Tight-Binding Simulationen von InAs/GaAs Quantenpunkten

vorgelegt von
Diplom-Physiker
Alexander Kleinsorge
aus Berlin

von der Fakultät II-Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
DOCTOR RERUM NATURALIUM

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:
Vorsitzender: Prof. Dr. Mario Dähne
Gutachter: Prof. Dr. Eckehard Schöll
Gutachter: Prof. Dr. Matthias Scheffler (FHI der MPG Berlin)
Gutachter: Prof. Dr. Peter Kratzer (Universität Duisburg-Essen)

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 23.06.2008

Berlin 2008
D 83

Easier to solve a problem when you know a lot about it. (G. W. Bush)

Kurzfassung

Seit einigen Jahren ist das technische Potential von selbstorganisiert gewachsenen Quantenpunkten (QDs) bekannt. Um sie jedoch als effektive Lichtquelle oder Speicherelement nutzen zu können, müssen ihre elektronischen Eigenschaften vorhersagbar sein. Daher untersuche ich in dieser Arbeit InAs-Quantenpunkte auf einem Substrat aus GaAs. Nachdem die Atompositionen mit einem Viel-Körper-Potential vom Abell-Tersoff-Typ relaxiert wurden, berechnete ich die elektronische Struktur mit Hilfe der Tight-Binding-Methode, welche für solch große Systeme sinnvoll ist.

Beim Betrachten der Abhängigkeit der Wellenfunktionen von der Form, Größe und Temperatur zeigte sich die Wirkung der Verspannung als Hauptanteil an der P-Aufspaltung. Da typischerweise flache QDs (relativ zur lateralen Ausdehnung) gewachsen werden, hängt die Energie der gebundenen Zustände hauptsächlich von deren Höhe ab. Die Kristallorientierung hat einen deutlichen Einfluss auf die Wellenfunktionen. Zudem können nun STS-Experimente, die den Zusammenhang von Form und Wellenfunktion untersuchten, besser verstanden werden.

Da Halbleiter-Quantenpunkte gleichzeitig mit einem Elektron und einem Loch besetzt sein können, tritt (auf Grund deren unterschiedlichen Verhaltens im QD) ein Dipolmoment dieses Exzitons auf. Dies stellt einen weiteren experimentellen Zugang zu den inneren Details dar. Ich ermittle das Zusammenspiel von Kompositionsprofil und Dipolmoment. Die Wirkung zusätzlicher Potentiale (Piezoelektrizität, äussere homogene und inhomogene elektrische Felder) ist auch Gegenstand meiner Untersuchungen.

Abschließend führe ich noch kMC-Simulationen durch, um Annealing-Experimente besser verstehen zu können. Ich konnte die Abnahme der PL-Peakbreite erklären und eine Auswirkung des Verspannungsfeldes auf den Diffusionsverlauf (und daraus folgende elektronische Eigenschaften) zeigen.

Zusammenfassung, siehe Kapitel 6.

Abstract

For several years, the technological potential of self-organized grown quantum dots (QD) has been known. Their usage as an effective light source or memory requires the precise prediction of their electronic properties. Hence, this report will study InAs quantum dots at GaAs substrate. After relaxing the atomic positions with a many body potential of Abell-Tersoff type, I calculated the electronic structure using the Tight-Binding method which is reasonable for large systems.
During the investigation of wavefunctions depend on the shape, size and temperature, the impact of strain showed up as the main reason for the p-splitting. Typically flat QDs (relative to lateral dimensions) are grown, therefore the energy of bound states depends mostly on their height. The crystal's orientation had a strong impact on the wavefunctions. Moreover, the understanding of STS experiments, which inspected the connection between shape and wavefunction, is better now.
Because of the possible simultaneous occupation of semiconductor quantum dots with an electron and a hole, there is a dipole moment of the exciton (due to their different behaviour inside the QD). This is a further experimental access to inner details of the QD. I ascertained the interplay of composition profile and dipole moment. The force caused by additional potentials (piezoelectricity, outer homogen and inhomogen electrical fields) was also an subject of my inquiries.
To conclude, I executed kMC simulations, to better apprehend the annealing experiments. I was able to explain the narrowing of the PL peak width better. Furthermore I showed a ramification of the strain field to the diffusion development (and the following electronic properties).

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung/Motivation **1**
1.1 Zu klärende Experimente 1
1.1.1 Freistehende Quantenpunkte 2
1.1.2 Kompositionsprofil an überwachsenen Quantenpunkten 2
1.1.3 Thermisches Ausheilen von überwachsenen QDs 4

2 Grundlagen **8**
2.1 Formen 8
2.2 Effekt der Temperatur auf die Verspannung 9
2.3 Eigenschaften der Konfiguration 10
2.4 Zinkblende-Struktur 12
2.5 Druck im Quantenpunktinneren 12

3 Methodik **13**
3.1 Verspannungsfeld (Strain) 13
3.2 Tight-Binding 13
3.2.1 Ein-Elektron-Betrachtung 14
3.2.2 Tight-Binding-Näherung 14
3.2.3 Atomare Orbitale 15
3.2.4 Slater-Koster-Wechselwirkung 15
3.2.5 SK-Parameter 16
3.2.6 Hybridbindungen 17
3.3 Bandstruktur Bulk 17
3.3.1 Phasenfaktor 17
3.3.2 Wechselwirkungen - Bulk bis 2. NN 18
3.3.3 Verspannung 20
3.4 Vielteilchentheorie 22
3.5 Alternative Methoden für QDs 22
3.6 Piezoelektrischer Effekt 24
3.6.1 2. Ordnung 24
3.7 Exzitonen 25
3.8 Lösungsverfahren (Solver) 26
3.9 KMC Intermixing (Vermischung) 26

3.10 Symmetrie . . . 28
3.10.1 Potentiale . . . 28

4 Parameter **29**
4.1 Bandstruktur Bulk . . . 29
4.1.1 Hetero-Struktur . . . 31
4.2 Temperatur 0 K / 300 K . . . 33
4.3 Effektive Massen . . . 35
4.4 Oberflächen-Parameter . . . 36
4.4.1 Grenzen der Relaxation . . . 36
4.4.2 Grenzen des Tight-Binding . . . 38
4.4.3 Parameter für Wasserstoff . . . 38
4.4.4 (110) Oberflächen . . . 39
4.5 Bulk GW . . . 42

5 Ergebnisse **46**
5.1 Energien für QD-Pyramiden - Skalieren . . . 47
5.2 Energien für abgeschnittene Pyramiden . . . 49
5.3 Erste angeregte Elektronzustände . . . 52
5.3.1 Bevorzugte Richtungen . . . 52
5.3.2 Methodenvergleich der Energien . . . 52
5.3.3 P-Aufspaltung . . . 55
5.3.4 Wirkung der Verspannung . . . 55
5.3.5 Richtung von P1 . . . 56
5.4 Freistehende QDs . . . 58
5.4.1 Oberflächenzustände . . . 59
5.5 Formen . . . 61
5.6 Piezoelektrizität . . . 64
5.7 Exzitonen-Bindungsenergie . . . 64
5.8 Wirkung der Benetzungsschicht . . . 65
5.9 Dipolmoment bei Kompositionsprofil InGaAs . . . 68
5.9.1 Kompositionsprofil . . . 69
5.10 Stark-Effekt . . . 71
5.10.1 P-Aufspaltung unter geladener STM-Spitze . . . 72
5.11 Vermischung (Intermixing) . . . 74
5.11.1 Durchmischungsvorgang . . . 75
5.11.2 Wellenfunktionen . . . 77
5.11.3 Differenz der Relaxationsenergie . . . 83
5.11.4 Peakbreite . . . 83

6 Zusammenfassung **86**

7 Anhang **89**
7.1 Wachstum 89
7.1.1 Wachstumsmodi 90
7.2 Ressourcen 90
7.3 8-Band-KP 91
7.4 Speichern der Sparse-Matrix 93
7.5 Dimere 94
7.6 Andere Parametrisierungen 95
7.7 Lösungsverfahren (Solver) 96
7.7.1 CG-Verfahren ohne Vorkonditionierung 96
7.7.2 Folded Spectrum Method (FSM) 96
7.7.3 Poisson 98
7.7.4 Lanczos 101
7.7.5 Jacobi-Davidson-Bibliotheken 101
7.8 Hartree-Energie (Numerik) 102
7.9 Symmetrie-Vereinfachungen 104

Literatur **116**

Kapitel 1

Einführung/Motivation

Seit vielen Jahren ist das Wachstum der Forschungsbereiche Mikroelektronik und Nanotechnologie ungebrochen, wobei die Details der Bauteile in der inzwischen zum Alltag gehörenden Mikroelektronik zusehends schrumpfen und quasi in die Nanotechnologie übergehen. Zur Nanotechnologie gehören alle technologischen Konstrukte, bei der die Gesetze der Quantenmechanik an Bedeutung gewinnen. Ich möchte hier die Quantenpunkte (engl. quantum dots, QD) herausgreifen, da sie ein relativ neues Forschungsobjekt unter den so genannten niederdimensionalen Halbleitern sind. An ihnen kann man deutlich einen aufkommenden Trend, der auch in anderen Bereichen der Wissenschaft an Bedeutung gewinnt, sehen: der Übergang von herkömmlicher Konstruktion zu selbstorganisiertem Entstehen. Mit diesem neuen Ansatz sinkt der Herstellungsaufwand eines Bauteils erheblich, was sich letzten Endes positiv auf die Kosten auswirkt. Quantenpunkte zum Beispiel eignen sich als Lichtquelle mit wählbarer Wellenlänge, Speicherelemente und Einzelphotonenquelle [1]. Auf Grund der Halbleitereigenschaften und des beherrschbaren Wachstumsprozesses betrachten wir hier die Materialkombination $GaInAs$, also $InAs$(QD) auf $GaAs$(Substrat).
Zudem wurden kürzlich in $GaAs$ bewegliche Quantenpunkte (eingefangen in Paketen aus Oberflächenwellen) realisiert [2].

1.1 Zu klärende Experimente

Das Ziel dieser theoretischen Arbeit ist es, Fragen, die sich aus den folgenden Experimenten ergeben, mit Hilfe von Tight-Binding Rechnungen zu beantworten.
Da die Bandlücke von $InAs$ und $GaAs$ abhängig von der Temperatur ist [3] [4, 3.3.1], fittete ich zuerst neue Parameter, um diesen Effekt zu berücksichtigen. Es werden ausschließlich selbstorganisiert auf GaAs (001) gewachsene $In_xGa_{1-x}As$ Quantenpunkte betrachtet.

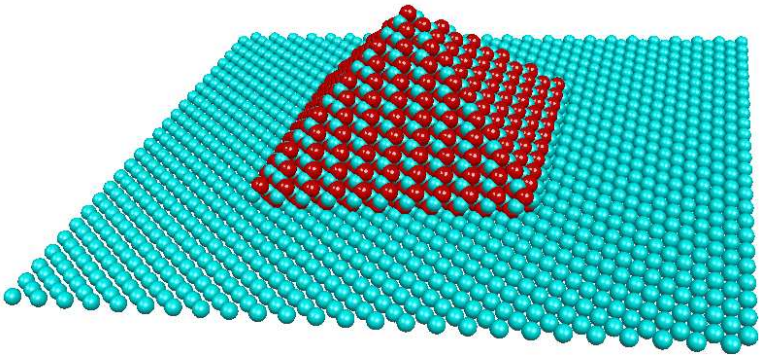

Abbildung 1.1: Pyramidenförmiger Quantenpunkt mit Wettinglayer (ideal, Arsen rot, Indium blau)

1.1.1 Freistehende Quantenpunkte

Anhand von STM (Scanning Tunneling Microscope) Messungen an freistehenden *InAs/GaAs* Quantenpunkten konnten *Costantini et al.* [5] zeigen, dass die begrenzenden Ebenen immer bestimmte Indizes (z. B. {111}, {101}, {137}) haben (siehe auch [6, 7]). Der Grund ist die Abhängigkeit der Oberflächenenergie von der Orientierung, welche bei bestimmten (oft niedrigen) Indizes kleiner ausfällt und daher solche Orientierungen stabiler sind. Daher werden die hier in dieser Arbeit betrachteten Quantenpunkte durch Ebenen begrenzt, die zu den gefundenen Indizes gehören (außer bei den Diffusionsrechnungen, wo die Grenzen unscharf, also ausgewaschen sind).
Als Methode zur direkten Messung der Wellenfunktion innerhalb eines Quantenpunktes eignet sich die auf STM aufbauende STS (Scanning Tunneling Spectrocscopy), welche von *Maltezopoulus, Morgenstern et al.* [8](siehe Abb.: 1.2) zur Messung von Form (nur STM) und Elektronenzuständen verwendet wurde. Darin zeigte sich das Fehlen bestimmter, in $k{\cdot}p$-Rechnungen [9] vorhandener, angeregter Elektronenzustände. Daher soll hier der Grund für deren Fehlen gefunden werden. Es könnte sich hier um eine Beeinflussung der Zustände durch das Potential der geladenen Messspitze, um eine einfache Auswirkung der Formanisotropie (ungleiche Ausdehnung in den Richtungen [110]/[1$\bar{1}$0]) oder gar um Inhomogenitäten innerhalb einzelner Quantenpunkte handeln.

1.1.2 Kompositionsprofil an überwachsenen Quantenpunkten

Dass die Zusammensetzung von selbstorganisiert gewachsenen Quantenpunkten aus *InAs* nicht homogen ist, zeigten mehrere Gruppen mittels X-STM (engl. Cross-Sectional Scanning Tunneling Microscopy), wobei die

Probe gebrochen und dann die Bruchkante vermessen wird, um z. B. überwachsene Proben zu charakterisieren.
Mit Hilfe dieser Methode zeigte *Liu et al.* [10](siehe Abb.: 1.5) an mit MEE (migration enhanced epitaxy, ähnlich MBE, wobei eine separate alternierende Deposition der einzelnen Schichten durchgeführt wird) bei $T = 510°C$ gewachsenen $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ QD, dass es ein nicht triviales Zusammensetzungsprofil gibt und ein indiumreicher Kern existiert, der sich gut durch eine invertierte Pyramidenform (auf dem Kopf stehend, Spitze zeigt nach unten) beschreiben lässt und über eine winkelabhängige Funktion $c(\varphi)$ angenähert werden kann (siehe Abb.: 5.19). Dieses Verhalten kommt auch in *Lenz et al.* [11](siehe Abb.: 1.4) an MOCVD (metal organic chemical vapor phase epitaxy) gewachsenen $In_{0.8}Ga_{0.2}As$ QD in $In_{0.1}Ga_{0.9}As$ heraus. Da eher abgeflachte Pyramiden mit einem indiumreichen Kern (der sich wiederum nach unten verjüngt) gefunden wurden, soll der Effekt des Abschneidens hier untersucht werden. Die Abmessungen der Quantenpunkte, die in meiner Arbeit modelliert wurden, orientieren sich an diesen experimentell mit XSTM [11] gefundenen Abmessungen ($h < 50$Å, $d \approx 100$Å). Einen Anstieg der Indiumkonzentration mit der Höhe $c(z)$ in aufrechten Pyramidenstümpfen beschreiben die Ergebnisse von *Bruls et al.* [12, Fig.4] (siehe Abb.: 1.3) an mit MBE (molecular beam epitaxy) bei $T = 512°C$ gewachsenen Quantenpunkten der Größe 260x50Å , welche einen linearen vertikalen Indiumgradienten zeigen. Die laterale Ausdehnung nimmt zwar mit der Höhe ab, jedoch steigt der Indiumanteil zur Spitze hin an. Die beiden hier vorgeschlagenen analytischen Beschreibungen der Indiumkonzentration $c(z)$ und $c(\varphi)$ erzeugen beide ein Minimum nahe des Wettinglayers und ein Maximum an der oberen Begrenzung. Daraus wird sich zeigen, wie Zusammensetzungsprofile, die ein Indiummaximum nahe der Spitze der Pyramide haben, mit den folgenden Messungen zusammenhängen.
Mit der Stark-Effekt-Spektroskopie (Anlegen eines starken elektrischen Feldes und Messen des Lichtstromes durch Photolumineszenz PL) erzielte Messungen zeigten ihr Energiemaximum bei negativem Feld und wurden von *Fry et al.* [13] (siehe Abb.: 1.6) als ein invertiertes Dipolmoment des Grundzustands-Exzitons interpretiert (das Elektron sitzt unter dem Loch $\Rightarrow$ invertierter Dipol: $\Delta z<0$). Dies steht im Widerspruch zu allen vorherigen theoretischen Arbeiten, die eine Zunahme der Indiumkonzentration an der Basis (relativ zur Wachstumsrichtung: unten) und eine sich verjüngende Form zur oberen Begrenzung hin (Spitze oben) annahmen, so wie es zu diesem Zeitpunkt auf Grund von STM-Messungen an freistehenden Quantenpunkten Stand der Dinge war. Dieser Widerspruch wird in dieser Arbeit aufgelöst werden.
Weiterhin werde ich zeigen, dass schon geringe Änderungen der quantenpunktnahen Indiumkonzentration einen deutlichen Einfluss auf das Dipolmoment haben können.

Grundsätzlich ist zu sagen, dass verschiedenste Wachstumsmethoden mit

zusätzlich veränderlichen Parametern existieren, die alle variable Formen, Größen und Konzentrationsprofile hervorbringen, wie es auch die folgenden XSTM-Abbildungen darstellen. Diese Arbeit soll zeigen, dass einige Details der elektronischen Struktur nur mit einer atomistischen Behandlung von Verspannungsfeld und elektronischer Struktur beschrieben werden können.

1.1.3 Thermisches Ausheilen von überwachsenen QDs

Die Folgen einer kontinuierlichen räumlichen Variation der Indium-Konzentration sind auch Thema dieser Arbeit, da auch Diffusionsprozesse analysiert werden. Die Wirkung des thermischen Ausheilens (thermal annealing) wurde u. a. von *Malik et al.* [14] (siehe Abb.: 1.7) beschrieben. Es zeigt sich ein verlangsamender Anstieg der Photolumineszenzenergie mit fortschreitendem Diffusionsprozess, wobei sich die Peakbreite gleichzeitig verringert. Diese beiden Beobachtungen werde ich aufklären.

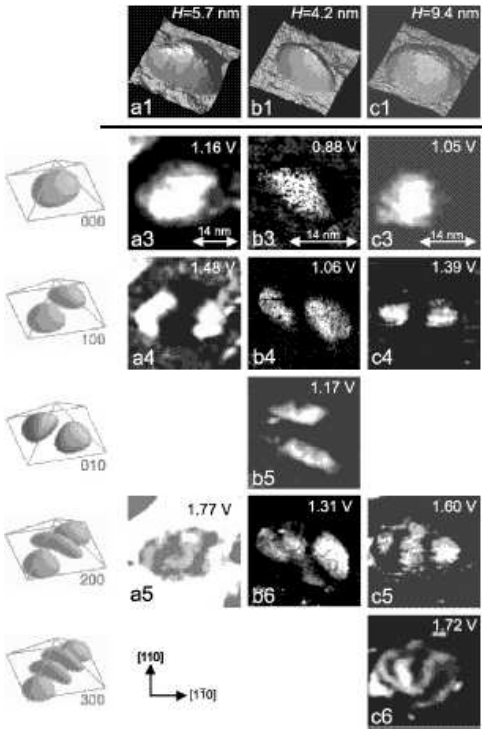

Abbildung 1.2: Experiment *Maltezopoulos et al.*: Bei der Visualisierung der Zustände in freistehenden $In_{0.6}Ga_{0.4}As$ QDs mittels STS zeigten sich bestimmte angeregte Elektronenzustände nicht, die jedoch in vereinfachten $k \cdot p$ Rechnungen vorhanden waren. (aus: [8])

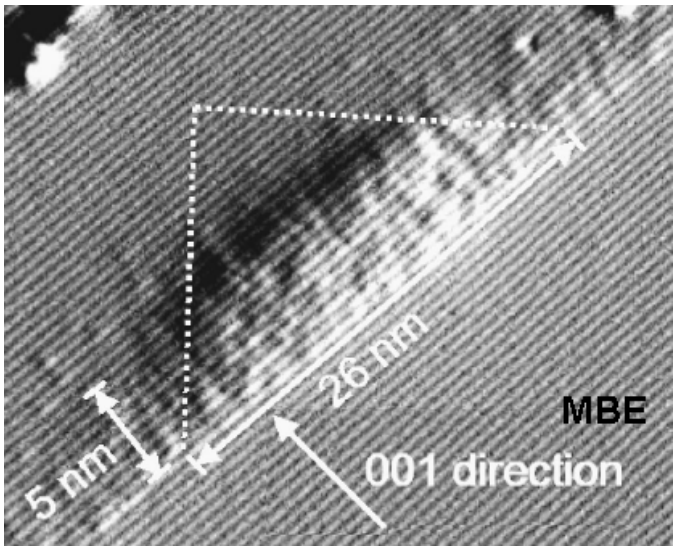

Abbildung 1.3: Experiment *Bruls et al.*: XSTM ermöglicht die Visualisierung des inneren Kompositionsprofils $c(\mathbf{r})$ von bedeckten QDs. Mit MBE bei $T = 512°C$ gewachsene QDs der Größe 260x50Å zeigen einen Indiumgradienten von $In_{0.6}Ga_{0.4}As$ am Fundament, der linear bis zu reinem $InAs$ an der Oberseite anwächst. (aus: [12])

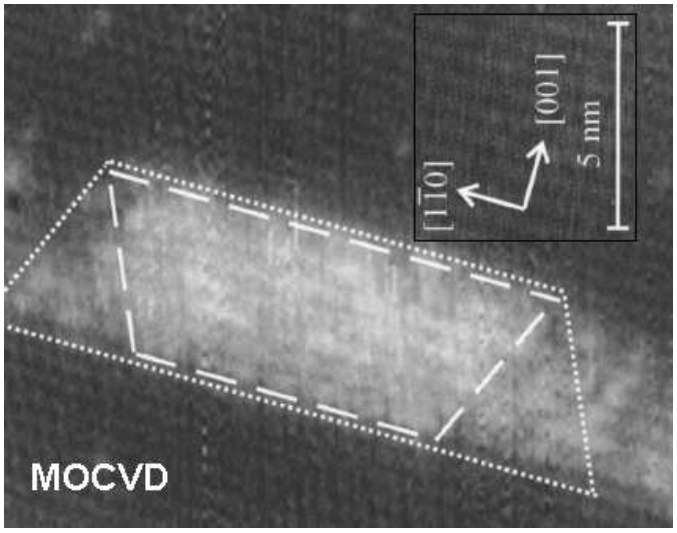

Abbildung 1.4: Experiment *Lenz et al.*: XSTM-Bilder, die das seitliche Profil MOCVD-gewachsener $In_{0.8}Ga_{0.2}As$ QDs in $In_{0.1}Ga_{0.9}As$ darstellen, zeigen Pyramidenstümpfe mit sich zum Wettinglayer hin verjüngender Ausdehnung. (aus: [11])

