermann and E. A. Muljarov (2005), private Korrespondenz zwischen A. Schliwa und R. Zimmermann.
- [59] F. Widmann, J. Simon, B. Daudin, G. Feuillet, J. L. Rouvière, N. T. Pelekanos, and G. Fishman, *Phys. Rev. B* **58**, R15989 (1998).
- [60] K. Hoshino, S. Kako, and Y. Arakawa, *Applied Physics Letters* **85**, 1262 (2004).
- [61] O. Marquardt, T. Hickel, and J. Neugebauer, *Journal of Applied Physics* **106** (2009).
- [62] D. P. Williams, S. Schulz, A. D. Andreev, and E. P. O'Reilly, *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of* **15**, 1092 (2009).
- [63] J. W. Robinson, J. H. Rice, K. H. Lee, J. H. Na, R. A. Taylor, D. G. Hasko, R. A. Oliver, M. J. Kappers, C. J. Humphreys, and G. A. D. Briggs, *Applied Physics Letters* **86**, 213103 (2005).
- [64] T. Nakaoka, S. Kako, and Y. Arakawa, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **32**, 148 (2006).
- [65] W. Nolting, in *Grundkurs: Theoretische Physik 3. Elektrodynamik* (Verlag Zimmermann-Neufang, 1990), chap. 2.2.8, p. 91 f., ISBN 3-922410-20-0.
- [66] R. Seguin, S. Rodt, A. Strittmatter, L. Reißmann, T. Bartel, A. Hoffmann, D. Bimberg, E. Hahn, and D. Gerthsen, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4023 (2004).

- [67] V. Ranjan, G. Allan, C. Priester, and C. Delerue, *Physical Review B* **68**, 115305 (2003).
- [68] T. Saito and Y. Arakawa, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **15**, 169 (2002).
- [69] D. P. Williams, A. D. Andreev, and E. P. O'Reilly, *Superlattices and Microstructures* **36**, 791 (2004).
- [70] I. Ostapenko, *Doktorarbeit, Technische Universität Berlin* (2012).
- [71] S. A. Empedocles, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, *Physical Review Letters* **77**, 3873 (1996).
- [72] V. Türck, S. Rodt, O. Stier, R. Heitz, R. Engelhardt, U. W. Pohl, D. Bimberg, and R. Steingrüber, *Physical Review B* **61**, 9944 (2000).
- [73] S. Rodt, R. Heitz, A. Schliwa, R. L. Sellin, F. Guffarth, and D. Bimberg, *Physical Review B* **68**, 035331 (2003).
- [74] R. Bardoux, T. Guillet, P. Lefebvre, T. Taliercio, T. Bretagnon, S. Rousset, B. Gil, and F. Semond, *Physical Review B* **74**, 195319 (2006).
- [75] C. H. Kindel, *Doktorarbeit, The University of Tokyo* (2010).
- [76] C. Kindel, S. Kako, T. Kawano, H. Oishi, and Y. Arakawa, *Japanese Journal of Applied Physics* **48**, 04C116 (2009).
- [77] A. L. Efros, *Soviet Physics Semiconductors-Ussr* **16**, 772 (1982).
- [78] L. Banyai, Y. Z. Hu, M. Lindberg, and S. W. Koch, *Phys. Rev. B* **38**, 8142 (1988).
- [79] W. Que, *Phys. Rev. B* **45**, 11036 (1992).
- [80] E. Wigner, *Physical Review* **46**, 1002 (1934).
- [81] S. M. Reimann, M. Koskinen, M. Manninen, and Q. M. Carlo, *Physical Review B* **62**, 8108 (2000).
- [82] B. Reusch, W. Häusler, and H. Grabert, *Physical Review B* **63**, 113313 (2001).