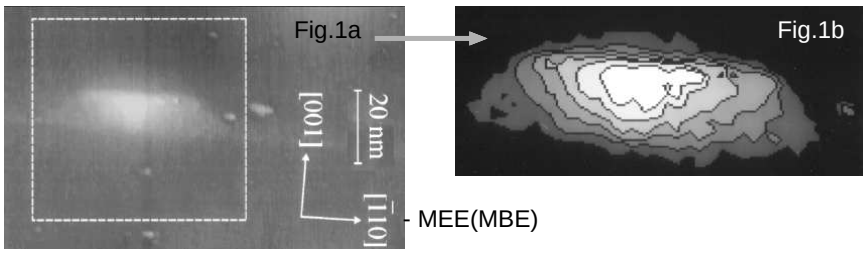

Abbildung 1.5: Experiment *Liu et al.*: MEE (MBE) Wachstum, bei dem eine separate alternierende Deposition der einzelnen Schichten durchgeführt wird, von $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ QDs bei $T = 510°C$ führt zu Strukturen (XSTM) mit indiumreichem Kern, dessen Spitze nach unten zeigt (entgegen der Wachstumsrichtung). (aus: [10])

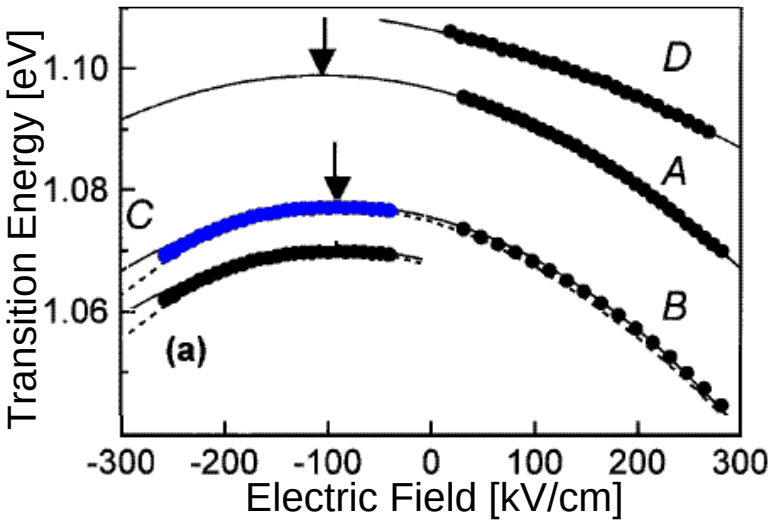

Abbildung 1.6: Experiment von *Fry et al.*: Photolumineszenz-Spektren PL in Abhängigkeit der Stärke eines hohen vertikalen elektrischen Feldes (Stark-Effekt). Das MBE-Wachstum auf GaAs (001) bei $T = 500°C$ erzeugte dabei Quantenpunkte der Größe 180x85Å (A-C) oder 150x35Å (D), die innerhalb eines (p-i-n) Übergangs liegen. Die Maxima der gefitteten Parabeln liegen bei negativer Feldstärke (Pfeile). Wenn man das Spektrum der Messung C verschiebt (zu blau), liegen die Datenpunkte auf demselben Fit wie B.
(aus: [13])

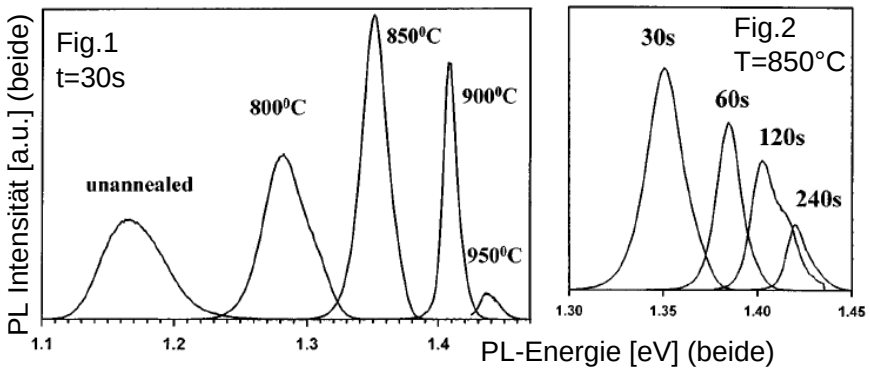

Abbildung 1.7: Experiment *Malik et al.*: Erst MBE Wachstum bei $T = 520°C$, dann Annealing bei 800°C - 950°C und Messung der hier gezeigten PL-Spektren (Intensität über Energie). Die Peakenergie steigt mit dem Diffusionsprozess an und die Peakbreite wird schmaler. (aus: [14])

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Formen

Es gibt einige grundlegende Formen von Quantenpunkten. Die ersten und auch häufigsten theoretischen Arbeiten betrachten eine Pyramidenform, die auch abgeschnitten (engl. truncated) sein kann. Ein genauerer experimenteller Blick [5] zeigt zwar für freistehende Quantenpunkte wie bei der Pyramide durch Ebenen begrenzte, jedoch komplexere Formen. Man spricht für $InAs/GaAs$ (und auch Ge/Si) von so genannten Huts ({137}, {101}) und Domes ({101}, {137}, {111}). Die Stabilität ebener $GaAs$ Oberflächen verschiedener Orientierung wurde experimentell (STM, LEED, RHEED) untersucht [15, 16] und dabei auch relativ hochindizierte stabile Orientierungen gefunden ({137}, {2 5 11}). Einige theoretische Arbeiten, die u. a. Symmetrieeffekte untersuchen, betrachten auch Linsen und Scheiben (Zylinder), da die Begrenzung dann einer $C_{\infty v}$-Symmetrie gehorcht.
Außerdem können Quantenpunkte auch überwachsen sein, d. h., sie sind mit dem Substratmaterial bedeckt. Die Abfolge entlang der Wachstumsrichtung lautet: Substrat, Benetzungsschicht=Wettinglayer, Quantenpunkt, Deckschicht/Vakuum. X-STM-Messungen [10, 11] zeigen ein eher verwaschenes, invertiertes Profil (Spitze zeigt entgegen der Wachstumsrichtung). Die theoretischen Arbeiten davor benutzten die (teils abgeschnittene) Pyramidenform, die von den freistehenden Quantenpunkten bekannt war. In den neueren Arbeiten wird sie weiterhin verwendet, um vergleichbar zu bleiben. Jedoch gibt es einzelne Arbeiten, die z. B. ein höhenabhängiges Konzentrationsprofil $c(z)$ [17, 18] annehmen. Dieser Auswascheffekt wird durch das Annealing (engl. für Ausheilen durch Tempern) [19] verstärkt.
Ich werde in dieser Arbeit folgende Formen betrachten: Pyramiden, abgeschnittene Pyramiden, Huts, Domes und unscharfe Formen, die ein Kompositionsprofil besitzen.

Abbildung 2.1: drei grundlegende Formen für freistehende QDs

2.2 Effekt der Temperatur auf die Verspannung

Da die Gitterkonstanten leicht temperaturabhängig sind, gilt dies auch für die Gitterfehlanpassung (s. Abb: 2.3, $7.05\% < \Delta a/a < 7.15\%$). Die gemessenen Werte stammen für Galliumarsenid $GaAs$ aus [20, part a, page 546: lattice parameters, thermal expansion] und für Indiumarsenid $InAs$ aus [20, part a, page 550: lattice parameters, thermal expansion]. Da dort für $InAs$ nur einzelne Temperaturpunkte angegeben sind, fittete ich sie mit einem Polynom zweiten Grades (s. Abb: 2.2). Für $GaAs$ ist ein linearer Zusammenhang angegeben, da die Experimentatoren ihn für ausreichend halten.

Die Gitterkonstanten als Funktion der Temperatur $T[K]$:
$a_{GaAs} = \left(5.6534 + (T - 300K) \cdot 6.38 \cdot 10^{-6} K^{-1}\right)$Å,
$a_{InAs} = \left(6.05368 - T \cdot 7.04033 \cdot 10^{-6} K^{-1} + T^2 \cdot 71.605 \cdot 10^{-9} K^{-2}\right)$Å

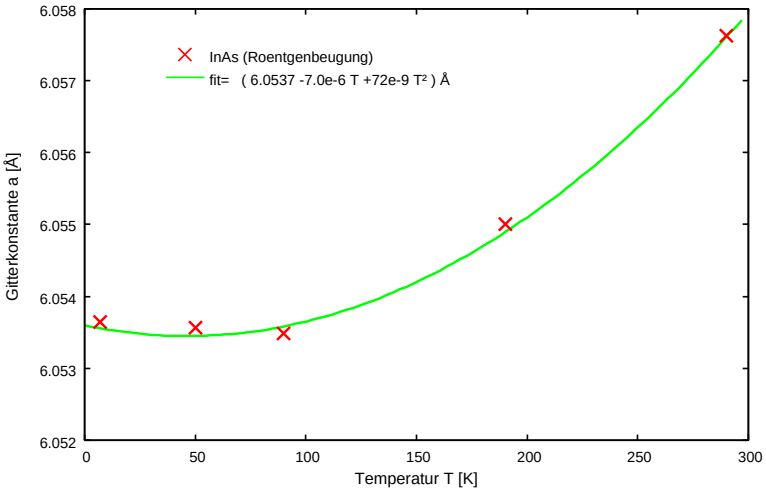

Abbildung 2.2: Gitterkonstanten für InAs über der Temperatur (+Fit)

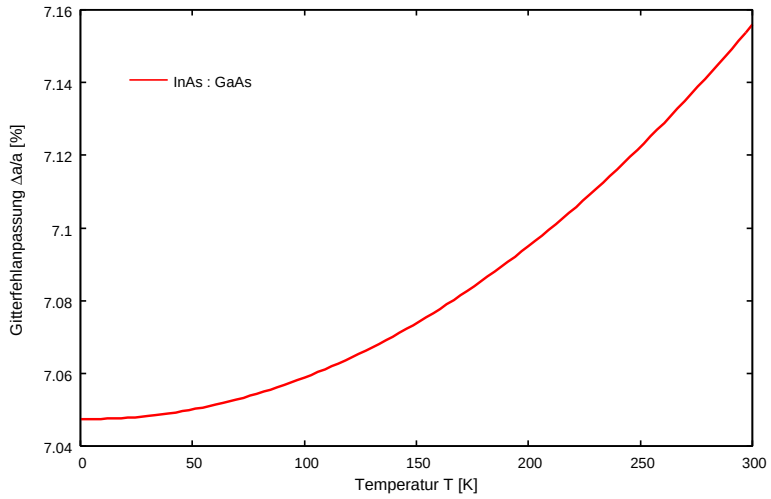

Abbildung 2.3: Die Gitterfehlanpassung zwischen InAs und GaAs aufgetragen über der Temperatur ist nahezu konstant: $\frac{\Delta a}{a}(300K) - \frac{\Delta a}{a}(0K) = 0.1\%$

2.3 Eigenschaften der Konfiguration

Sämtliche Rechnungen basieren auf ähnlichen Konfigurationen. Das Rechengebiet (Zelle) ist in X- und Y-Richtung periodisch (PBC), vergrabene QDs zusätzlich in Z-Richtung (siehe Abb.: 2.4 und 2.5). Die Zelle beginnt unten mit dem Substrat (reines $GaAs$), welches mit einem stets einlagigen Wettinglayer ($InAs$) bedeckt ist, auf welchem wiederum mittig der Quantenpunkt ($In_xGa_{1-x}As$) sitzt, der meistens überwachsen ist.
Abgesehen von den Oberflächen (nicht den Grenzflächen $InAs/GaAs$) und den Gitterfehlstellen haben wir eine fehlerfreie Zinkblende-Struktur vorliegen (auch an den PBC). Eine typische Ausdehnung der Zelle ist $\Delta X = \Delta Y = 237.4\,\text{Å}$, $\Delta Z = 193.2\,\text{Å}$, welche dann $N = 479\,808$ Atome enthält (es wurden bis zu $N = 3 \cdot 10^6$ Atome berechnet). Ein pyramidenförmiger QD hat die Ausdehnung: $d = 11\,\text{nm}$ und $h = 6\,\text{nm}$, mit $N_{In}^{QD} = 5\,378$ Atomen. Bei größeren Dots ist wegen der langreichweitigen Auswirkungen des Verspannungsfeldes darauf zu achten, dass mindestens $\Delta A > 6\,\text{nm}$ zwischen ihnen liegen. Bei freistehenden QDs sind die an das Vakuum grenzenden Flächen meistens mit Wasserstoff abgesättigt.
Die Zelle wird mit $GaAs$-Gitterplätzen aufgesetzt und dann unter Beibehaltung der Ränder mittels eines vorgeschalteten Relaxations-Programmes umgeordnet, wobei die Zinkblende-Struktur erhalten bleibt. Die Kräfte zwischen den Atomen werden mit dem Tersoff-Potential angenähert. Dadurch fließt die Verspannung in unsere Anordnung ein.

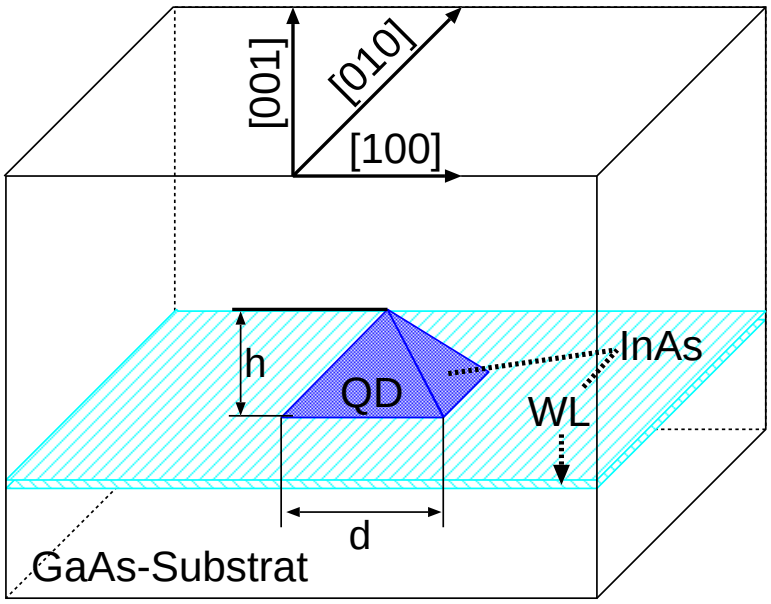

Abbildung 2.4: Die typische Konfiguration besteht aus dem mit einem Wettinglayer (InAs) bedeckten Substrat (GaAs), auf dem wiederum mittig ein Quantenpunkt (InAs) sitzt. Der Quantenpunkt ist meistens mit GaAs bedeckt, jedoch auch teilweise freistehend (wird extra angegeben).

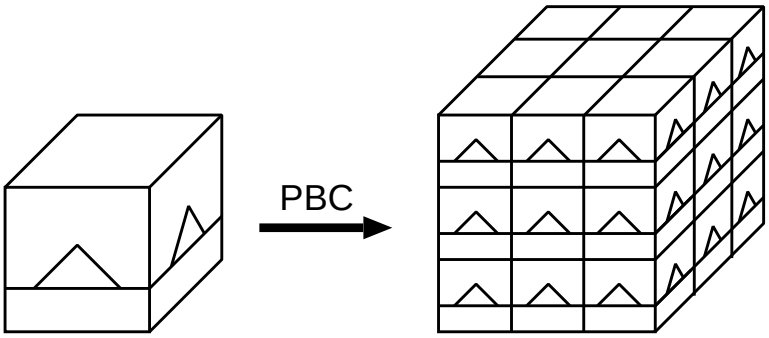

Abbildung 2.5: Es herrschen periodische Randbedingungen. Die Superzelle aus der vorherigen Abbildung wird dabei in X-, Y- und Z-Richtung aneinandergefügt (im freistehenden Fall nicht in Z-Richtung). Um ein Übersprechen der Wellenfunktion zu vermeiden und eine ausreichende Relaxation sicherzustellen, muss die Superzelle deutlich größer als der Quantenpunkt sein.

2.4 Zinkblende-Struktur

Die Elementarzelle von Zinkblende (ZnS, auch Sphalerit) wird durch zwei ineinander verschachtelte, kubisch-flächenzentrierte (fcc) Elementarzellen aus Zink und Schwefel gebildet, die um ein Viertel ihrer Raumdiagonalen gegeneinander verschoben sind. „Zinkblende-Struktur“ ist ein feststehender Begriff für alle binären Kristalle (z. B. GaAs) mit dieser räumlichen Konfiguration (siehe Abb.: 2.6). Besteht der Kristall nur aus einem chemischen Element, entspricht die Konfiguration der Diamantstruktur.
(siehe Anhang: Kristallstruktur)

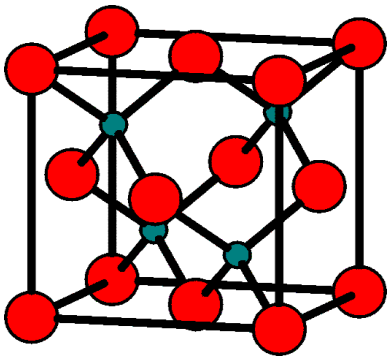

Abbildung 2.6: Struktur von GaAs (fcc)

2.5 Druck im Quantenpunktinneren

Wie schon gesagt, tritt beim Abscheiden von $InAs$ auf $GaAs$ eine Gitterfehlanpassung ($\Delta a/a \approx 7.1\% \rightarrow \Delta V/V \approx 23\%$) auf. In bedeckten relaxierten Quantenpunktpyramiden tritt daher hydrostatische Verspannung auf (siehe Abb.: 5.11): $\Delta V/V \approx \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} \approx 8\%$, deren Stärke nahezu unabhängig von der Position (für $InAs$) ist. Wir nehmen hier eine perfekte (jedoch verspannte) Zinkblendestruktur an, vernachlässigen also mögliche Gitterfehler.

Der Druck hängt kaum von der Größe der QDs ab, sofern die Näherung der Kontinuumsmechanik gilt. Aus den Komponenten des Elastizitätstensors für $InAs$ [20, part a, page 652: lattice parameters, elastic moduli] ($c_{11} = 84\,\mathrm{GPa}$, $c_{12} = 45\,\mathrm{GPa}$, $c_{44} = 40\,\mathrm{GPa}$) kann das Kompressionsmodul abgeschätzt werden: $B = (c_{11} + 2\,c_{12})/3 = 58\,\mathrm{GPa}$. Für isotrope Medien (Näherung) gilt $B = -V\,dp/dV$. Daraus ergibt sich eine gute Abschätzung für den Druck in QDs von $p_{QD} = B\,\Delta V/V = 4.6\,\mathrm{GPa}$.

($B_{GaAs} = (118 + 2 \cdot 52)/3 = 74\,\mathrm{GPa}$ [20])

Kapitel 3

Methodik

3.1 Verspannungsfeld (Strain)

Da sich die Gitterkonstanten von $InAs$ und $GaAs$ unterscheiden, haben wir hier eine Gitterfehlanpassung (engl. lattice mismatch) $\Delta a/a \approx 7\%$ vorliegen.
Um die genaue Position der Atome zu bestimmen, muss eine Relaxation (Entspannung) durchgeführt werden. Nahe den Grenzflächen wirkt das Verspannungsfeld (engl. strain) am stärksten. In den meisten Arbeiten wird das Verspannungsfeld kontinuumsmechanisch genähert oder mit dem Keating-Modell (einfache Federn, nur 2 Parameter, [21]) beschrieben. Es ist hier realistischer, die Verspannung nicht-kontinuierlich zu behandeln [22]. Dort werden für $InGaAs$ pyramidenförmige Quantenpunkte Differenzen zwischen VFF und CE (Valence Force Field, Continuum Elasicity) im Verspannungstensor sichtbar. Wir verwenden das komplexere Tersoff-Potential [23, 24]. Es handelt sich hier um ein so genanntes Bindungsordnungspotential (engl. bond order potential, BOP), dessen Parameter gefittet werden mussten [25]. Zudem erzeugt die Relaxation mit dem Tersoff-Potential eine Formanisotropie bei einer quadratischen (unrelaxiert) Pyramidengrundfläche (siehe Kap. 5.3.4).

3.2 Tight-Binding

Diese Arbeit baut auf den Tight-Binding-Rechnungen von *R. Santoprete* [26, 27] auf und verwendet die empirischen Parameter von *Boykin* [28].
Die Grenzen des nicht selbstkonsistenten Tight-Binding kommen an Gitterfehlstellen oder Oberflächen zum Tragen [29], wenn die lokale Ladungsneutralität zu sehr verletzt wird.
Da das Bindungsverhalten von den Valenzelektronen (normalerweise die s- und p-Elektronen der äußersten Schale) bestimmt wird, kann man die elektronische Struktur (Bandstruktur) relativ genau reproduzieren, ohne alle

Elektronen miteinzubeziehen.
Hier geht es um empirisches (orthogonales) TB, nicht um DFT-basiertes (nicht orthogonales) TB, z. B. [30]. Zuerst werde ich eine kurze Einführung in die Methode vornehmen [31, 32].

3.2.1 Ein-Elektron-Betrachtung

Wenn man nur eine Elementarladung betrachtet, vereinfacht sich das Lösen der Schrödingergleichung enorm, da man sich den Selbstkonsistenzzyklus sparen kann. Bei mehreren Elektronen muss für jedes Einzelne eine Lösung im Potential aller anderen bestimmt werden.
Wenn wir von einem periodischen Festkörper ausgehen, haben wir periodische Randbedingungen sowohl für das Potential der Atomrümpfe als auch für die Wellenfunktion.

$$\begin{aligned} H\psi(\mathbf{x}) = \epsilon\,\psi(\mathbf{x})\ , \quad H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\mathbf{x}} + V(\mathbf{x}) \\ V(\mathbf{x}+\mathbf{R}) = V(\mathbf{x})\ , \quad \psi(\mathbf{x}+\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}\psi(\mathbf{x}) \\ H\psi_{\nu\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \epsilon_\nu(\mathbf{k})\psi_{\nu\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \end{aligned}$$

3.2.2 Tight-Binding-Näherung

Die Tight-Binding-Näherung benutzt eine begrenzte, atomzentrierte Basis:
$\psi(\mathbf{x}) = \sum_{a,i} \tilde{c}_{ai}\phi_a(\mathbf{x}-\mathbf{R}_i)$
Es werden nur einige äußere (Valenz-) Orbitale betrachtet, alles darunter ist eingefroren (frozen core) und darüber unbesetzt. In empirischen Ansätzen darf die genaue analytische Form der Orbitale unbekannt sein.
Wir haben nun ein Eigenwert-Problem:

$$\begin{aligned} \sum_{a,i}[H_{ab}(\mathbf{R}_i,\mathbf{R}_j) \ - \ \varepsilon S_{ab}(\mathbf{R}_i,\mathbf{R}_j)]\tilde{c}_{bj} \ &= \ 0 \ \leftrightarrow \ \mathbf{A}x = \varepsilon\mathbf{B}x \\ H_{ab}(\mathbf{R}_i,\mathbf{R}_j) \ &= \ \int d^3\mathbf{x}\phi_a^*(\mathbf{x}-\mathbf{R}_i)H\phi_b(\mathbf{x}-\mathbf{R}_j)\,, \\ S_{ab}(\mathbf{R}_i,\mathbf{R}_j) \ &= \ \int d^3\mathbf{x}\phi_a^*(\mathbf{x}-\mathbf{R}_i)\,\phi_b\,(\mathbf{x}-\mathbf{R}_j) = S_{ab}(\mathbf{R}_i-\mathbf{R}_j) \end{aligned}$$

wobei: H .. Hamiltonian und S .. Überlapp.
Die erweiterte Hückel-Theorie (EHT) besagt: $S \sim H = (h_{ij})$, da:
$h_{ii} = \alpha_i,\ h_{ij} = \beta$ (für Nachbaratome), sonst: $h_{ij} = 0$.
Dies erlaubt eine Transformation, welche ein gewöhnliches EV-Problem erzeugt: $H \to S^{-1/2}HS^{-1/2} \Rightarrow H = \varepsilon\mathbb{1}$.
Orthonormalität: $S_{ab}(\mathbf{R}_i-\mathbf{R}_j) = \delta_{ab}\delta_{R_iR_j}$ (Löwdin).
Die empirische Tight-Binding-Methode (ETBM) [33] benutzt das Löwdin Theorem, um einen orthonormalen Satz von LCAO (linear combination of

atomic orbitals) zu konstruieren, die gefittet werden, um bekannte Bandstrukturen zu reproduzieren.

$$H_{aibj}(\overline{\mathbf{k}}) = \frac{1}{N} \sum_{R,R'} e^{-i\overline{\mathbf{k}}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} H_{ab}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$$

Eigenschaften/Einschränkungen:

- die Basis ist beschränkt auf ein s-Orbital und die drei p_x-, p_y-, p_z-Orbitale der Valenzschale eines jeden Atoms (s^*[1] oder d bei Bedarf)
- Orbitale verschiedener Atome werden als orthogonal angenommen
- nur Wechselwirkungen nächster/übernächster Nachbarn, (NN, NNN)
- Hamiltonian H ist unabhängig vom Koordinatensystem

3.2.3 Atomare Orbitale

Es gibt s- und p-artige Orbitale, die sich in einen radius- und einen winkelabhängigen Anteil zerlegen lassen. Bei empirischem Tight-Binding wird nur in symmetrische und antisymmetrische Orbitale unterschieden.

$$\begin{aligned} |s\rangle &= Y_{00}(\theta,\varphi) R_s(r) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_s(r) \\ |p_x\rangle &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r} R_p(r) \ , \quad |p_y\rangle = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r} R_p(r) \ , \quad |p_z\rangle = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} R_p(r) \end{aligned}$$

Einige Parametrisierungen verwenden zusätzlich d-Orbitale (z. B.: [34] mit NN, wir jedoch s^* und NNN statt dessen). Beide Parametrisierungen verwenden ähnlich viele Parameter und die Güte der Bandstrukturen ist vergleichbar.

3.2.4 Slater-Koster-Wechselwirkung

Der Abstand zwischen zwei Atomen wird Bindungslänge genannt:
$d = |\mathbf{d}| = |\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i|$
Die Wechselwirkung zwischen den Orbitalen wurden von Slater-Koster (SK)[33] wie folgt beschrieben (siehe auch Abb: 3.1):

$$\begin{aligned} H_{ss}(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) &= V_{ss\sigma} \\ H_{sp_\alpha}(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) &= n_{\alpha\|} V_{sp\sigma} \ , \quad H_{p_\alpha s}(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) = -n_{\alpha\|} \widehat{V}_{sp\sigma} \\ H_{p_\alpha p_\beta}(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) &= (\mathbf{n}_{\alpha\|} \cdot \mathbf{n}_{\beta\|}) V_{pp\sigma} + (\mathbf{n}_{\alpha\perp} \cdot \mathbf{n}_{\beta\perp}) V_{pp\pi} \end{aligned}$$

[1] s^* ist ein künstliches symmetrisches Orbital, welches eine Art Mittelung über die d-Orbitale darstellt und die höheren Bänder besser fittet.

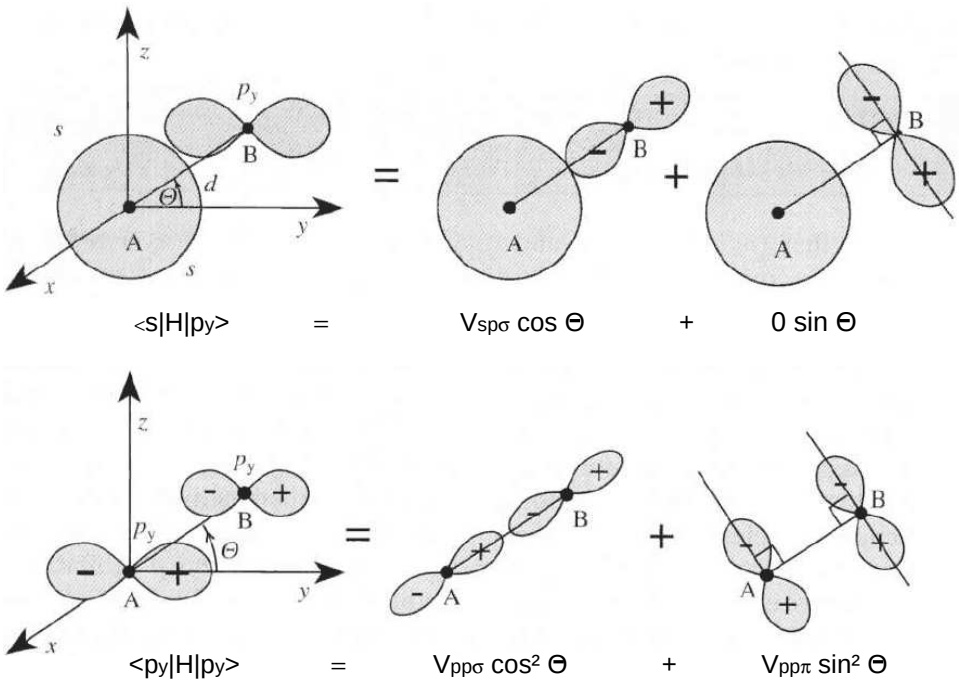

Abbildung 3.1: Die Wechselwirkung der Orbitale *sp* oder *pp* lässt sich in zwei orthogonale Anteile zerlegen. (aus: [32])

3.2.5 SK-Parameter

Aus einfachen Modellorbitalen kann man die Wechselwirkung abschätzen:

$$V_{ss\sigma} = \int d^3\mathbf{x}\phi_s(\mathbf{x})H\phi_s(\mathbf{x}-\mathbf{d}) \quad , \quad V_{sp\sigma} = \int d^3\mathbf{x}\phi_s(\mathbf{x})H\phi_{p\|}(\mathbf{x}-\mathbf{d})$$

$$V_{pp\sigma} = \int d^3\mathbf{x}\phi_{p\|}(\mathbf{x})H\phi_{p\|}(\mathbf{x}-\mathbf{d}) \quad , \quad V_{pp\pi} = \int d^3\mathbf{x}\phi_{p\perp}(\mathbf{x})H\phi_{p\perp}(\mathbf{x}-\mathbf{d})$$

allgemein gilt [32]: $|V_{ss\sigma}| \approx |V_{sp\sigma}| > |V_{pp\pi}|$,
$V_{ss\sigma} < 0$, $V_{sp\sigma} > 0 < \widehat{V}_{sp\sigma}$, $V_{pp\sigma} > 0$, $V_{pp\pi} < 0$

Zwei-Zentren-Integrale [35] liefern: $V_{ab\kappa} = \eta_{ab\kappa}\hbar^2/(m \cdot d^2)$
$\eta_{ss\sigma} = -1.32$, $\eta_{sp\sigma} = \widehat{\eta}_{sp\sigma} = 1.42$, $\eta_{pp\sigma} = 2.22$, $\eta_{pp\pi} = -0.63$
mit: m .. Masse, d .. Abstand der Atome.

3.2.6 Hybridbindungen

Die vier nächsten Nachbarn (NN) eines jeden Kations befinden sich in Richtung der Verbindungsvektoren $\mathbf{d_i}$ (für die Zinkblende-Struktur $GaAs$, $InAs$):

$$\begin{aligned} \mathbf{d_1} &= a_0/4 \cdot (1,1,1), \qquad \mathbf{d_2} = a_0/4 \cdot (1,-1,-1), \\ \mathbf{d_3} &= a_0/4 \cdot (-1,1,-1), \; \mathbf{d_4} = a_0/4 \cdot (-1,-1,1) \end{aligned}$$

Die vier sp^3-Hybride haben folgende Gestalt:
Diese werden für den Aufbau des Bulk-Hamiltonian benötigt.

$$|sp^3 1\rangle = \frac{1}{2}\{|s\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle\}\ , \quad |sp^3 2\rangle = \frac{1}{2}\{|s\rangle + |p_x\rangle - |p_y\rangle - |p_z\rangle\}$$

$$|sp^3 3\rangle = \frac{1}{2}\{|s\rangle - |p_x\rangle + |p_y\rangle - |p_z\rangle\}\ , \quad |sp^3 4\rangle = \frac{1}{2}\{|s\rangle - |p_x\rangle - |p_y\rangle + |p_z\rangle\}$$

3.3 Bandstruktur Bulk

Die Bandstruktur eines perfekten, periodischen Kristalls (bulk) lässt sich durch Konstruktion der Hamiltonian-Matrix H als Summe der vier Hybrid-Orbitale konstruieren (hier für NN):
$E_{ss} = 4V_{ss\sigma}\ , \quad E_{sp} = 4V_{sp\sigma}/\sqrt{3}\ , \ \widehat{E}_{sp} = -4\widehat{V}_{sp\sigma}/\sqrt{3}$
$E_{xx} = 4(V_{pp\sigma} + 2V_{pp\pi})/\sqrt{3}\ , \quad E_{xy} = 4(V_{pp\sigma} - V_{pp\pi})/\sqrt{3}$
Der Parameterfit mittels Bulk-Hamiltonian findet in der E_*-Basis statt, welche später wieder in die V_*-Basis umgerechnet wird.

3.3.1 Phasenfaktor

Für die Bandstruktur ist es notwendig, Phasenfaktoren $|g_i| \leq 1$ einzuführen.
kurz: $\quad g_1 = g_1(\mathbf{k}),\ \ g_2 = g_2(\mathbf{k}),\ \ g_3 = g_3(\mathbf{k}),\ \ g_4 = g_4(\mathbf{k})$

$$g_1(\mathbf{k}) = \frac{1}{4}\left[e^{i\mathbf{k}\mathbf{d}_1} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{d}_2} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{d}_3} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{d}_4}\right]\ , \quad g_2(\mathbf{k}) = \frac{1}{4}\left[e^{i\mathbf{k}\mathbf{d}_1} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{d}_2} - e^{i\mathbf{k}\mathbf{d}_3} - e^{i\mathbf{k}\mathbf{d}_4}\right]$$

$$g_3(\mathbf{k}) = \frac{1}{4}\left[e^{i\mathbf{k}\mathbf{d}_1} - e^{i\mathbf{k}\mathbf{d}_2} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{d}_3} - e^{i\mathbf{k}\mathbf{d}_4}\right]\ , \quad g_4(\mathbf{k}) = \frac{1}{4}\left[e^{i\mathbf{k}\mathbf{d}_1} - e^{i\mathbf{k}\mathbf{d}_2} - e^{i\mathbf{k}\mathbf{d}_3} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{d}_4}\right]$$

Nun erhalten wir eine Matrix H (nur für NN, kein Spin, 2 Atome):

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_s^A & 0 & 0 & 0 & E_{ss}g_1 & E_{sp}g_2 & E_{sp}g_3 & E_{sp}g_4 \\ 0 & \epsilon_p^A & 0 & 0 & -\widehat{E}_{sp}g_2 & E_{xx}g_1 & E_{xy}g_4 & E_{xy}g_3 \\ 0 & 0 & \epsilon_p^A & 0 & -\widehat{E}_{sp}g_3 & E_{xy}g_4 & E_{xx}g_1 & E_{xy}g_2 \\ 0 & 0 & 0 & \epsilon_p^A & -\widehat{E}_{sp}g_4 & E_{xy}g_3 & E_{xx}g_2 & E_{xy}g_1 \\ E_{ss}g_1^* & -\widehat{E}_{sp}g_2^* & -\widehat{E}_{sp}g_3^* & -\widehat{E}_{sp}g_4^* & \epsilon_s^B & 0 & 0 & 0 \\ E_{sp}g_2^* & E_{xx}g_1^* & E_{xy}g_4^* & -E_{xy}g_3^* & 0 & \epsilon_p^B & 0 & 0 \\ E_{sp}g_3^* & E_{xy}g_4^* & E_{xy}g_1^* & -E_{xy}g_2^* & 0 & 0 & \epsilon_p^B & 0 \\ E_{sp}g_4^* & E_{xy}g_3^* & E_{xy}g_2^* & -E_{xy}g_1^* & 0 & 0 & 0 & \epsilon_p^B \end{pmatrix}$$

3.3.2 Wechselwirkungen - Bulk bis 2. NN

Zweite nächste Nachbarn:
Für die zweiten nächsten Nachbarn ergeben sich folgende Verbindungsvektoren:
$\xi_1 = \frac{a}{2}(0,1,1)$, $\xi_2 = \frac{a}{2}(1,0,1)$, $\xi_3 = \frac{a}{2}(1,1,0)$, $\xi_4 = \frac{a}{2}(0,-1,-1)$
$\xi_5 = \frac{a}{2}(1,-1,0)$, $\xi_6 = \frac{a}{2}(1,0,-1)$, $\xi_7 = \frac{a}{2}(-1,0,-1)$, $\xi_8 = \frac{a}{2}(-1,1,0)$
$\xi_9 = \frac{a}{2}(0,1,-1)$, $\xi_{10} = \frac{a}{2}(-1,-1,0)$, $\xi_{11} = \frac{a}{2}(-1,0,1)$, $\xi_{12} = \frac{a}{2}(0,-1,1)$

Hilfsterme für die Winkelfunktionen:
$C_1 = C_x = \cos(k_x \cdot a_0/2),\ S_1 = S_x = \sin(k_x \cdot a_0/2), ...$

Hauptdiagonale (Onsite, 0. NN, 6 Terme):
$E^{(000)}_{sa,sa}\,(= \langle s, \mathbf{R_a}|H|s, \mathbf{R_a}\rangle)\,, E^{(000)}_{pa,pa}, E^{(000)}_{s^*a,s^*a},\ E^{(000)}_{sc,sc}\,, E^{(000)}_{pc,pc}\,, E^{(000)}_{s^*c,s^*c}.$

Außerdiagonalwerte (Hopping, 1. NN, 7 Terme):
$E^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})}_{sa,sc}\,, E^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})}_{sa,pc}\,, E^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})}_{s^*a,pc}\,,\ E^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})}_{pa,s^*c}\,, E^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})}_{x,x}\,, E^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})}_{x,y}\,,\ E^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})}_{p_?,s^*} = 0.$

Wechselwirkungen:
$\langle s, \mathbf{R_a}|H|s, \mathbf{R_a}\rangle = E^{(000)}_{sa,sa} + 4 \cdot E^{(110)}_{sa,sa}(C_1C_2 + C_2C_3 + C_3C_1)$

$\langle s, \mathbf{R_a}|H|p_x, \mathbf{R_a}\rangle = -4 \cdot E^{(011)}_{sa,xa} \cdot S_2S_3 + 4\imath \cdot E^{(110)}_{sa,xa}S_1(C_2 + C_3)$

$\langle s, \mathbf{R_a}|H|p_y, \mathbf{R_a}\rangle = -4 \cdot E^{(011)}_{sa,xa} \cdot S_1S_3 + 4\imath \cdot E^{(110)}_{sa,xa}S_2(C_3 + C_1)$

$\langle s, \mathbf{R_a}|H|p_z, \mathbf{R_a}\rangle = -4 \cdot E^{(011)}_{sa,xa} \cdot S_1S_2 + 4\imath \cdot E^{(110)}_{sa,xa}S_3(C_1 + C_2)$

$\langle s, \mathbf{R_a}|H|s, \mathbf{R_c}\rangle = E^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})}_{sa,sc} \cdot g_0\ ,\quad \langle s, \mathbf{R_a}|H|p_x, \mathbf{R_c}\rangle = E^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})}_{sa,pc} \cdot g_1$

$\langle s, \mathbf{R_a}|H|p_y, \mathbf{R_c}\rangle = E^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})}_{sa,pc} \cdot g_2\ ,\quad \langle s, \mathbf{R_a}|H|p_z, \mathbf{R_c}\rangle = E^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})}_{sa,pc} \cdot g_3$

$\langle p_x, \mathbf{R_a}|H|p_x, \mathbf{R_a}\rangle = E^{(000)}_{pa,pa} + 4 \cdot E^{(110)}_{xa,xa} \cdot C_1(C_2 + C_3) + 4 \cdot E^{(011)}_{xa,xa} \cdot C_2C_3$

$\langle p_x, \mathbf{R_a}|H|p_y, \mathbf{R_a}\rangle = -4 \cdot E^{(110)}_{xa,ya} \cdot S_1S_2 - 4\imath \cdot E^{(011)}_{xa,ya}S_3(C_1 - C_2)$

$\langle p_x, \mathbf{R_a}|H|p_z, \mathbf{R_a}\rangle = -4 \cdot E^{(110)}_{xa,ya} \cdot S_1S_3 - 4\imath \cdot E^{(011)}_{xa,ya}S_2(C_1 - C_3)$

$\langle p_x, \mathbf{R_a}|H|s^*, \mathbf{R_a}\rangle = -4 \cdot E^{(011)}_{s^*a,xa} \cdot S_2S_3 - 4\imath \cdot E^{(110)}_{s^*a,xa}S_1(C_2 + C_3)$

$$\langle p_x, \mathbf{R_a}|H|s, \mathbf{R_c}\rangle = -E_{pa,sc}^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})} \cdot g_1 \ , \quad \langle p_x, \mathbf{R_a}|H|p_x, \mathbf{R_c}\rangle = E_{xx}^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})} \cdot g_0$$

$$\langle p_x, \mathbf{R_a}|H|p_y, \mathbf{R_c}\rangle = E_{xy}^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})} \cdot g_3 \ , \quad \langle p_x, \mathbf{R_a}|H|p_z, \mathbf{R_c}\rangle = E_{xy}^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})} \cdot g_2$$

$$\langle p_x, \mathbf{R_a}|H|s^*, \mathbf{R_c}\rangle = -E_{pa,s^*c}^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})} \cdot g_1$$

$$\langle p_y, \mathbf{R_a}|H|p_y, \mathbf{R_a}\rangle = E_{pa,pa}^{(000)} + 4 \cdot E_{xa,xa}^{(110)} \cdot C_2(C_1 + C_3) + 4 \cdot E_{xa,xa}^{(011)} \cdot C_1 C_3$$

$$\langle p_y, \mathbf{R_a}|H|p_z, \mathbf{R_a}\rangle = -4 \cdot E_{xa,ya}^{(110)} \cdot S_2 S_3 - 4\imath \cdot E_{xa,ya}^{(011)} S_1 (C_2 - C_3)$$

$$\langle p_y, \mathbf{R_a}|H|s^*, \mathbf{R_a}\rangle = -4 \cdot E_{s^*a,xa}^{(011)} \cdot S_1 S_3 - 4\imath \cdot E_{s^*a,xa}^{(110)} S_2 (C_3 + C_1)$$

$$\langle p_y, \mathbf{R_a}|H|s, \mathbf{R_c}\rangle = -E_{pa,sc}^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})} \cdot g_2 \ , \quad \langle p_y, \mathbf{R_a}|H|p_x, \mathbf{R_c}\rangle = E_{xy}^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})} \cdot g_3$$

$$\langle p_y, \mathbf{R_a}|H|p_y, \mathbf{R_c}\rangle = E_{xx}^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})} \cdot g_0 \ , \quad \langle p_y, \mathbf{R_a}|H|p_z, \mathbf{R_c}\rangle = E_{xy}^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})} \cdot g_1$$

$$\langle p_y, \mathbf{R_a}|H|s^*, \mathbf{R_c}\rangle = -E_{pa,s^*c}^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})} \cdot g_2$$

$$\langle p_z, \mathbf{R_a}|H|p_z, \mathbf{R_a}\rangle = E_{pa,pa}^{(000)} + 4 \cdot E_{xa,xa}^{(110)} \cdot C_3(C_1 + C_2) + 4 \cdot E_{xa,xa}^{(011)} \cdot C_1 C_2$$

$$\langle p_z, \mathbf{R_a}|H|s^*, \mathbf{R_a}\rangle = -4 \cdot E_{s^*a,xa}^{(011)} \cdot S_1 S_2 - 4\imath \cdot E_{s^*a,xa}^{(110)} S_3 (C_1 + C_2)$$

$$\langle p_z, \mathbf{R_a}|H|s, \mathbf{R_c}\rangle = -E_{pa,sc}^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})} \cdot g_3 \ , \quad \langle p_z, \mathbf{R_a}|H|p_x, \mathbf{R_c}\rangle = E_{xy}^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})} \cdot g_2$$

$$\langle p_z, \mathbf{R_a}|H|p_y, \mathbf{R_c}\rangle = E_{xy}^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})} \cdot g_1 \ , \quad \langle p_z, \mathbf{R_a}|H|p_z, \mathbf{R_c}\rangle = E_{xx}^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})} \cdot g_0$$

$$\langle p_z, \mathbf{R_a}|H|s^*, \mathbf{R_c}\rangle = -E_{pa,s^*c}^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})} \cdot g_3 \ , \quad \langle s^*, \mathbf{R_a}|H|p_x, \mathbf{R_c}\rangle = E_{s^*a,pc}^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})} \cdot g_1$$

$$\langle s^*, \mathbf{R_a}|H|p_y, \mathbf{R_c}\rangle = E_{s^*a,pc}^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})} \cdot g_2 \ , \quad \langle s^*, \mathbf{R_a}|H|p_z, \mathbf{R_c}\rangle = E_{s^*a,pc}^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})} \cdot g_3$$