- [83] J. Coraux, B. Amstatt, J. Budagoski, E. Bellet-Amalric, J.-L. Rouvière, V. Favre-Nicolin, M. Proietti, H. Renevier, and B. Daudin, *Physical Review B* **74**, 1 (2006).
- [84] B. Daudin, *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**, 473201 (2008).
- [85] V. A. Shchukin and D. Bimberg, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1125 (1999).
- [86] V. D. Kulakovskii, G. Bacher, R. Weigand, T. Kümmell, A. Forchel, E. Borovitskaya, K. Leonardi, and D. Hommel, *Physical Review Letters* **82**, 1780 (1999).
- [87] O. Stier, M. Grundmann, and D. Bimberg, *Physical Review B* **59**, 5688 (1999).
- [88] V. Mlinar and A. Zunger, *Physical Review B* **80**, 205311 (2009).
- [89] G. Callsen, A. Carmele, G. Hönig, C. Kindel, J. Brunmeier, M. R. Wagner, E. Stock, J. S. Reparaz, A. Schliwa, S. Reitzenstein, A. Knorr, A. Hoffmann, S. Kako, and Y. Arakawa, *Phys. Rev. B* **87**, 245314 (2013).
- [90] G. Sallen, A. Tribu, T. Aichele, R. André, L. Besombes, C. Bougerol, M. Richard, S. Tatarenko, K. Kheng, and J.-P. Poizat, *Nature Photonics* **4**, 696 (2010).
- [91] T. Nowozin, A. Marent, G. Hönig, A. Schliwa, D. Bimberg, A. Beckel, B. Marquardt, A. Lorke, and M. Geller, *Physical Review B* **84**, 075309 (2011).
- [92] I. A. Ostapenko, G. Hönig, S. Rodt, A. Schliwa, A. Hoffmann, D. Bimberg, M.-R. Dachner, M. Richter, A. Knorr, S. Kako, and Y. Arakawa, *Physical Review B* **85**, 081303(R) (2012).
- [93] Studie von Gerald Hönig und Gordon Callsen et al.: Linienbreitenverhältnisse von Exziton und Biexziton mit unterschiedlichen Emissionsenergien, to be published: 2015.
- [94] G. Bester, S. Nair, and A. Zunger, *Physical Review B* **67**, 161306 (R) (2003).
- [95] R. Seguin, S. Rodt, a. Strittmatter, L. Reißmann, T. P. Bartel, A. Hoffmann, D. Bimberg, E. Hahn, and D. Gerthsen, *Applied Physics Letters* **84**, 4023 (2004).
- [96] H. Htoon, M. Furis, S. A. Crooker, S. Jeong, and V. I. Klimov, *Physical Review B* **77**, 1 (2008).

- [97] M. J. Fernée, B. N. Littleton, and H. Rubinsztein-Dunlop, *ACS Nano* **3**, 3762 (2009).
- [98] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, *Journal of Applied Physics* **94**, 3675 (2003).
- [99] J. Pal, G. Tse, V. Haxha, M. A. Migliorato, and S. Tomić, *Physical Review B* **84**, 085211 (2011).
- [100] S. Schulz, M. A. Caro, E. P. O'Reilly, and O. Marquardt, *Phys. Rev. B* **84**, 125312 (2011).
- [101] K. Tsubouchi and N. Mikoshiba, *IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics* **32**, 634 (1985).
- [102] Mittelwert aus den Referenzen 106–110.
- [103] Mittelwert aus den Referenzen 106;107.
- [104] Mittelwert aus den Referenzen 106;111.
- [105] S. H. Wei and A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2719 (1996).
- [106] F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3958 (1997).
- [107] S. M. Komirenko, K. W. Kim, M. A. Stroschio, and M. Dutta, *Phys. Rev. B* **59**, 5013 (1999).
- [108] A. S. Barker, Jr. and M. Ilegems, *Phys. Rev. B* **7**, 743 (1973).
- [109] T. Azuhata, T. Sota, K. Suzuki, and S. Nakamura, *J. Phys.: Cond. Matt.* **7**, 1949 (1995).
- [110] T. Deguchi, D. Ichiryu, K. Toshikawa, K. Sekiguchi, T. Sota, R. Matsuo, T. Azuhata, M. Yamaguchi, T. Yagi, S. Chichibu, and S. Nakamura, *J. Appl. Phys.* **86**, 1860 (1999).
- [111] V. Y. Davydov, V. V. Emtsev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, and V. D. Petrikov, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3297 (1999).