Parameterkonvertierung: Nachdem die Werte der obigen Matrix an eine vorhandene Bandstruktur gefittet [28] wurden, müssen sie noch umgerechnet werden: $E_{oa,oc}^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})} \rightarrow V_{oo}$

$$\begin{aligned}
V_{ss\sigma} &= E_{sa,sc}^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})} , \\
V_{sa,pc,\sigma} &= \sqrt{3} E_{sa,pc}^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})} , \\
V_{sc,pa,\sigma} &= \sqrt{3} E_{sc,pa}^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})} , \\
V_{pp\sigma} &= \sqrt{3} E_{xx}^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})} + 2 E_{xy}^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})} , \\
V_{pp\pi} &= \sqrt{3} E_{xx}^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})} - E_{xy}^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})} , \\
V_{s^*a,pc,\sigma} &= \sqrt{3} E_{s^*a,pc}^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})} , \\
V_{s^*c,pa,\sigma} &= \sqrt{3} E_{s^*c,pa}^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})} .
\end{aligned}$$

3.3.3 Verspannung

Die Verspannung des vorher idealen Gitters bewirkt Veränderungen im Hamiltonian H. Aus der vorangehenden Arbeit von *Santoprete et al.* [26] (Deformationspotentiale, TB) wissen wir:
Druckverspannung (compressive strain) wirkt überwiegend auf die Elektronen (s-Orbitale der Kationen) über ein Potenzgesetz, da die Wechselwirkung von symmetrischen Orbitalen nur abstandsabhängig ist. Veränderungen der Bindungswinkel (uniaxiale und Scherverspannung) wirken hauptsächlich auf die Lochzustände (p-Orbitale der Anionen As), da die Wechselwirkung der asymmetrischen Orbitale winkelabhängig ist.
Da die Wechselwirkung bei einer atomzentrierten Basis nur von den Relativkoordinaten abhängt, geht der Verbindungsvektor $\mathbf{d}$ in H ein:

$$\mathbf{d} = \begin{pmatrix} d_x \\ d_y \\ d_z \end{pmatrix} = \mathbf{R_j} - \mathbf{R_i} \ , \ d = |\mathbf{d}|, \ l = \frac{d_x}{d}, \ m = \frac{d_y}{d}, \ n = \frac{d_z}{d}, \ \alpha = 3.40 \ .$$

Power-Law: Der Parameter α wurde an das hydrostatische Deformationspotential gefittet [26]. Die Volumenparameter a und b stimmen, im Gegensatz zu d, gut mit dem Experiment überein. Eigentlich müssten verschiedene Orbitalkombinationen auch verschiedene Werte für α annehmen ($ss: \ \alpha_1$, $sp: \ \alpha_2$, $pp: \ \alpha_3$), doch dafür wäre z. B. die Kenntnis der absoluten Lage der Bandkanten notwendig (nicht nur deren Differenz).

$$\begin{aligned}
\langle s, \mathbf{R_a} | H | s, \mathbf{R_c} \rangle &= V_{ss\sigma} \left(\frac{d_0}{d} \right)^{\alpha} , \\
\langle s, \mathbf{R_a} | H | p_x, \mathbf{R_c} \rangle &= l \, V_{sa,pc,\sigma} \left(\frac{d_0}{d} \right)^{\alpha} , \\
\langle s, \mathbf{R_a} | H | p_y, \mathbf{R_c} \rangle &= m \, V_{sa,pc,\sigma} \left(\frac{d_0}{d} \right)^{\alpha} ,
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
\langle s, \mathbf{R_a}|H|p_z, \mathbf{R_c}\rangle &= n\, V_{sa,pc,\sigma} \left(\frac{d_0}{d}\right)^{\alpha}, \\
\langle p_x, \mathbf{R_a}|H|p_x, \mathbf{R_c}\rangle &= \left[l^2 V_{pp\sigma} + (1-l^2) V_{pp\pi}\right] \left(\frac{d_0}{d}\right)^{\alpha}, \\
\langle p_x, \mathbf{R_a}|H|p_y, \mathbf{R_c}\rangle &= l\, m\, (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) \left(\frac{d_0}{d}\right)^{\alpha}, \\
\langle p_x, \mathbf{R_a}|H|p_z, \mathbf{R_c}\rangle &= l\, n\, (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) \left(\frac{d_0}{d}\right)^{\alpha}, \\
\langle p_x, \mathbf{R_a}|H|s^*, \mathbf{R_c}\rangle &= -l\, V_{s^*c,pa,\sigma} \left(\frac{d_0}{d}\right)^{\alpha}, \\
\langle p_y, \mathbf{R_a}|H|p_y, \mathbf{R_c}\rangle &= \left[m^2 V_{pp\sigma} + (1-m^2) V_{pp\pi}\right] \left(\frac{d_0}{d}\right)^{\alpha}, \\
\langle p_y, \mathbf{R_a}|H|p_z, \mathbf{R_c}\rangle &= m\, n\, (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) \left(\frac{d_0}{d}\right)^{\alpha}, \\
\langle p_y, \mathbf{R_a}|H|s^*, \mathbf{R_c}\rangle &= -m\, V_{s^*c,pa,\sigma} \left(\frac{d_0}{d}\right)^{\alpha}, \\
\langle p_z, \mathbf{R_a}|H|p_z, \mathbf{R_c}\rangle &= \left[n^2 V_{pp\sigma} + (1-n^2) V_{pp\pi}\right] \left(\frac{d_0}{d}\right)^{\alpha}, \\
\langle p_z, \mathbf{R_a}|H|s^*, \mathbf{R_c}\rangle &= -n\, V_{s^*c,pa,\sigma} \left(\frac{d_0}{d}\right)^{\alpha}, \\
\langle p_x, \mathbf{R_a}|H|s, \mathbf{R_c}\rangle &= -l\, V_{sc,pa,\sigma} \left(\frac{d_0}{d}\right)^{\alpha}, \\
\langle p_y, \mathbf{R_a}|H|s, \mathbf{R_c}\rangle &= -n\, V_{sc,pa,\sigma} \left(\frac{d_0}{d}\right)^{\alpha}, \\
\langle p_z, \mathbf{R_a}|H|s, \mathbf{R_c}\rangle &= -n\, V_{sc,pa,\sigma} \left(\frac{d_0}{d}\right)^{\alpha}, \\
\langle p_y, \mathbf{R_a}|H|p_x, \mathbf{R_c}\rangle &= l\, m\, (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) \left(\frac{d_0}{d}\right)^{\alpha}, \\
\langle p_z, \mathbf{R_a}|H|p_x, \mathbf{R_c}\rangle &= l\, n\, (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) \left(\frac{d_0}{d}\right)^{\alpha}, \\
\langle p_z, \mathbf{R_a}|H|p_y, \mathbf{R_c}\rangle &= m\, n\, (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) \left(\frac{d_0}{d}\right)^{\alpha}, \\
\langle s^*, \mathbf{R_a}|H|p_x, \mathbf{R_c}\rangle &= l\, V_{s^*a,pc,\sigma} \left(\frac{d_0}{d}\right)^{\alpha}, \\
\langle s^*, \mathbf{R_a}|H|p_y, \mathbf{R_c}\rangle &= m\, V_{s^*a,pc,\sigma} \left(\frac{d_0}{d}\right)^{\alpha}, \\
\langle s^*, \mathbf{R_a}|H|p_z, \mathbf{R_c}\rangle &= n\, V_{s^*a,pc,\sigma} \left(\frac{d_0}{d}\right)^{\alpha},
\end{aligned}
$$

3.4 Vielteilchentheorie

Da viele interessante Systeme mehrere zu berechnende Elektronen beherbergen, ist eine Vielteilchentheorie für das Lösen der Schrödinger-Gleichung notwendig: $\mathbf{R} = (\mathbf{r_1}, \mathbf{r_2}, \ldots, \mathbf{r_n})$

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{R},t) \;=\; \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_{Ext}(\mathbf{R},t) + V_{Coul}(\mathbf{R},t)\right)\psi(\mathbf{R},t)$$

Abgesehen von wenigen sehr einfachen Problemen kann die Schrödinger-Gleichung für ein Viel-Elektronen-System nicht mehr direkt gelöst werden. Daher zerlegt man die Gesamtwellenfunktion in Einteilchenwellenfunktionen. Das Problem hierbei ist, dass man für N Elektronen N Wellenfunktionen hat, die jeweils durch alle $N-1$ anderen Elektronen (Austausch- und Korrelationswechselwirkung) beeinflusst werden. Eine mögliche Näherung ist die CI-Methode (configuration interaction), welche auf der Hartree-Fock-Methode aufbaut. Jedoch werden nun mehrere Slater-Determinanten berechnet, bei denen besetzte Orbitale durch neue virtuelle Orbitale substituiert werden. $\Psi = \sum_{I=0} c_I \Phi_I^{SO} = c_0\Phi_0^{SO} + c_1\Phi_1^{SO} + \ldots$
Auf Grund des Rechenaufwands wird häufig nach einfacher Substitution (CIS, $I = 1$) abgebrochen. Eine weitere Näherungsmethode ist die Dichtefunktionaltheorie (DFT), bei der nicht mehr die Wellenfunktionen, sondern die Elektronendichte zur Berechnung der totalen Energie verwendet wird.

Details der CI-Methode finden sich hier: [36, 37, 38].

3.5 Alternative Methoden für QDs

Selbst kleinste Bauteile (engl. devices) bestehen aus einer Vielzahl von Atomen ($1\,\mu\mathrm{m}^3 = 5 \cdot 10^{10}$ Si Atome, Strukturbreite $\geq 45\,\mathrm{nm}$ (Intel 2007)). Für eine DFT Rechnung, die alle Elektronen berücksichtigt (all electron = full potential), bedeuten $N = 1000$ Atome schon sehr sehr viel Aufwand, so dass die Bauteil-Simulation mit DFT (all electron) auf absehbare Zeit nicht möglich ist: $N \gg 1000$.

8-Band-$k{\cdot}p$

In der $k{\cdot}p$-Theorie wird das Bloch-Theorem verwendet, welches für effektive Einteilchenprobleme besagt, dass durch die Vorgabe der Energiequantenzahl n und des Wellenvektors $\mathbf{k}$ die Wellenfunktion eindeutig bestimmt ist. Im Gegensatz zu den atomzentrierten Basisfunktionen bei TB wird der Raum hier in Quader eingeteilt, die die Materialeigenschaften der enthaltenen Atome zusammenfassen. Ein darauf aufbauendes Simulationsprogramm für Halbleiterbauteile ist z.B. next**nano**^{3} [39]. In gängigen $k{\cdot}p$-Implementationen

sind die ersten beiden angeregten Elektronenzustände in QD-Pyramiden degeneriert, wohingegen sie in Experimenten, Tight-Binding und empirischen Pseudopotentialrechnungen energetisch aufspalten.
(*siehe auch Anhang: 8-Band-k·p*)

Empirische Pseudopotentiale

Quantenpunkte können auch mit empirischen Pseudopotentialen untersucht werden. Als Basisfunktionen dienen in den Arbeiten von *Zunger et al.* [40, 41, 42, 43] ebenen Wellen (Einteilchennäherung; Spin-Bahn-gekoppelte, nichtlokale, empirische PP; abgeschirmte Ionenpotentiale, die Effekte der nicht enthaltenen Selbstkonsistenz emulieren). Es handelt sich hier um einen atomistischen Ansatz, bei dem die numerisch aufwendigen, kernnahen Elektronen eingefroren werden und durch ein effektives Potential ausgedrückt werden. Neben der Ersparnis in der Rechenzeit kann durch diese empirischen Potentiale die Bandlücke besser wiedergegeben werden, welche in DFT-Rechnungen zu klein erscheint.

Nemo 3-D, Bauteilsimulation

NEMO 3-D [44, 45] berechnet Eigenzustände in (fast) beliebig geformten Halbleiter-Strukturen in den typischen IV und III-V Materialien. Es handelt sich auch um ein atomistisches Programm, das auf dem Empirischen Tight-Binding-Modell beruht und s, sp^3s^*, oder $sp^3d^5s^*$ Orbitale mit und ohne Spin berechnen kann. Die Verspannung wird über ein klassisches Valenz-Kraft-Feld (VFF, Keating) berechnet.
Zum Beispiel werden mit diesem Programm die Auswirkungen des Verspannungsfeldes und des Wettinglayers untersucht [46, 47]. Dort wird gezeigt, dass für ein $InGaAs$-Schichtsystem die Verspannung mit einem um anharmonische Effekte erweiterten VFF-Modell beschrieben werden muss, um eine deutlich bessere Übereinstimmung der Bandenergien mit den experimentellen Werten zu erhalten. Zudem wird gezeigt, dass die Benetzungsschicht wichtig für die gebundenen Zustände eines kleinen Quantenpunktes ist.

3.6 Piezoelektrischer Effekt

In einem nicht inversionssymmetrischen polaren Kristall tritt bei Verspannung Piezoelektrizität auf [48, 49, 50, 51]. Uniaxiale Verzerrungen erzeugen in einem Zinkblende-Gitter die piezoelektrische Polarisation P, welche mit dem piezoelektrischen Tensor aus dem *piezoelektrischen Modul* e_{14} berechnet wird (hier 1. Ordnung, d. h. die Polarisation P hängt linear vom Verzerrungstensor ε ab):

$$e = \left[\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e_{14} \\ 0 & e_{14} & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 0 & e_{14} \\ 0 & 0 & 0 \\ e_{14} & 0 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & e_{14} & 0 \\ e_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right],$$

$P_i = \sum_{j,k=1}^{3} e_{ijk}\varepsilon_{jk}$, $\mathbf{P} = e_{14} \cdot (\varepsilon_{yz} + \varepsilon_{zy}, \varepsilon_{xz} + \varepsilon_{zx}, \varepsilon_{xy} + \varepsilon_{yx})$, welche Polarisationsladungen erzeugt: $\rho_p = -\nabla \cdot \mathbf{P}$, deren Coulomb-Potential $U_p(\mathbf{r})$ ergibt sich aus der Poisson-Gleichung: $\rho_p = \varepsilon_0 \nabla \cdot [\varepsilon_r(\mathbf{r}) \nabla U_p(\mathbf{r})]$

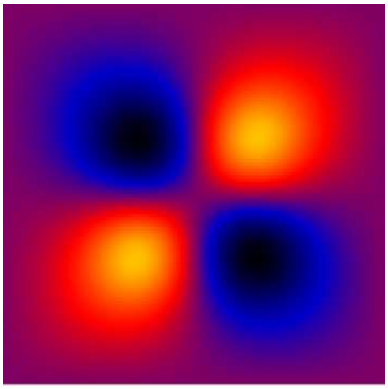

Abbildung 3.2: Das durch die Polarisationsladungen erzeugte piezoelektrische Potential einer Pyramide zeigt als horizontaler Schnitt nur eine C_{2v}-Symmetrie.

3.6.1 2. Ordnung

Kürzlich wurde festgestellt, dass bei typischen *InGaAs*-QDs die zweite Ordnung der Piezoelektrizität die erste Ordnung vom Betrag her überholt [52] (DFT, *Bester, Zunger, et al.*)!

$$\mathbf{P_1}/2 = e_{14} \begin{pmatrix} \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{P_2}/2 = B_{114} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx}\,\varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{yy}\,\varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yy}\,\varepsilon_{xz} \end{pmatrix} + B_{124} \begin{pmatrix} \varepsilon_{yz}(\varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) \\ \varepsilon_{xz}(\varepsilon_{zz} + \varepsilon_{xx}) \\ \varepsilon_{xz}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) \end{pmatrix} + 2\,B_{156} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xz}\,\varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{yz}\,\varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{yz}\,\varepsilon_{xz} \end{pmatrix}$$

Anmerkung: Wenn die zweite Ordnung deutlich stärker als die erste Ordnung ist (für die Verspannungsfelder von typischen QDs), dann wirft dies die Frage auf, wie sinnvoll diese Betrachtung ist. Normalerweise nimmt ein Effekt mit höherer Ordnung ab. Man müsste noch weitere Ordnungen darauf testen, ob ein Abklingen (über der Ordnung) vorliegt!
Mit $k{\cdot}p$-Rechnungen an $InGaAs$ QDs [50] wurde gezeigt, dass die zweite Ordnung speziell an Pyramiden ($d = 100 - 200$Å) mit scharfer Begrenzung dominiert und dann die Reihenfolge der ersten beiden angeregten Elektronzustände vertauscht (1. Ordnung verglichen mit erster und zweiter Ordnung). Überwachsene QDs haben jedoch unscharfe Grenzen (Kap. 1.1), wodurch sich die Polarisationsladungen verringern und der Effekt abgeschwächt wird. Da zudem die genaue Stärke des Effekts (wie viele Ordnungen notwendig sind) unklar ist, entscheide ich mich gegen das Betrachten der zweiten Ordnung und gehe nur kurz auf den Effekt der ersten Ordnung ein. Wie wir noch sehen werden, wirkt sie zudem kaum auf Grundzustandswellenfunktionen. Die Piezoelektrizität ist in einigen anderen Methoden (z. B: $k{\cdot}p$) der einzige Grund für eine P-Aufspaltung.

3.7 Exzitonen

Ein Exziton ist ein gebundener Zustand von Elektron und Loch (Defektelektron, engl. hole) in einem Halbleiter bzw. Isolator (Quasiteilchen: Elektron-Loch-Paar).
Da die beiden Teilchen das Potential des jeweils anderen spüren, haben wir ein Vielteilchenproblem vorliegen. Über einen Selbstkonsistenzzyklus ist eine Korrektur der Ein-Teilchen-Wellenfunktionen notwendig. Das Elektron spürt das Potential des Loches V_H und umgekehrt. Die Abschirmung durch die Bulkelektronen geht über die materialabhängige Dielektrizitätskonstante ein. Die Bindungsenergie (in Hartree-Näherung) beträgt:

$$\varrho_E = |\Psi_e|^2 \,, \quad \varrho_H = -|\Psi_h|^2$$

$$E_B = \int \varrho_H(\mathbf{r})\, V_E(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = \int \varrho_E(\mathbf{r})\, V_H(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} \,.$$

Die Energie des emittierten Lichts bei Rekombination beträgt [53]:

$$h\,f = E_{e:korr} - E_{h:korr} + E_B \approx E_{e:0} - E_{h:0} - E_B \,,$$

wobei $E_{e:korr}$ .. korrig. Energie des Elektrons, $E_{e:0}$ .. Einteilchenenergie, da:
$E_{e:0} - E_{e:korr} \approx E_B \approx E_{h:korr} - E_{h:0}$

Da gewöhnlich die Ladungsschwerpunkte von Elektron und Loch leicht verschiedene Positionen haben, haben wir ein effektives Dipol-Moment $e \cdot \Delta\mathbf{R}$ vorliegen. Ich werde später die Wirkung dieser Korrektur auf das Grundzustandsexziton berechnen.

3.8 Lösungsverfahren (Solver)

In dieser Arbeit werden mehrere iterative Lösungsverfahren (Solver) angewendet.

Konjugierter Gradient (engl. conjugate gradient CG)**:** verbessert die Konvergenzrate durch A-Konjugation der Suchrichtungen im Vergleich zu einfachen Gradienten-Verfahren (downhill).

Poisson: löst die Poisson-Gleichung (Elektrostatik).

Folded Spectrum Method (FSM): ermittelt für Eigenwertprobleme einen Zustand aus der Mitte des Spektrums.

Lanczos/Davidson: ermittelt mehrere orthogonale Zustände eines Eigenwertproblems, die innerhalb eines Energiefensters liegen (nur für Testzwecke verwendet).

Im Anhang werden diese Lösungsverfahren genauer erklärt.

3.9 KMC Intermixing (Vermischung)

Wir werden nun versuchen, den Diffusionsprozess des thermischen Ausheilens (Annealing), welcher u. a. in [19, 14] indirekt (PL, Abb. 1.7) gemessen wurde, besser zu verstehen. In einer früheren Arbeit wurde ein einfacher Diffusionsalgorithmus verwendet [54], bei dem paarweise (es gibt ein gemeinsames As-Atom als Nachbar) Kationen (In, Ga) die Plätze getauscht haben.
Nun führe ich ein neues Modell, eine kinetische Monte-Carlo-Simulation (kMC), ein. Wir nehmen nun an, dass Leerstellendiffusion zu einer Durchmischung von Gallium und Indium führt. Kationenleerstellen stellen auf Grund ihrer niedrigen Bildungsenergie (Energie, die notwendig ist, diesen Kristallfehler zu bilden) einen häufigen Defekt dar [55, 56, 57] und sind zudem wegen ihrer kleinen Bindungsenergie (Energiebarriere für einen Sprung) sehr beweglich $E_B \approx 0.5\,\mathrm{eV}$ [58, 59, 60]. Dass Fehlstellen (speziell V_{Ga}) wichtig für den Diffusionsprozess (rapid thermal annealing RTA) sind, wird auch in [61, 62] gezeigt.
Das Erzeugen von Quantenpunkten lässt sich in drei Phasen einteilen. Zuerst erhält man freistehende QDs, die nur wenig verspannt sind. Beim folgenden Überwachsungsvorgang ist der Druck (durch die Verspannung) an der Schnittlinie zwischen QD-Seitenfacetten und momentaner horizontaler Oberflächenebene des nachträglich deponierten $GaAs$ am höchsten, weshalb hier vermehrt Kationleerstellen (deren Bildungsenergie bei steigendem Druck absinkt) entstehen werden. Der Diffusionsvorgang dieser Punktdefekte während des abschließenden thermischen Nachbehandelns soll nun durch eine

kMC-Simulation beschrieben werden. In meiner Simulation nehme ich an, dass nach dem Vorgangs des Überwachsens (welcher nicht simuliert wird) jedoch vor dem Beginn der thermischen Nachbehandlung (Annealing) alle Fehlstellen an den seitlichen Grenzflächen des Quantenpunktes lokalisiert sind, da beim Überwachsen die Verspannung, welche an den Grenzflächen maximal wird, zu Gitterfehlern führen kann [56, Fig.4: Druckabhängigkeit der Bildungsenergie]. Da in QDs ungefähr die Hälfte des angegebenen Drucks herrscht (Kap. 2.5), nehme ich den Mittelwert der beiden Kurven an (0 und 10 GPa). Hier (wie auch in den meisten Experimenten) wird arsenreich gewachsen, d. h. der Partialdruck des Arsens ist höher, da Arsen bei Epitaxie leicher wieder verdampft. Bei einer Fermienergie von $E_F = 1\,\mathrm{eV}$ ist die Bildungsenergie des Punktdefektes V_{Ga} gleich $E_D = 0.7\,\mathrm{eV}$ [55], $E_D^{0\,GPa} = 0.5\,\mathrm{eV}$ bzw. $E_D^{5\,GPa} = 0\,\mathrm{eV}$ [56] und fällt linear über E_F ab ($m \approx -4$, d.h. $E_F > 1\,\mathrm{eV} \rightarrow E_D^{5\,GPa} < 0$). Eventuelle Arsenfehlstellen V_{As} bzw. As_I (kein Beitrag zur Kationenvermischung) oder As_{Ga} bzw. Ga_I (zu hohe Bindungsenergie) würden in unserem Modell zu keiner Vermischung der Kationen beitragen. Die Konzentration von $10^{14} < c(As_{Ga})\,cm^{-3} < 10^{17}$ ist zudem niedrig [63].
Die Energiebarriere für einen Diffusionsschritt setzt sich aus einer (konstanten aber materialabhängigen) Barrierenhöhe E_B^{mat} und der Änderung der Verspannungsenergie ΔE_{step} (Abschnitt 5.11.3) zusammen. Die Relaxationsrechnung (s. Kap. 5.11.3) beruht auf dem Tersoff-Potential (strain driven, Abb. 5.34). Das KMC-Programm behandelt die Leerstellen als eine virtuelle dritte Kation-Atomart. Die gesamte Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion von Ga in $GaAs$ (welche anhand von Isotopen ermittelt wurde) setzt sich aus der Bildungsenergie $E_L = 3.15\,\mathrm{eV}$ [2] und der Bindungsenergie $E_b = 0.55\,\mathrm{eV}$ zusammen [64]. Die Diffusionskonstante beträgt:

$$D_{850^\circ C} = 1.19 \cdot 10^{-17}\,\frac{cm^2}{sec} = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_b}{k\,T}\right),\; D_0 = c_T \tfrac{1}{4} a^2 \gamma_0,$$

bei einer Sprungdistanz von $a_{Ga} = 5.65 \cdot 10^{-8} cm/\sqrt{2}$ und der Leerstellenkonzentration: $c_T^{0\,GPa} = \exp\left(-E_L/(k\,T)\right) = 7.4 \cdot 10^{-15} \Rightarrow \gamma_0 = 3.62 \cdot 10^{14}\,\mathrm{Hz}$.
Die Sprungwahrscheinlichkeit folgt aus dem Arrhenius-Gesetz:

$$p = \gamma_0 \cdot \exp\left(\frac{E_b + \Delta E/2}{-k\,T}\right).$$

Die Diffusionsbarriere eines Galliumatoms in GaAs (bei vorhandener Leerstelle) ist: $E_b^{GaAs} = 0.55\,eV$, $E_b^{InAs} = 0.508\,eV$ [58], da wir annehmen $E_b^{GaAs}/E_b^{InAs} = E_{coh}^{GaAs}/E_{coh}^{InAs} = 6.71\,eV/6.20\,eV$.

Weitere Details zu kinetischen Monte-Carlo Simulationen (kMC) können in folgenden Quellen nachgeschlagen werden [65, 66, 67, 68, 69, 70].

[2] Die Fermienergie ist unterschiedlich während des Überwachsens bzw. der Selbstdiffusion im Volumen.

3.10 Symmetrie

Eine ideale Pyramide besitzt eine C_{4v}-Symmetrie, welche durch die Zinkblendestruktur an einem pyramidenförmigen $InGaAs$ Quantenpunkt auf C_{2v}-Symmetrie reduziert ist [42, Fig. 2] (Bindungen, die die idealisierte $InAs/GaAs$-Grenzfläche schneiden, zeigen für benachbarte Seitenfacetten in verschiedene Richtungen. Dies ist auch in Abb. 1.1 zu erkennen.). [3]
In einem quadratischen Potentialtopf (mit isotroper Energieverteilung) haben die ersten beiden angeregten Zustände die gleiche Energie (Entartung, siehe Abbildung 3.3). Es spielt keine Rolle, in welche Richtung die Knotenebene ausgerichtet ist. Daher sollte in einem idealen Quantenpunkt (Pyramidenform) kein P-Splitting vorliegen und keine Richtung bevorzugt sein.

3.10.1 Potentiale

Die Entartung der angeregten Zustände zeigt sich an mehrdimensionalen Potentialtöpfen.
Eigenenergien im unendlich tiefen Potentialtopf (Kasten):
a .. Ausdehnung in einer Dimension, $0 < n \in \mathbb{N}$

1D: $E_1 = \frac{\hbar}{2m}\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 n^2$

2D: $E_3 = \frac{\hbar}{2m}\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2)$

3D: $E_3 = \frac{\hbar}{2m}\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$

Harmonischer Oszillator (1D, 3D):
$E_{h1} = \hbar\omega(n - \frac{1}{2}),\ E_{h3} = \hbar\omega\left((n_x + n_y + n_z - 3) + \frac{1}{2}\right)$
Der Grundzustand $n = 1$ ist stets einmalig, wohingegen der erste (und jeder weitere) angeregte Zustand mehrfach entartet ist und jede (normierte) Linearkombination daraus wieder eine Lösung ist.

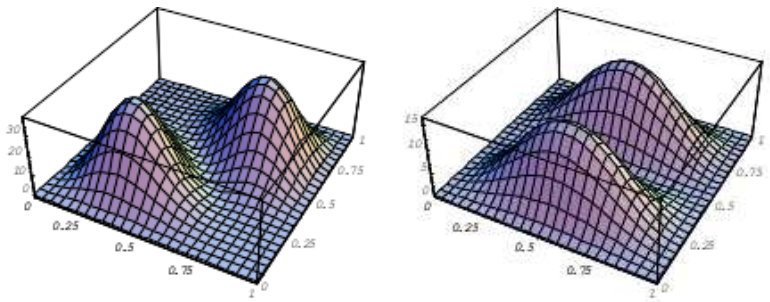

Abbildung 3.3: Der erste angeregte Zustand in einem quadratischen Potentialtopf (2D) mit konstanter Potentialfläche ist entartet.

[3] Mögliche Vereinfachungen durch das Ausnutzen vorhandener Symmetrien finden sich im Anhang.

Kapitel 4

Parameter

Die Parameter für die atomare Wechselwirkung in $GaAs$ und $InAs$, die wir in unserem empirischen Tight-Binding-Modell verwenden, stammen von *Boykin* [28]. Es handelt sich um eine sp^3s^*-Parametrisierung inklusive Spin-Orbit-Kopplung. Sie wurden an experimentelle Daten zur Bandstruktur bei Raumtemperatur $T = 300\,\mathrm{K}$ gefittet.
Die Materialeigenschaften bei $T = 0\,\mathrm{K}$ (effektive Massen, Bandlücke) sind in folgender Parametersammlung zu finden: [3].
Sämtliche Parameter für tiefe Temperaturen $T = 0\,\mathrm{K}$, Oberflächen oder Defekte musste ich selbst fitten, da die Basiswerte aus [28] nur für periodische Kristalle (Bulk: InAs und GaAs) bei Zimmertemperatur gelten. Für $GaAs$ stammen die Bandparameter und die Bandstruktur aus: [71]. Für tiefe Temperaturen $T = 0\,\mathrm{K}$ und mit d-Orbitalen $sp^3d^5s^*$ gibt es Werte unter: [34].
In diesem Kapitel werden neue Parameter eingeführt, um Gitterfehler und Oberflächen behandeln zu können, welche jeweils gefittet und getestet wurden.

4.1 Bandstruktur Bulk

Die Bandstruktur des idealen Materials (bulk) kann direkt aus den vorhandenen Parametern [28] abgeleitet werden (siehe Abb.: 4.1). Dies dient der Verifizierung unseres Bandstruktur-Programmes.

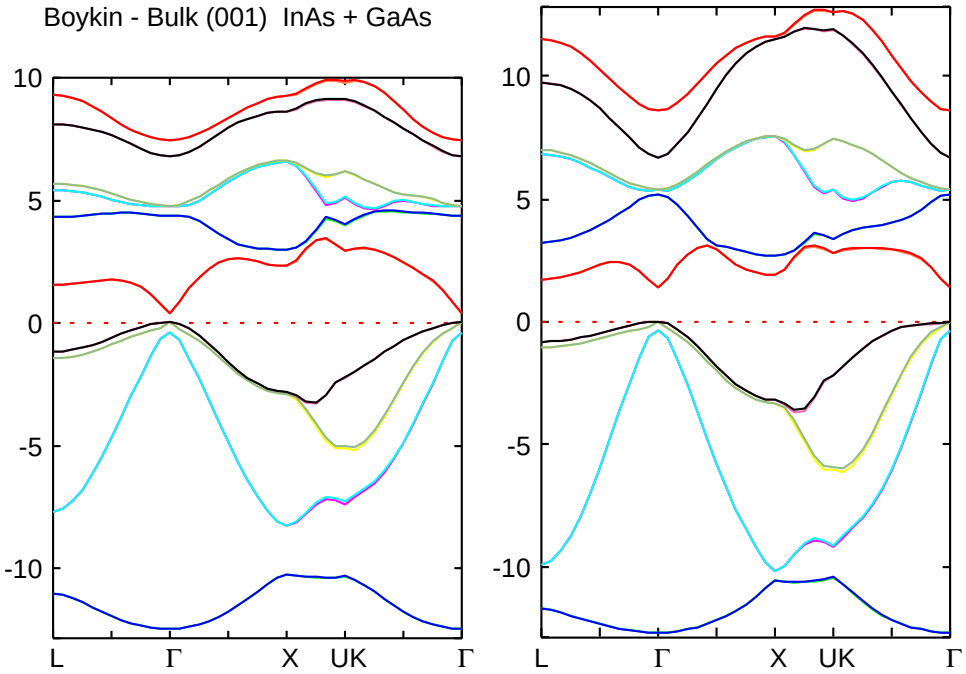

Abbildung 4.1: Mit dem Boykin-Parametersatz lässt sich die Bandstruktur (Bulk) von InAs und GaAs reproduzieren. Dies dient der Verifizierung unseres Bandstruktur-Programmes. Die empirischen Parameter wurden an experimentelle Daten zur Bandstruktur bei Raumtemperatur $T = 300\,\mathrm{K}$ gefittet. Die Farben folgen aus der energetischen Reihenfolge der einzelnen Bänder.

4.1.1 Hetero-Struktur

Eine Hetero-Struktur liegt vor, wenn wir eine Grenzfläche zwischen zwei Halbleitermaterialien vorliegen haben. In unserem System entsprechen die Quantenpunkte dem inneren und das Substrat dem äußeren Halbleiter. Durch die verschiedenen Bandlücken können Elektronen/Löcher (die in dem einen Material einen erlaubten Zustand bei einer bestimmten Energie haben und in dem anderen nicht) in ihrer Bewegungsfreiheit eingeschränkt werden. Bei einem QD entsteht eine Art Falle (Potentialtopf), wobei in unserem $InAs/GaAs$ System der erlaubte Energiebereich für die Elektronen deutlich größer als der der Löcher ist (Faktor>10, s. Abb.: 4.3). Es handelt sich hier also um eine Materialkombination vom **Typ I**, da Elektronen und Löcher gebundene Einteilchenzustände einnehmen können.
Weil die Parameter (für Bulk [28]) so gefittet wurden, dass das Valenzbandmaximum bei Null liegt $E_{VBM} = 0$, ist bei einer Hetero-Struktur ein weiterer Parameter für den Valenzbandversatz notwendig $\Delta E_{InAs} = 54\,\text{meV}$ [27].

Da die durch die Spin-Bahn-Aufspaltung abgespaltenen Löcher (split-off hole) für $InAs$ und $GaAs$ energetisch knapp unterhalb von $E_{SO} < -0.36\,\text{eV}$ liegen, tragen sie nicht zu den gebundenen Lochzuständen in Quantenpunkten bei (siehe Abb.: 4.3).

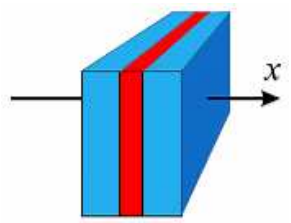

Abbildung 4.2: Diese eindimensionale Hetero-Struktur besteht aus einem inneren und einem äußeren Halbleiter (Sandwich).

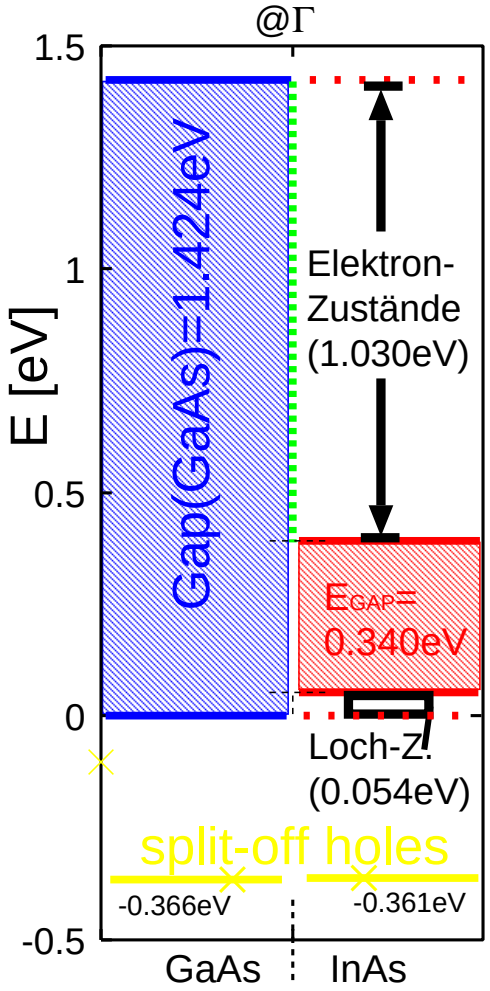

Abbildung 4.3: Anhand der Bandstruktur am Γ-Punkt an einem InAs/GaAs-Materialübergang kann man die Wirkung als Potentialtopf erkennen, wobei der erlaubte Energiebereich für die Elektronen deutlich größer als der für die Löcher ist.

4.2 Temperatur 0 K / 300 K

Die meisten Vergleichsrechnungen und Experimente werden bei niedrigen Temperaturen durchgeführt. Durch den Temperaturwechsel von 300 Kelvin auf 0 Kelvin vergrößert sich die Bandlücke. Deshalb müssen die Werte auf der Hauptdiagonalen des Hamiltonian (onsite matrix elements) modifiziert werden. Da nur die Änderung der Bandlücke bekannt ist, werden die Valenzbänder unverändert beibehalten.
Die Änderung der Parameter wird in folgender Tabelle gezeigt:
(Verschiebung der Werte für 0 K relativ zu 300 K)

Offset für	GaAs	InAs
$E^{(000)}_{sa,sa}$, $E^{(000)}_{pa,pa}$	-45 meV	-25 meV
$E^{(000)}_{sc,sc}$, $E^{(000)}_{pc,pc}$	155 meV	85 meV
ΔE_{gap}	+94 meV	+73 meV

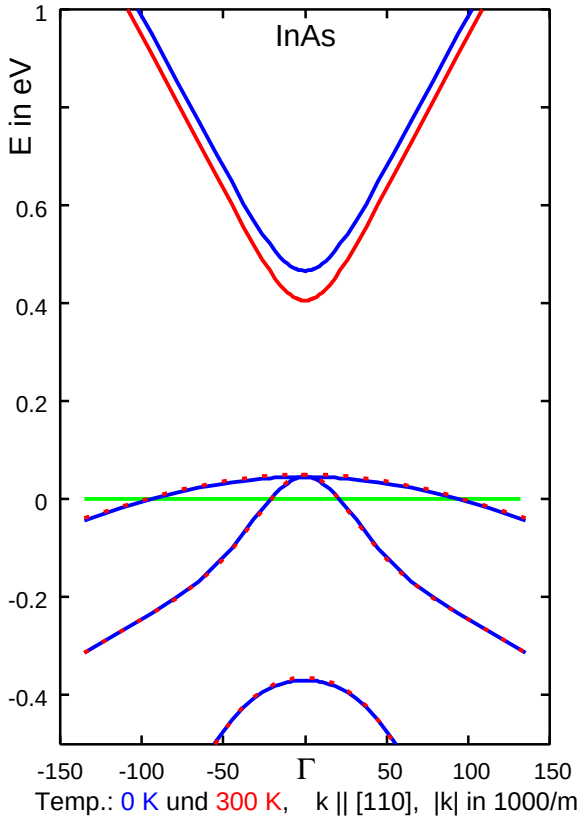

Abbildung 4.4: Der Effekt der Temperatur auf die Bandstruktur von InAs (die Linie bei 0 eV verdeutlicht den Valenzbandversatz, siehe Heterostruktur) entspricht einer Verschiebung der Leitungsbänder.

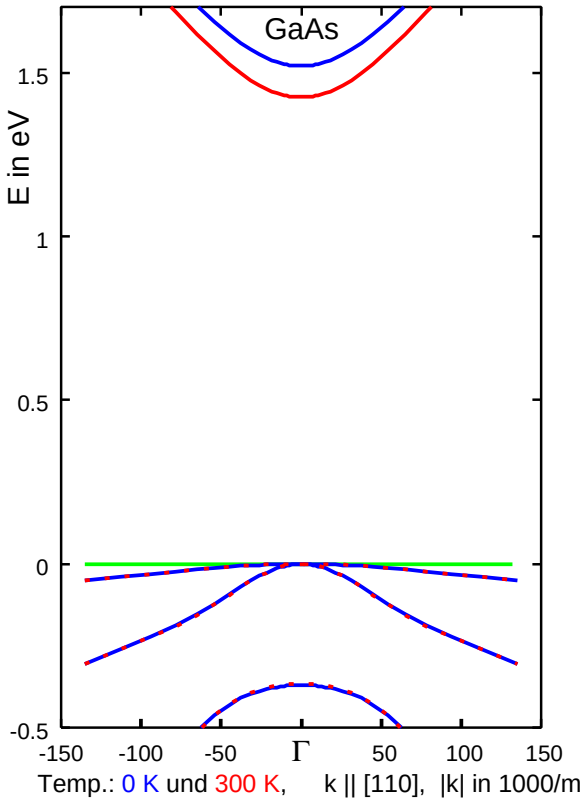

Abbildung 4.5: Der Effekt der Temperatur auf die Bandstruktur von GaAs entspricht einer Verschiebung der Leitungsbänder.

4.3 Effektive Massen

Die effektive Masse $m*$ ist ein Begriff aus der Festkörperphysik, der die scheinbare Masse eines Teilchens in einem Kristall bezeichnet und in Einheiten der freien Elektronenmasse $m_e = 9.109\,10^{-31}$kg angegeben wird, wobei hier die Bandkrümmung am Γ-Punkt betrachtet wird.
Aus der Dispersionsrelation folgt: $m^* = \hbar^2 \cdot \left[\frac{d^2\varepsilon(k)}{d\,k^2}\right]^{-1}$.
Hier wird sie verwendet, um die Güte der Bandstruktur (Bandkrümmungen) zu zeigen.
Im *Vurgraftman*-Artikel [3] findet man die Elektronenmasse für verschiedene Temperaturen (1m= $m_0 \cdot 10^{-3}$).
GaAs: 66.5m@60K, 63.6m@290K also 4.5% auf 230 Kelvin; wir haben ca. 7.1% Änderung (in die gleiche Richtung).
InAs: 26m@0K, 22m@300K also 18%; wir haben ca. 16% Änderung. Für die Löcher habe ich keine Werte am Gammapunkt bei verschiedenen Temperaturen gefunden.
Boykin-Test: Ich kann die effektiven Massen aus dem *Boykin*-Artikel mit den originalen Boykin-Parametern reproduzieren, jedoch nur, wenn ich entlang 110-Richtung gehe und einen bestimmten Abstand $L = |\mathbf{k}|$ zum Gammapunkt einhalte. (s. u.)
Für GaAs ist $L = 0.174\,\text{mÅ}^{-1}$ und für InAs[1] ist $L = 0.203\,\text{mÅ}^{-1}$. Das HH-Loch zeigt die stärkste Abhängigkeit von L. Zum Vergleich habe ich die Werte für $T = 300\,\text{K}$ (Boykin-original) und $T = 0\,\text{K}$ (mein Fit) bestimmt:
($\mathbf{k} \parallel (110)$, Werte in $m_e/1000 = 3.8\,\text{meV/Å}^2$, Boykin=Zielwerte für Fit aus: [28]) [EL .. Elektron, HH .. heavy hole, LH .. light h., SO .. split-off. h., (Err/%)]
GaAs: ([3] ΔT: EL+5.8%)

Werte	EL	HH	LH	SO
Boykin	68 (0)	410 (0)	71 (0)	140 (0)
$T = 300\,\text{K}$	64.3 (-5.4)	410 (0)	71 (0)	142.8(+2.0)
$T = 0\,\text{K}$	68.9 (+1.3)	423.5(+3.3)	74.5(+4.9)	148.4(+6.0)

InAs: ([3] ΔT: EL+18%)

Werte	EL	HH	LH	SO
Boykin	25 (0)	390 (0)	28 (0)	100 (0)
$T = 300\,\text{K}$	24.8(-0.8)	389 (-0.3)	28.1(0.4)	103 (+3.0)
$T = 0\,\text{K}$	28.8(+15.2)	400 (+2.6)	32.8(+17.1)	109.4(+9.4)

Effektive Massen sind immer nur eine Näherung! Es besteht eine Abhängigkeit $m_{eff}(|\mathbf{k}|)$, wobei sie für HH (heavy hole) mit Abstand am stärksten ausfällt (daher Werte bei $L = |\mathbf{k}|$, $L_{GaAs} = 0.174\,m\AA$ und $L_{InAs} = 0.203\,m\AA$).
Die erwarteten Vergrößerungen für die Elektronenmasse stimmen beim Ge-

[1] Es besteht kein Zusammenhang zur Gitterkonstanten.

hen zu niedrigen Temperaturen gut überein (Fehler 10%). Sämtliche Bandkrümmungen haben schon in *Boykin* [28] nur eine Genauigkeit von ca. 1%.

4.4 Oberflächen-Parameter

[2] An Oberflächen oder Gitterfehlstellen treten offene Bindungen auf, welche häufig geladen sind. Da wir nicht an Oberflächenzuständen interessiert und zudem an die Ein-Elektron-Betrachtung gebunden sind, ist es notwendig, diese Effekte zu unterdrücken. Zum Absättigen der gebrochenen (nicht abgesättigten) Bindungen werden Pseudo-Wasserstoff-Atome H eingeführt, die zuverlässig die Zustände mit Eigenwerten innerhalb der Bandlücke energetisch in das Kontinuum verschieben.

4.4.1 Grenzen der Relaxation

Das von uns verwendete Tersoff-Potential [23, 24] ist ein so genanntes Bindungsordnungspotential (engl. bond order potential, BOP), dessen Parameter mit dem Ziel, möglichst akkurate Gesamtenergien und Gitterkonstanten zu erhalten, gefittet wurden [25]. Dies kann jedoch zu Fehlern in den Atompositionen, speziell in den Winkeln, führen.
So findet z. B. das Abkippen [72, Fig. 3] des Galliums an GaAs(110)-Oberflächen nicht statt, welches auf einen Ladungstransfer von Gallium zu Arsen und der damit verbundenen ebenen sp^2-Hybridisierung zurückzuführen ist.
Dadurch machen wir an den Oberflächen einen Fehler. Jedoch zeigt sich bei der Betrachtung freistehender Quantenpunkte (Kap. 5.4), dass die Oberfläche nur einen kleinen Einfluss auf die Zustände im Inneren des Quantenpunktes hat.

[2] „Das Volumen des Festkörpers wurde von Gott geschaffen, seine Oberfläche aber wurde vom Teufel gemacht.“ (Wolfgang Pauli)

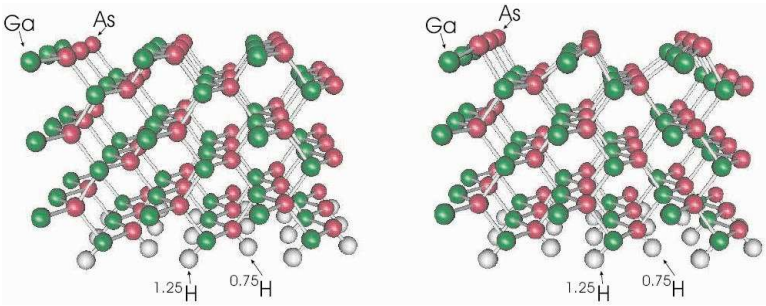

Abbildung 4.6: GaAs(110)-Oberfläche: unrelaxiert (links) und nach Relaxation mit DFT-LDA (rechts). Das Abkippen der Kationen ist klar zu erkennen.

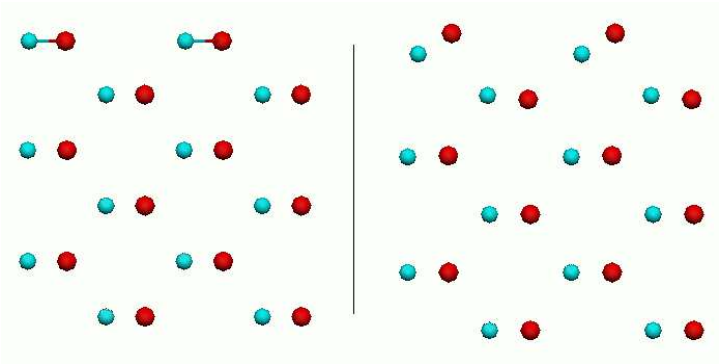

Abbildung 4.7: Die Relaxation der InAs(110)-Oberfläche unterscheidet sich zwischen BOP (Tersoff), linke Seite, und DFT-LDA, rechte Seite. Das Abkippen der Indiumatome findet bei unserem Parametersatz für das Tersoff-Potential nicht statt.

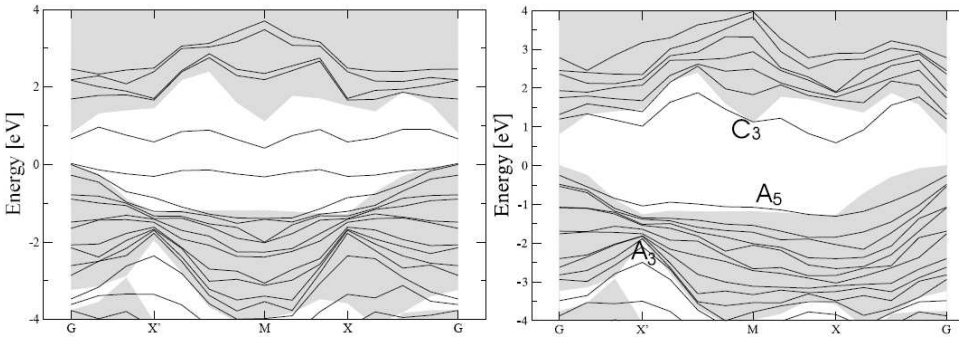

Abbildung 4.8: Bandstruktur einer GaAs(110)-Oberfläche:
unrelaxiert (links) und nach Relaxation mit DFT-LDA (rechts)
(aus: T. Hammerschmidt and L. Lymperakis, FHI workshop 2003, exerc. 4)

4.4.2 Grenzen des Tight-Binding

Wie ich schon sagte, kommen die Grenzen des nicht selbstkonsistenten Tight-Binding an Gitterfehlstellen oder Oberflächen zum Tragen [29], wenn die lokale Ladungsneutralität zu sehr verletzt wird. Dies tritt an den meisten Oberflächen und Defektstellen auf. Es ist nicht möglich, einen universellen Korrekturterm zu finden, der für jede Art von Defekt oder jede mögliche Oberfläche die genaue (z. B. zu Grunde liegende DFT- bzw. GW-Werte) Energie liefert. Zudem wirken sich die Fehler in den Atompositionen, welche sich aus der Relaxation ergeben, natürlich auch auf die Bandstruktur aus.

4.4.3 Parameter für Wasserstoff

Zum Absättigen von gebrochenen Bindungen, die an Oberflächen oder Gitterfehlern auftreten, verwenden wir wasserstoffartige Atome mit nur einem Orbital h. Der Startwert für den Fit des Diagonal-Elementes ergibt sich zu: $h_0 = (E_s + 3\,E_p)/4\,.$

Für die Wechselwirkungen zu anderen Atomen gilt:

$$\langle h|H|\tfrac{1}{2}(s+p_x+p_y+p_z)\rangle = \tfrac{1}{2}\left(V_{hs} + \tfrac{1}{\sqrt{3}}V_{hp}3\right) = \gamma_3$$

$$\langle h|H|\tfrac{1}{2}(s+p_x-p_y-p_z)\rangle = \tfrac{1}{2}\left(V_{hs} - \tfrac{1}{\sqrt{3}}V_{hp}3\right) = \gamma_4$$

$$V_{hs} + \tfrac{1}{2}\left(\tfrac{3}{\sqrt{3}} - \tfrac{1}{\sqrt{3}}\right)V_{hp} = H_{hs} + \tfrac{1}{\sqrt{3}}V_{hp} = \gamma_3 + \gamma_4$$

$$\tfrac{2}{\sqrt{3}}V_{hp} = \tfrac{1}{2}\tfrac{4}{\sqrt{3}}V_{hp} = \gamma_3 - \gamma_4$$

$$V_{hs} = \tfrac{1}{4}\left(2V_{ss\sigma} - 2\sqrt{3}V_{sp\sigma} + (\tfrac{1}{\sqrt{3}} - \sqrt{3})\widehat{V}_{sp\sigma} - 2V_{pp\sigma}\right)$$

Die Wechselwirkungen $\langle h|H|s\rangle$ und $\langle h|H|p\rangle$ lauten:

$$V_{hs} = \tfrac{1}{2}V_{ss\sigma} - \tfrac{\sqrt{3}}{2}V_{sp\sigma} - \tfrac{1}{2\sqrt{3}}\widehat{V}_{sp\sigma} - \tfrac{1}{2}V_{pp\sigma}$$

$$V_{hp} = \tfrac{\sqrt{3}}{2}\tfrac{1}{4}\left((-\sqrt{3} - \tfrac{1}{\sqrt{3}})\widehat{V}_{sp\sigma} - 4V_{pp\sigma}\right) = \tfrac{1}{2}\widehat{V}_{sp\sigma} - \tfrac{\sqrt{3}}{2}V_{pp\sigma}.$$

Die neuen Wasserstoffparameter sind in folgender Tabelle zu sehen:

H an	As(Ga)	Ga	As(In)	In
$E_{h,h}^{(000)}$	-1.73 eV	2.06 eV	-2.19 eV	1.91 eV
$E_{h,sc}^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})}$, $E_{h,sa}^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})}$	-5.14 eV	-5.97 eV	-3.95 eV	-4.78 eV
$E_{h,pc}^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})}$, $E_{h,pa}^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})}$	-1.00 eV	-1.71 eV	-0.96 eV	-1.68 eV

Die Güte der Parameter zeigt sich in den geplotteten Bandstrukturen des nächsten Abschnitts (Abbildungen 4.9 und 4.10).

4.4.4 (110) Oberflächen

Die geometrische und elektronische Struktur von GaAs(110)-Oberflächen wurde schon häufig untersucht: [72, Fig. 6], [73, Fig. 4b], [74], [75, Fig. 2](GW). Es gibt auch einige Untersuchungen von InAs(110): [76], [72, Fig. 7] und [77, Fig. 2](GW). Die Autoren weisen darauf hin, dass die GW-Rechnung am Γ-Punkt (auf Grund des metallischen Charakters der LDA-Rechnung dort) ungenau ist. Die Oberflächenbänder an den anderen K-Punkten werden aber nach einem Vergleich mit Experimenten als gut bewertet. Die folgenden Betrachtungen der Oberflächenbänder werden auf den oben genannten GW-Bandstrukturen *(Hedström et al. / López-Lozano et al., s. o.)* basieren.

Diese Bandstrukturen dienen als Basis für meinen Fitprozess, dessen Ergebnisse in folgender Tabelle zu finden sind (Offsetwerte, onsite, bei offenen Bindungen):

Offset für	GaAs	InAs
$E^{(000)}_{sa,sa}$, $E^{(000)}_{pa,pa}$	0.2 eV	-0.9 eV
$E^{(000)}_{sc,sc}$, $E^{(000)}_{pc,pc}$	0.9 eV	-1.0 eV

Die Abbildungen 4.9 und 4.10 zeigen die Oberflächenbandstrukturen der selbst gefitteten Parameter. Obwohl die Atompositionen nicht das Abkippen reproduzieren (siehe Abschnitt 4.4.1), lassen sich die Oberflächenbänder relativ gut an die Referenzrechnungen anpassen.

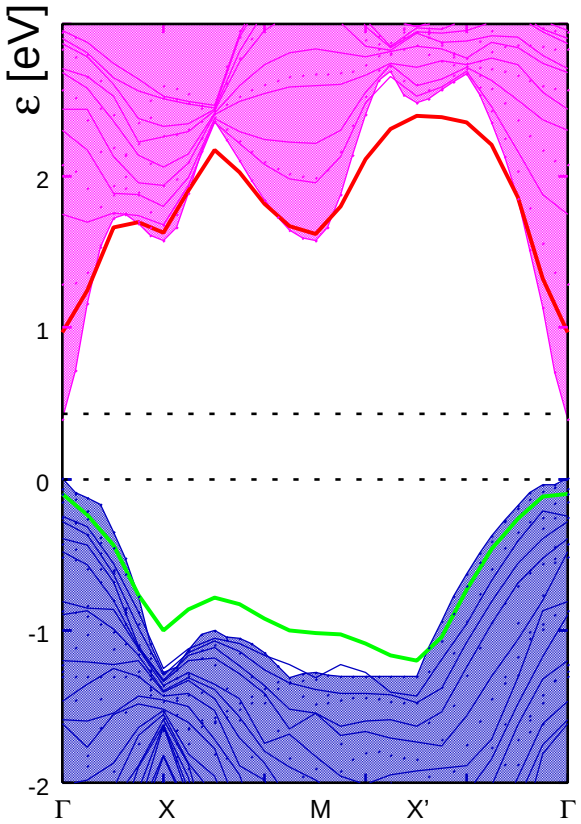

Abbildung 4.9: Die Bandstruktur von InAs(110) zeigt Oberflächenzustände. Ein beidseitig abgesättigter Slab (5 Lagen) sollte keine Zustände außerhalb der projizierten Bulkenergien zeigen, daher fittete ich eine Verschiebung der Diagonalwerte, um sie an die Bandkanten zu verlegen. Hingegen zeigen sich bei einem nur einseitig abgesättigten Slab zwei Oberflächenbänder, die relativ gut mit unserer Referenz (siehe Text) übereinstimmen. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Bandlücke, Schraffur die projizierte Bulkbandstruktur.

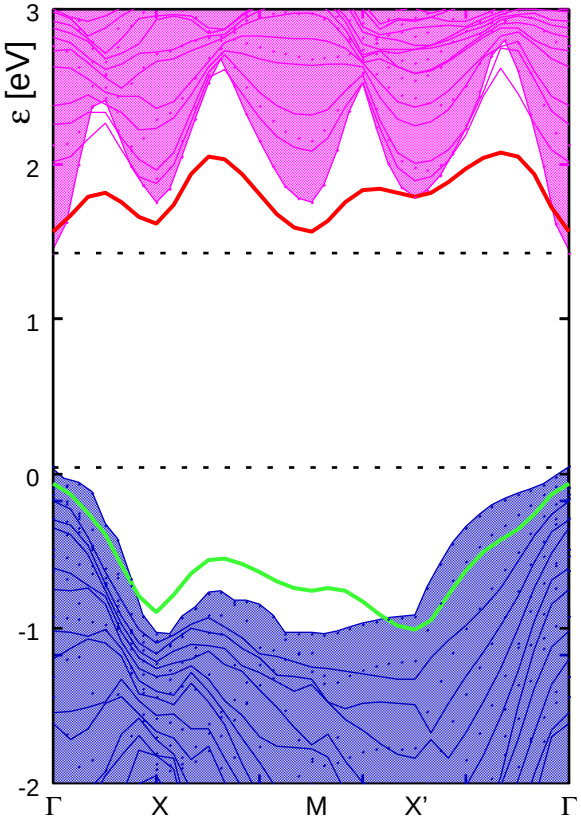

Abbildung 4.10: Auch die Bandstruktur von GaAs(110) zeigt Oberflächenzustände für einen nur einseitig abgesättigten Slab (5 Lagen). Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Bandlücke, Schraffur die projizierte Bulkbandstruktur. Ich fittete auch hier die Korrektur für offene Bindungen, obwohl sie hier (in dieser Arbeit) in späteren Konfigurationen (im Gegensatz zu InAs) nicht auftreten werden.

4.5 Bulk GW

Obwohl es verschiedene GW-Rechnungen von $GaAs$ gibt: [78, 75, 79, 80], [81, Table III], fehlen sie zu $InAs$.
Das Problem bei $InAs$ ist das Verschwinden der Bandlücke in einer DFT-LDA-Rechnung bei unverspannter Einheitszelle. DFT-Rechnungen mit der FP-LAPW-Methode (*full potential linearized augmented plane wave*) zeigen eine Bandlücke für $InAs$, wenn man die $GaAs$-Gitterkonstante verwendet (*DFT-Rechnungen: B. Hülsen, WIEN2k*). Für das Austausch-Korrelationspotential wird die LDA verwendet.
All unsere Annahmen zur Wirkung des Verspannungsfeldes auf die Bandstruktur sind nur so lange richtig, wie die Verspannung klein bleibt und daher eine LCAO-Näherung gültig bleibt, da sich die atomaren Orbitale nur wenig verändern. Da aber die Materialkombination $GaAs/InAs$ eine Gitterfehlanpassung von $\Delta a/a > 7\%$ hat, wirkt auf den inneren Halbleiter ein hoher Druck. Die elektronische Struktur ändert sich dabei messbar, was sich in Photolumineszenz-Experimenten unter hohen Drücken (10 GPa) zeigt [82]. Deshalb ist es sinnvoll, als Startparameter für das Fitten der Verspannungseinflüsse (z. B. Power-Law) gleich die elektronische Struktur von $InAs$ bei einer Gitterkonstante zu nehmen, die in der richtigen Region liegt, in unserem Fall der Wert von $GaAs$ (für kleine QDs). Momentan wird für unsere TB-Parameter unverspanntes $InAs$ als Ausgangspunkt genommen, für das es im unverspanntem Zustand schwierig ist, genaue GW-Bandstrukturen zu berechnen, und dann mit Hilfe nur eines Parameters der Übergang zur stark verspannten Struktur berechnet. Ich halte dieses Vorgehen für ungenau. Da $GaAs$ nicht so sehr verspannt wird und die gebunden Quantenpunktzustände größtenteils im $InAs$ liegen, ist das bisherige Vorgehen bei $GaAs$ angemessen.
Ein Problem ist die in LDA-Rechnungen zu klein erscheinende Bandlücke, welche (sobald vorhanden) mit der GW-Methode korrigiert werden kann. Für unverspanntes $GaAs$ ist sie nur bei einem Drittel des Experimentalwertes (siehe Abb.: 4.11), bei unverspanntem $InAs$ verschwindet sie ganz (siehe Abb.: 4.12). Wenn man jedoch $InAs$ unter hohem Druck auf die Gitterkonstante von $GaAs$ verspannt, tut sich eine Bandlücke von ca. $\Delta E \approx 0.8\,eV$ auf (siehe Abb.: 4.13), was als Basis für eine GW-Rechnung dienen kann. Der Mittelwert der Gitterkonstanten von $GaAs$ und $InAs$, der ungefähr in Quantenpunkten erreicht wird, führt zu ca. 150 meV Bandlücke (LDA, keine Spin-Orbit-Kopplung). Die folgenden 3 Bilder zeigen $GaAs$, $InAs$ und $InAs$ bei $GaAs$-Atomabständen (K-Punkte: Γ-X-W-K-Γ).
Nitride haben das Problem des Verschwindens der Bandlücke nicht: $InN + GaN$ [83] (wobei bei InN *self-interaction corrected SIC* LDA notwendig ist).

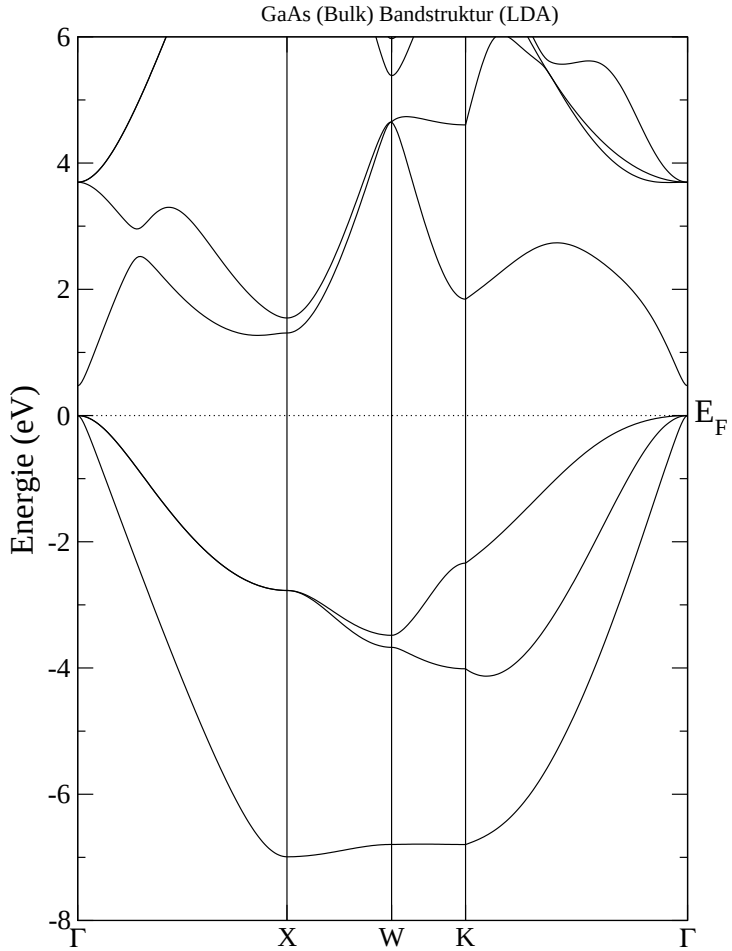

Abbildung 4.11: Die Bandstruktur von GaAs mit der zugehörigen Gitterkonstanten zeigt eine Bandlücke von: $\Delta E_{gap} \approx 0.5\,\mathrm{eV}$ (LDA, FP-LAPW, kein Spin).

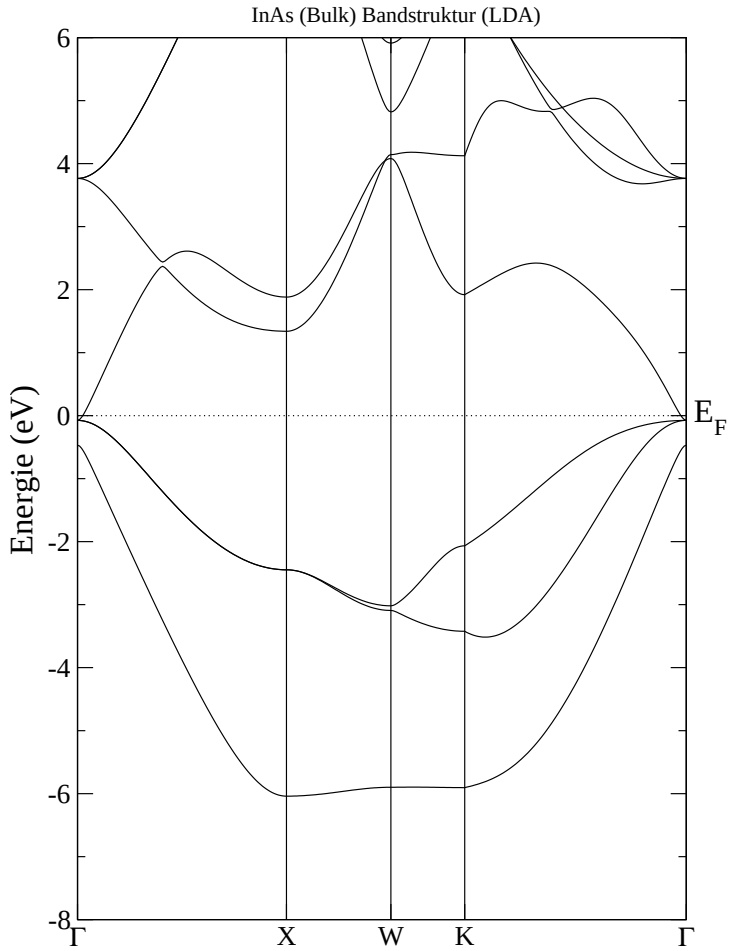

Abbildung 4.12: Die Bandstruktur von InAs mit der zugehörigen Gitterkonstanten zeigt keine Bandlücke ($\Delta E_{gap} = 0.0\,\mathrm{eV}$, LDA, FP-LAPW, kein Spin).

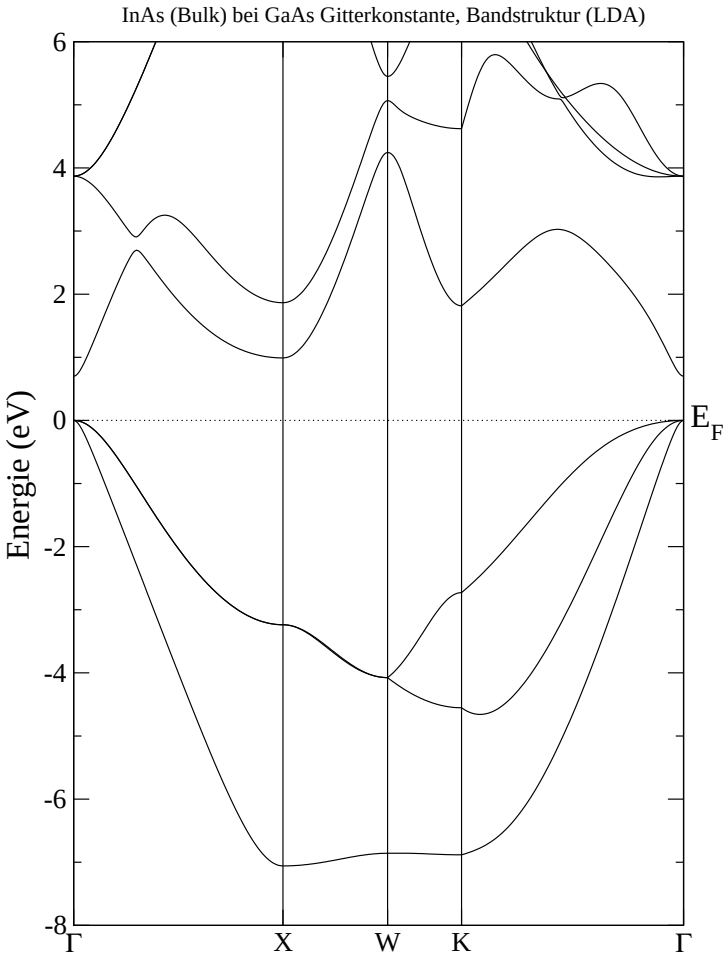

Abbildung 4.13: Die Bandstruktur von InAs bei der Gitterkonstanten von GaAs zeigt eine Bandlücke von: $\Delta E_{gap} \approx 0.8\,\mathrm{eV}$ (LDA, FP-LAPW, kein Spin). Diese deutliche Verspannung wird bei kleinen Quantenpunkten erreicht.

Kapitel 5

Ergebnisse

Wir betrachten zuerst pyramidenförmige InAs-Quantenpunkte mit (101)-Seitenflächen, die vollständig in GaAs eingebettet sind (siehe Abb.: 2.4). Daran werde ich nun die Abhängigkeit der Energie der gebundenen Zustände als Funktion der Quantenpunktgröße untersuchen. Es handelt sich um 4 Serien bei verschiedener Art der Größenänderung (Abschneiden, Skalieren) und zwei Temperaturen (300K + 0K). Zudem diskutiere ich deren Differenzenergien.
Im Folgenden bedeutet:

- **S** Elektron Grundzustand (0 Knoten)
- **PX** Elektron, erster angeregter Zustand (1 Knoten)
- **PY, PZ** Elektron, 2. und 3. angeregter Zustand (1 Knoten)
- **P2X, P2Y** Elektron, 4. und 5. angeregter Zustand (2 Knoten)
- **H** Loch Grundzustand, *um* $1\,eV$ *angehoben* (0 Knoten)

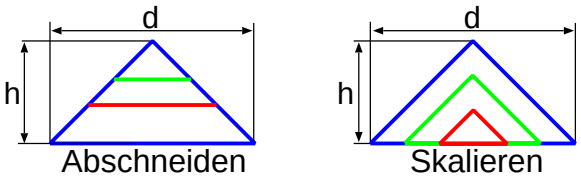

Abbildung 5.1: Die Größe der Quantenpunktpyramiden lässt sich durch **Abschneiden** oder **Skalieren** variieren. Die Breite d entspricht der maximalen Ausdehnung in [100]-Richtung.

Die Energien werden relativ zur Valenzbandoberkante von GaAs angegeben. Zur besseren Sichtbarkeit ist die Lochenergie um 1 eV angehoben worden.

5.1 Energien für QD-Pyramiden - Skalieren

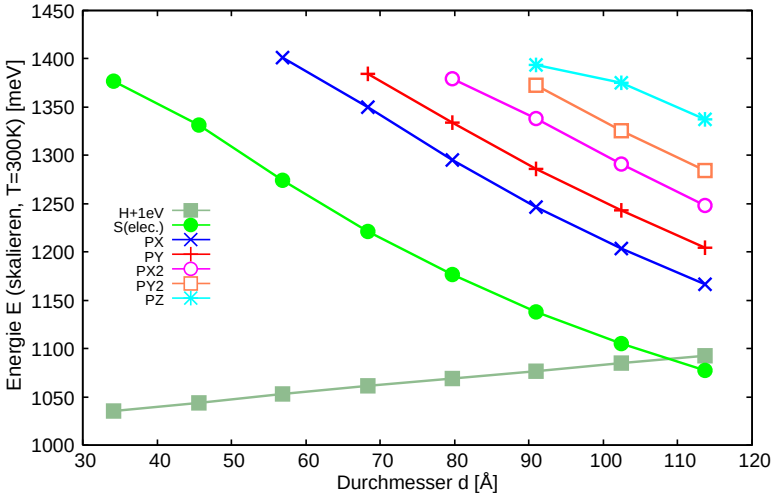

Abbildung 5.2: Die Energien (relativ zur Valenzbandoberkante) der gebundenen Zustände über der Breite d während des Skalierens bei $T = 300\,\mathrm{K}$. Die Lochenergie ist zur besseren Sichtbarkeit um $1\,\mathrm{eV}$ angehoben (wie auch in den folgenden Graphen). Die Energien verhalten sich nahezu linear und die Anzahl der Zustände wächst mit der Größe.

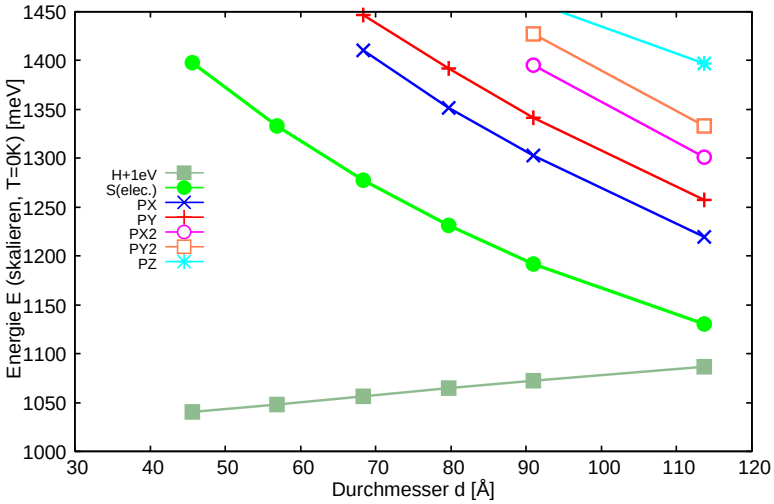

Abbildung 5.3: Die Energien der gebundenen Zustände über der Breite d während des Skalierens bei $T = 0\,\mathrm{K}$. Das Verhalten ist analog zu $T = 300\,\mathrm{K}$. (überwachsener QD)

Während des Skalierens verändern sich alle Energien nahezu linear. Dieses Verhalten wurde mit $k{\cdot}p$-Rechnungen an identischer Konfiguration schon vorher gefunden [9, Fig. 4], [84, Fig. 3.2](Energienvergleich s. Kap. 5.3.2) und bestätigt daher unsere Methode. Außerdem sieht man gut, wie die Anzahl der Zustände mit der Größe zunimmt und wie die neuen von den Bandkanten abgeleitet werden (Elektronen vom CBM, Löcher vom VBM[1]).
Wir finden zusätzlich eine Aufspaltung zwischen den ersten beiden angeregten Elektronzuständen ΔE_P (auch ohne Piezoelektrizität), die unabhängig von der Größe der Quantenpunkte ist. Dies deckt sich mit Pseudopotentialrechnungen an identischer Konfiguration [85, Fig. 2](Energienvergleich s. Kap. 5.3.2). Die Differenzen zwischen den Elektronzuständen ΔE sind nahezu unabhängig von der Temperatur (Abb.: 5.4 die blauen $T = 0\,\mathrm{K}$ und die roten $T = 300\,\mathrm{K}$ Werte, die zusammengehören, sind fast gleich). Mit anderen Worten: alle Zustände wandern geschlossen nach oben ($\Delta S = E_{0K} - E_{300K} \approx 60\,\mathrm{meV}$, grüne Kurve). Obwohl die SP-Aufspaltung mit zunehmender Größe linear abnimmt ($\Delta E_{sp} = E_{P1} - E_S > 70\,\mathrm{meV}$), sind die Aufspaltungen zwischen zusammengehörenden (PX+PY, P2X+P2Y) angeregten Zuständen völlig konstant ($\Delta E_p = E_{P2} - E_{P1} \approx 40\,\mathrm{meV}$).

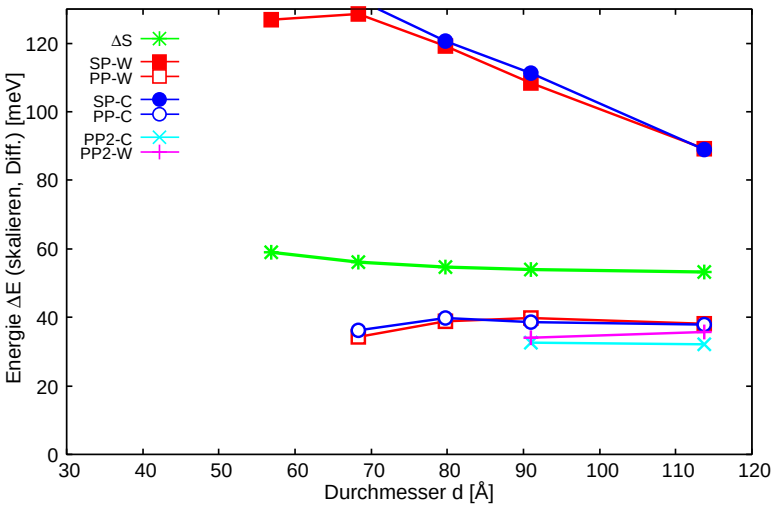

Abbildung 5.4: Die Differenzenergien während des Skalierens zwischen den beiden Temperaturen ($\Delta T = 300\,\mathrm{K}$) zeigen ein lineares, teilweise konstantes, Verhalten. Die Differenzen sind nahezu unabhängig von Temperatur und Größe (außer der S-P-Aufspaltung). Zusammen mit der konstanten Differenz der Elektronengrundzustandsenergie ΔS (grün) kann man folgern, dass die Temperaturänderung einer Verschiebung sämtlicher Zustände um ca. 60 meV gleichkommt. Zur Farbe Rot gehören die Aufspaltungen bei $T = 300\,\mathrm{K}$ und zu Blau die bei $T = 0\,\mathrm{K}$.

[1] CBM (conduction band minimum) Leitungsbandminimum,
VBM (valence band minimum) Valenzsbandmaximum.

5.2 Energien für abgeschnittene Pyramiden

Beim Abschneiden passiert anfangs wenig $h > 30\,\text{Å}$ (von rechts nach links betrachten, Abschneiden heißt Höhe vermindern). Da die Wellenfunktionen eher in der Basis lokalisiert sind, bleiben die Energien konstant. Doch mit zunehmendem Volumenverlust der anfänglichen Pyramide $h < 30\,\text{Å}$ verhält es sich ähnlich dem Skalieren. Da wir von oben abschneiden, verschwindet natürlich der PZ-Zustand zuerst. Die Entwicklung des Grundzustandes des Elektrons S bestätigt $k{\cdot}p$-Rechnungen aus [86, Fig. 2a] für die ähnliche (nicht identische) Zwiebelschalen-Konfiguration.
In einem Potentialtopf verhalten sich die Energien über der kleinsten Ausdehnung $R = h$ wie: $E \sim R^{-2} + C$, was für $h < 10\,\text{Å}$ für alle noch gebundenen Zustände sichtbar ist.
Die Nicht-Monotonität in der Lochenergie wird erst durch die Verkleinerung und später ($h > 10\,\text{Å}$) durch die massive Verspannung in dem münzenförmigen Überbleibsel verursacht (Löcher reagieren empfindlich auf Scherverspannung, welche an den Materialgrenzen maximal wird, s. Abb.: 5.11, 5.26 - Grünanteil). Man hat analog dem Wettinglayer nur noch wenige Atomlagen $InAs$ inmitten von $GaAs$.
Die Differenzen zwischen den Elektronzuständen ΔE sind auch hier nahezu unabhängig von der Temperatur. Die Verschiebung ist analog zum Skalieren (grüne Kurve, $\Delta S = E_{0K} - E_{300K} \approx 60\,\text{meV}$). Für $h > 30\,\text{Å}$ sind offensichtlich alle Differenzen konstant. Für $h < 30\,\text{Å}$ hingegen verursachen das Verspannungsfeld (wie schon für das Loch) und die Verkleinerung des QDs ein leicht abfallendes Verhalten.
Interessant ist die Degeneration der ersten beiden angeregten Elektronzustände bei kleiner Höhe ($h < 20\,\text{Å} \rightarrow \Delta E_p \approx 0$). Dies deutet darauf hin, dass die Aufspaltung ein Grenzflächeneffekt ist, da in einer extrem flachen Form die Wellenfunktionen nicht mehr bis zum Seitenrand vordringen. Da die chemische (ohne Verspannung) Aufspaltung nur ca. 1 meV beträgt (siehe 5.3.3), scheint der Hauptanteil der Energiedifferenz in der Verspannung seine Ursache zu haben, deren aufspaltende Wirkung nahe den Rändern maximal wird (siehe Abb.: 5.12). Zusätzlich verschwindet diese gesamte Durchbiegung der horizontalen Ketten bei sehr flachen Pyramidenstümpfen: $\Delta Z(h = 1ML) = 1/100\,\text{Å}$, $\Delta Z(h = 9ML) = 1/2\,\text{Å}$.
Alle Quantenpunkte dieser Serie haben eine Breite von $d = 91\,\text{Å}$.

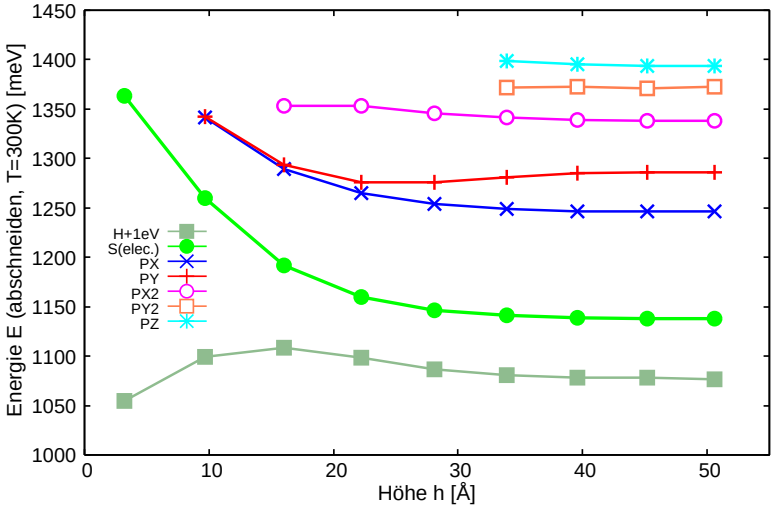

Abbildung 5.5: Die Energien der gebundenen Zustände über der Abschneidehöhe h für $T = 300\,\mathrm{K}$ bei einer Breite von $d = 91\,\text{Å}$ zeigen für $h > 30\,\text{Å}$ ein nahezu konstantes Verhalten. Unterhalb $h < 20\,\text{Å}$ degenerieren die ersten beiden angeregten Elektronzustände und alle Zustände werden weniger gebunden (analog dem Skalieren).

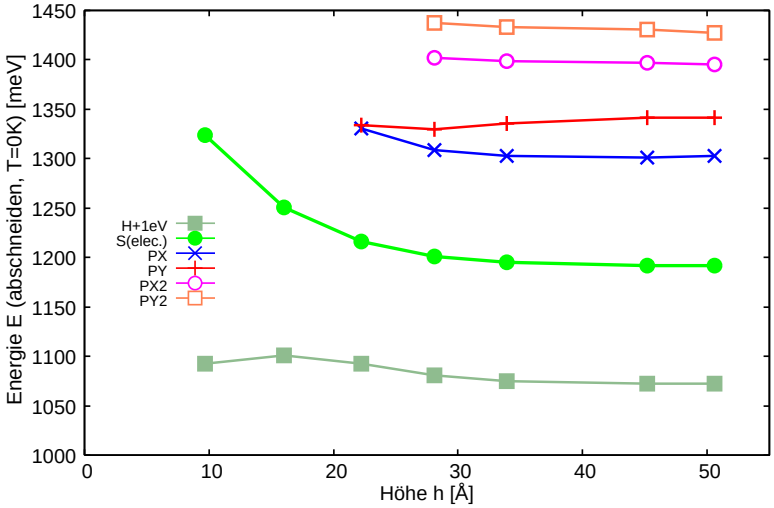

Abbildung 5.6: Die Energien der gebundenen Zustände über der Abschneidehöhe h für $T = 0\,\mathrm{K}$ bei einer Breite von $d = 91\,\text{Å}$. Das Verhalten ist analog zu $T = 300\,\mathrm{K}$.

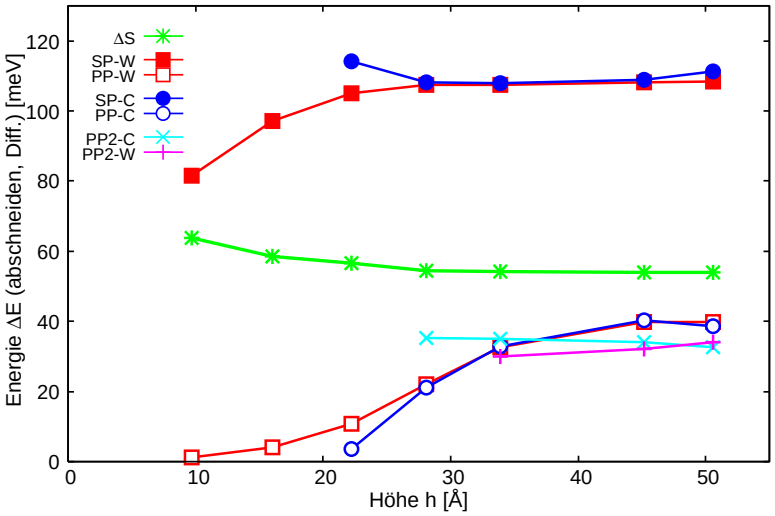

Abbildung 5.7: Die Differenzenergien während des Abschneidens zwischen den beiden Temperaturen ($\Delta T = 300\,\mathrm{K}$) sind für $h > 30\,\text{Å}$ nahezu konstant. Bei kleineren Relikten ist die plötzliche Degeneration $\Delta E \approx 0$ der ersten beiden angeregten Zustände interessant (s. Text). Zur Farbe Rot gehören die Aufspaltungen bei $T = 300\,\mathrm{K}$ und zu Blau die bei $T = 0\,\mathrm{K}$. ($d = 91\,\text{Å}$)

5.3 Erste angeregte Elektronzustände

5.3.1 Bevorzugte Richtungen

Wie in Abschnitt 3.10 besprochen, erwartet man in einem isotropen Medium keine Bevorzugung bestimmter Richtungen für die Ausdehnung der angeregten Zustände. Wenn man jedoch eine Pyramide mit einer um 45° gedrehten Pyramide vergleicht, zeigt sich ein anderes Verhalten (siehe Abb.: 5.8) ($d_1 = 103\,\text{Å}, d_2 = 80\,\text{Å}$, $T = 300\,\text{K}$).
Die Pyramide (1) hat $\{111\}$ Facetten, wogegen Pyramide (2), welche den Standardfall darstellt, durch $\{101\} \wedge \{011\}$ Facetten begrenzt wird, die sich in Experimenten als energetisch günstiger herausstellten [5].
Es zeigen sich bevorzugte Richtungen $[110] \wedge [1\bar{1}0]$, zudem tritt keine Degeneration auf.
Die Abhängigkeit der Wellenfunktionen von den Orientierungen der Grenzflächen wurde auch mit Pseudopotential-Rechnungen (ebene Wellen) [87] untersucht und dieselben Anregungsrichtungen beobachtet ($[110], [1\bar{1}0]$, Energien s. unten). Es wurden auch die bevorzugten Richtungen erkannt und auf Grund der C_{2v}-Symmetrie (s. Kap. 3.10) Unterschiede zwischen den ersten beiden angeregten Elektronzuständen (P1, P2) erwartet und gefunden. Dies wird auf chemische Grenzflächeneffekte und Folgen des Verspannungsfeldes zurückgeführt (s. Kap. 3.10 und 5.3.4).
Durch den Vergleich der Bandstruktur (siehe Abb.: 5.9) zeigt sich der Grund für die bevorzugten Richtungen. Wenn sich der Wellenvektor k nur minimal vom Γ-Punkt entfernt, liegt der am stärksten gebundene Zustand immer auf den $[110] \wedge [1\bar{1}0]$ Richtungen. Dies gilt sowohl für die Elektronen als auch für die Löcher.

5.3.2 Methodenvergleich der Energien

Die Energien der Grundzustände (relativ zu den Bandkanten) und die P-Aufspaltung sind methodenabhängig! Gründe hierfür liegen im Verspannungsmodell, den jeweiligen individuellen Deformationspotentialen und der Vernachlässigung der atomistischen Struktur bei $k{\cdot}p$. Zudem werden verschiedene Bezugpunkte verwendet.

Methodenvergleich (bedeckte Pyramide, $d = 90$Å, $\{101\}$-Facetten):

Methode	TB	PP [85]	KP [84]
E_S [meV]	+310	+265	+140
E_H [meV]	-80	-177	-130
ΔE_P [meV]	39	24	0

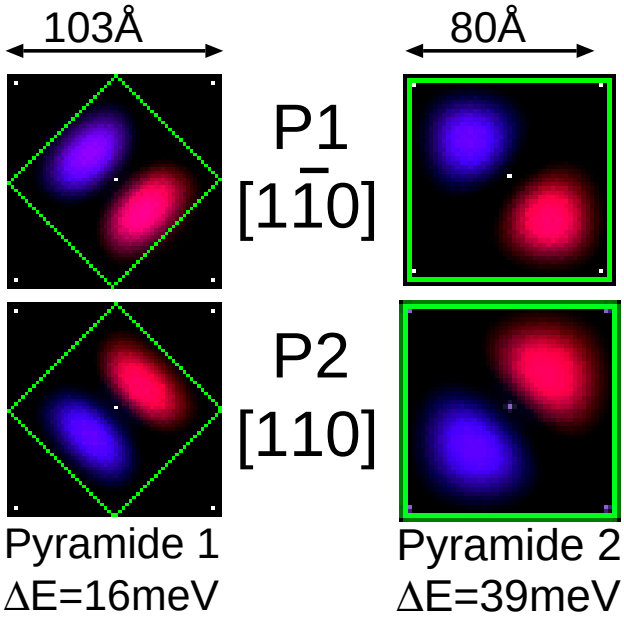

Abbildung 5.8: Die angeregten Elektron-Zustände (in Draufsicht) zeigen stets eine Ausrichtung entlang [110] oder [1$\bar{1}$0], unabhängig von der äußeren Begrenzung der Pyramide (grüne Linie). Die P-Aufspaltung ist für die zweite Pyramide deutlich größer. Diese zweite Form mit {101} Facetten stellt den Standardfall für die gewählte Orientierung von im Folgenden betrachteten pyramidenförmigen Quantenpunkten dar.

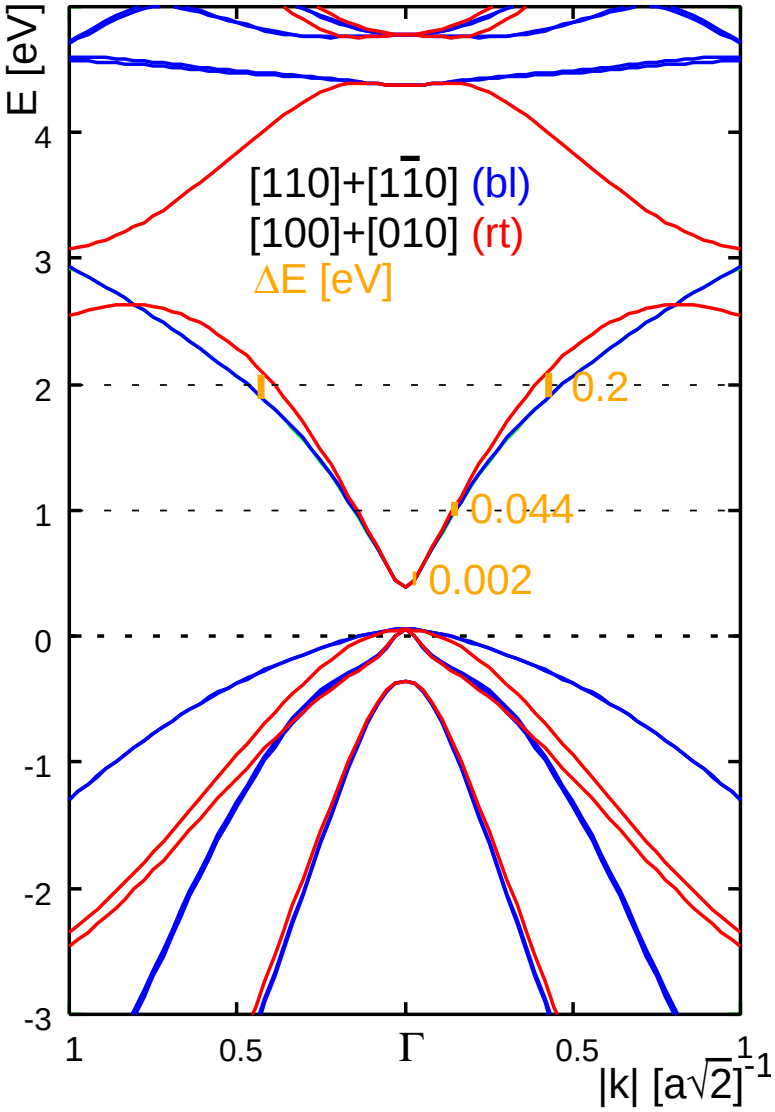

Abbildung 5.9: Die Bandstruktur von InAs entlang ausgewählter Richtungen ([100], [010] $\wedge$ [110], [1$\bar{1}$0]) über der Länge des k-Vektors erklärt die Bevorzugung der Anregungsrichtungen [110] und [1$\bar{1}$0], da der am stärksten gebundene Zustand (für Elektronen und Löcher) nahe des Γ-Punktes stets entlang dieser Richtungen liegt. Zudem ist für die Elektronzustände die Energiedifferenz ΔE zwischen dem jeweils ersten Leitungsband angegeben (blau).

5.3.3 P-Aufspaltung

Die P-Aufspaltung (p-splitting) erlaubt uns, etwas über die *in-plane*-Anisotropie des Confinement-Potentials zu lernen (Reduktion von C_{4v} auf C_{2v}). Diese wird verursacht durch: Formanisotropie des QDs, Anisotropie des Verspannungsfeldes (bei atomistischen Theorien auch schon bei symmetrischen Strukturen), Piezoelektrizität und die ASA (atomistic symmetry anisotropy, die Facetten sind atomistisch betrachtet nicht identisch, Kap. 3.10). Die Summe dieser Anisotropieanteile spaltet die p-Zustände auf, sorgt aber auch für die (durch die Austausch-Wechselwirkung hervorgerufene) Aufspaltung des Exziton-Bright-Zustands[2]. Wenn das in-plane Confinement-Potential isotrop ist (relativ, d. h. Symmetrie von C_{3v} oder höher, für uns käme hier C_{4v} in Frage), spaltet die Austausch-Wechselwirkung nur die Bright-Zustände von den Dark-Zuständen ab (isotroper Austausch). Die P-Aufspaltung wirkt auf die Feinstrukturaufspaltung des Exzitons [88, 89, 90], welche in Experimenten messbar ist, hier jedoch nicht weiter behandelt wird.

Ursachen der Aufspaltung $\Delta E_p = E_{P2} - E_{P1}$
Wie auch die Pseudopotentialrechnungen von Quantenpunkten in [42] finden wir drei Effekte, die zur Aufspaltung beitragen (Werte in Klammern dienen dem Vergleich mit der Referenz [42]):

1. Grenzflächeneffekt (interface), $\Delta E = 1.4\,meV$ (3.9)
2. Verspannungsfeld (strain), $\Delta E = 39\,meV$ (18.3)
3. Piezoelektrizität (1st order), $\Delta E = -7\,meV$ (-8.4)

Das künstliche Abschalten der Verspannung ergibt den Grenzflächeneffekt (keine Relaxation und Power-Law $\alpha = 0$, s. Kap.: 3.3.3). Die Piezoelektrizität wird separat bestimmt und kann daher einfach miteinbezogen oder weggelassen werden.
Die Abmessungen der Pyramide betragen: $d = 113\,\text{Å}$, $h = 46\,\text{Å}$. Nach Stärke geordnet, stimmt die Reihenfolge und Größenordnung der Anteile mit denen aus den Pseudopotential-Vergleichsrechnungen [42] (s. o.) überein.

5.3.4 Wirkung der Verspannung

Die von uns verwendete Verspannung hat im Gegensatz zur kontinuumsmechanischen Betrachtung bei einer Pyramide keine C_{4v}-Symmetrie. Die unteren vier Indium-Eckatome haben alle einen Abstand von $b = 113.735\,\text{Å}$ voneinander und man würde erwarten, dass die Ecken bei einer Behandlung im Rahmen der Kontinuumsmechanik ein Quadrat bilden. Jedoch unterscheiden sich die beiden Diagonalabstände $d_{110} = 160.750\,\text{Å}$,

[2] Durch die Auswahlregeln gibt es strahlende (bright) und nicht-strahlende (dark) Rekombinationen.

$d_{-110} = 160.941\,\text{Å}$ um 1.2% ($d_{100} = d_{010} = 114\,\text{Å}$, $h_{QD} = 61\,\text{Å}$).
Der Verspannungstensor, der an einem Würfel kontinuumsmechanisch definiert ist, wird analog [22] direkt aus atomistischen Tetraedern berechnet. Wobei diese Methode unabhängig von der Sortierung der Nachbaratome sein muss, d. h., das Ergebnis darf nicht von der Reihenfolge der Betrachtung der Nachbaratome abhängen, was beim Übergang von Tetraedern zu Quadern nicht trivial ist. Die die P-Aufspaltung ΔE_P verstärkende Wirkung des Verspannungsfeldes wird verständlich, wenn man die Anion/Kation-Ketten (die sich bei Zinkblende-Struktur als abwechselnde geordnete Folge von direkt benachbarten Atomen ergeben [3]) entlang der Anregungsrichtungen betrachtet (Abb.: 5.10, $[1\bar{1}0]$ Kation oben / [110] Anion oben). Es gibt jeweils einen kettenparallelen (γ) und einen zur Kette senkrechten Winkel zwischen jeweils zwei Nachbaratomen. Sowohl der Verspannungstensor (siehe Abb.: 5.11) als auch der Winkel ($\gamma + \alpha$, Abb.: 5.12) zeigen kein symmetrisches Verhalten. Daher ist es plausibel, dass die P-Aufspaltung verstärkt wird. Die betrachteten Ketten befinden sich auf ein Viertel der Pyramidenhöhe (16Å /61Å). Der Idealwinkel (ohne Verspannung) beträgt: $\gamma_0 = 109.47° = \cos^{-1}(-1/3)$.

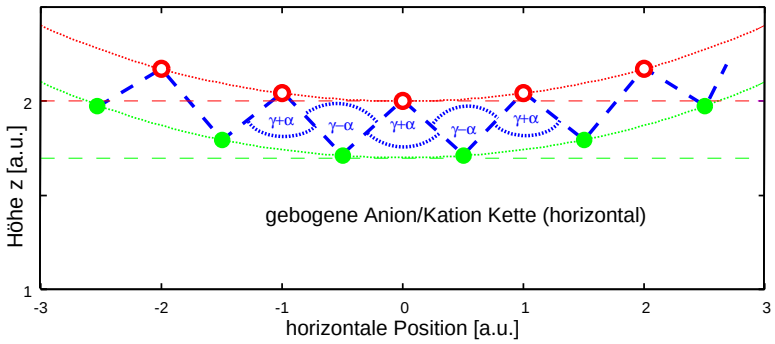

Abbildung 5.10: Die horizontalen Anion/Kation-Ketten (die bei Zinkblende-Struktur im Inneren eines verspannten QDs auftreten) sind durchgebogen: $\alpha \neq 0$. Entlang der [110]-Richtung befindet sich das Anion über dem Kation. Der Abstand benachbarter Atome beträgt ca. 2.5Å . (schematisch)

5.3.5 Richtung von P1

Der erste angeregte Elektronenzustand zeigt bei uns stets in $[1\bar{1}0]$-Richtung. Dies stimmt mit den Pseudopotentialrechnungen von *Zunger* [85, 42] überein.
Zeitweise wurde dies unklar dargestellt [91, 43], da z. B. zu den Bildern keine Achsen angegeben wurden, obwohl entgegen der gängigen ($X \rightarrow$, $Y \uparrow$) Konvention die X-Achse invertiert dargestellt wurde.

[3] Alle Anionen bzw. Kationen sitzen im unrelaxierten Fall auf jeweils gleicher Höhe.

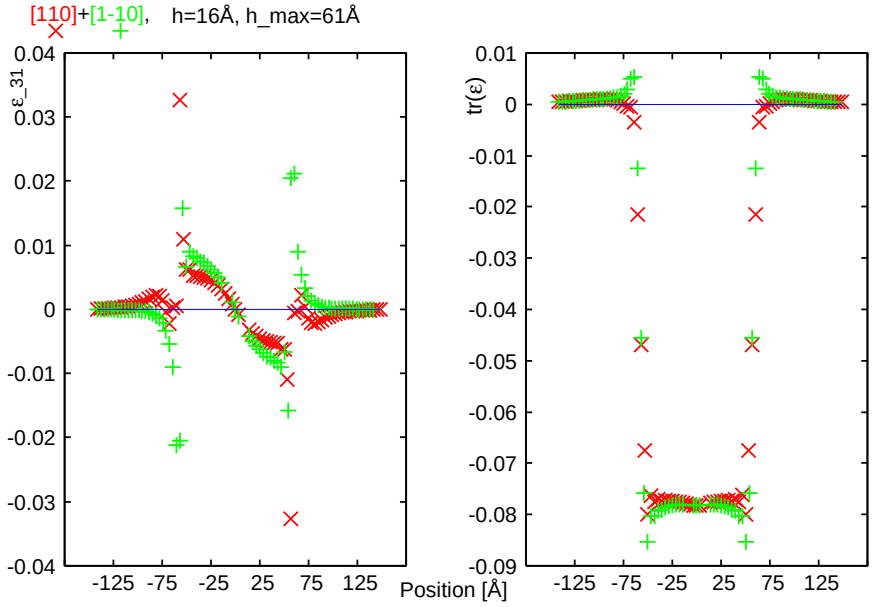

Abbildung 5.11: Die lokale Verspannung entlang einer Graden durch den Mittelpunkt $h_s = \frac{1}{4}\,61\,\text{Å}$ eines pyramidenförmigen QDs unterscheidet sich in [110]-Richtung (rot) und [-110]-Richtung (grün). Dies zeigt sich am Verspannungstensor: ε_{31} (links), und dessen Spur $\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}$ (rechts).

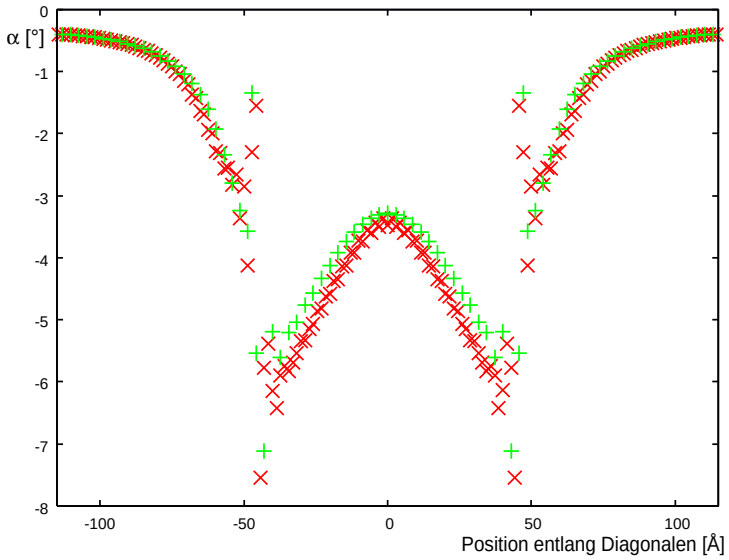

Abbildung 5.12: Die Verbiegung der Ketten ist entlang [110]+[-110] nicht symmetrisch. Der Verspannungswinkel $\alpha[°]$ (siehe Abb.: 5.10) ist über der Position entlang der Diagonalen aufgetragen. Die Differenz ist nahe den Grenzen des QDs am größten. (analog der vorherigen beiden Abbildungen)

5.4 Freistehende QDs

Anhand der folgenden Tabelle lässt sich zeigen, dass der Haupteffekt für die Energieveränderung in freistehenden Quantenpunkten durch das deutlich veränderliche Verspannungsfeld verursacht wird. Natürlich hat der freistehende Quantenpunkt noch eine Restverspannung (relativ zum Bedecktfall), weshalb die Energie für den freistehenden Fall ungefähr beim Mittelwert der beiden (mit/ohne Strain) Bedecktrechnungen liegt. Die hydrostatische Verspannung $tr(\varepsilon)$ ist mit 0 bis 3 Prozent kleiner als im Bedecktfall (siehe Abb.: 5.13). Die Oberflächenbeschaffenheit (abgesättigt mit Wasserstoff H bzw. offene Bindungen) hat einen relativ kleinen Einfluss auf die Energie des Grundzustands (9 meV zu 85 meV), welche in der folgenden Tabelle in Abhängigkeit von der Betrachtung des Verspannungsfeldes und der Bedeckung bzw. Oberflächenbeschaffenheit aufgetragen ist.

Die Energie des Grundzustandselektrons beträgt:

Bedeckt	JA	JA	FREI +H	FREI
Relaxation	Ein	Aus	Ein	Ein
E_S [meV]	1176	960	1095	1086

Der Vergleich mit Pseudopotentialrechnungen [40] ist zufriedenstellend, da beide Arbeiten zeigen, dass die Zustände in den freistehenden Quantenpunkten wie erwartet mehr lokalisiert sind. Die Energien und Aufenthaltwahrscheinlichkeiten sind leider nur für kugelförme freistehende QDs (relativ zum Vakuum) verglichen worden, was einen quantitativen Vergleich der Werte erschwert. Die Wellenfunktion kann bei einer atomzentrierten begrenzten Basis (wie in Tight-Binding, hier sp^3s^*) nicht weit in das Vakuum hineinreichen. Die P-Aufspaltung $\Delta E_P = 8\,\text{meV}$ beträgt ungefähr ein Fünftel des Wertes von bedeckten Quantenpunkten (bei gleicher Größe,
$h_{QD} = 44\,\text{Å}, d_{QD} = 80\,\text{Å}$, $\{101\} + \{011\}$ Facetten).

Nun greife ich hier den Fall eines freistehenden mit Wasserstoff abgesättigten Quantenpunktes heraus, für den ich weitere gebundene Zustände berechnet habe (Grundzustand des Elektrons: S, und des Loches: H).

Energien weiterer Zustände:

Zustand	E_S	$E_P - E_S$	$E_{PY} - E_{PX}$	E_H
Bedeckt [meV]	1176	120	40	78
Freist. [meV]	1095	210	8	102

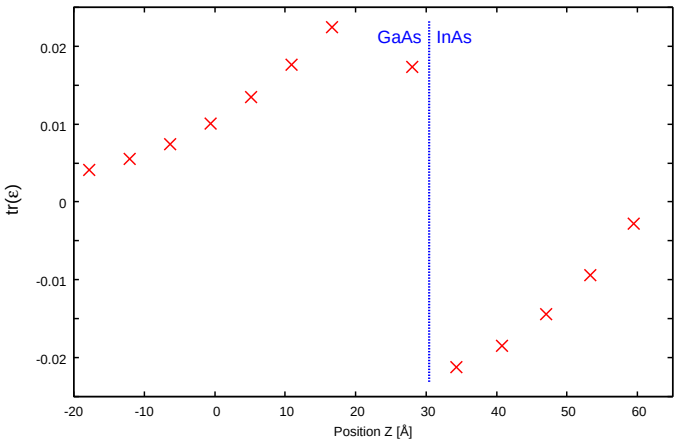

Abbildung 5.13: Auf dem Weg entlang der Z-Achse nimmt die hydrostatische Verspannung im Substrat zum QD hin zu, ändert beim Übergang in den QD das Vorzeichen und fällt dann zur Spitze hin auf Null ab. Die maximale Verspannung von 3% bleibt deutlich hinter den Werten von bedeckten QDs zurück (8%). Der Punkt bei $Z = 28\,\text{Å}$ gehört zu einem Arsenatom in der InAs/GaAs-Grenzschicht. ($h_{QD} = 44\,\text{Å}$, $d_{QD} = 80\,\text{Å}$, $T = 300\,\text{K}$)

5.4.1 Oberflächenzustände

Für Quantenpunkte mit offenen Oberflächenbindungen, die also nicht mit Wasserstoff abgesättigt sind, finden wir Oberflächenzustände innerhalb der Bandlücke wie auch *Saito et al.* [92]. Deren Verspannung der besonders kleinen Quantenpunkte (161-1222 Atome/QD) wird mit dem Keating-Modell berechnet, die Wellenfunktionen mit sp^3s^* Tight-Binding. Die Verspannung ist dort wie hier an der Grundfläche am größten und an der Spitze nahe Null (siehe Abb.: 5.13). Doch, obwohl es sich um das gleiche Materialsystem handelt ($InGaAs$), finden sie [92] (s. o.) eine sehr große Bandlücke für kleinste Quantenpunkte ($N_{QD} < 1000$) von $1.75\,eV < E_{gap} < 2.71\,eV \gg E_{GaAs} = 1.5\,eV$, deren Ursache in der enormen Verspannung der Atome in diesem Fall liegt. Dies würde für sehr kleine, also besonders stark verspannte QDs bedeuten, dass die Bandlücke von $InAs$ über der von $GaAs$ liegt, weshalb ich die Berechnung gebundener Zustände für fragwürdig halte. Die größeren Quantenpunkte $N_{QD} = 1222$ liegen mit $\Delta E_{gap} = 1.7\,\text{eV}$ wieder im Rahmen unserer Rechnungen. Ich finde bei kleinsten QDs ($N_{QD} < 500$) keine gebundenen Zustände mehr. Vollständig verspanntes $InAs$ (bei $GaAs$-Gitterkonstante) hat in meinen TB-Rechnungen eine größere Bandlücke als $GaAs$: $E_{InAs} = 1.9\,\text{eV} \gg E_{GaAs} = 1.5\,\text{eV}$ (s. auch Kap. 4.5) [4].
Ich finde Oberflächenzustände (punktförmig an der Oberfläche entlang der

[4] Beide Materialien bei der mittleren Gitterkonstante zeigen das gleiche Verhalten: E(InAs)=1008 meV > E(GaAs)=604 meV .

Kanten, Abb.: 5.14 letzte Zeile: 8b) meistens mit Lochcharakter. (Die Ladung sitzt am Anion. Die zugehörigen Energieeigenwerte liegen in dem Bereich nahe des VBM, in dem wir auch die Energie der Lochzustände innerhalb des QDs erwarten, jedoch in Einzelfällen auch nahe am CBM.) Defektzustände verhalten sich ähnlich [93]($E(V_{Ga}) < E_{gap}/2$), liegen jedoch energetisch nahe am VBM (siehe Abschnitt 5.11, Leerstellendiffusion), da es in beiden Fällen offene Bindungen gibt. Die Tatsache, dass diese Zustände nicht auf ganze Seitenflächen verteilt, sondern nur an Kanten und Spitzen auftreten, bestätigt meine Parameter, da ich für ebene Oberflächen die Eigenwerte (die innerhalb der Bandlücke auftraten) so gefittet habe, dass sie innerhalb der projizierten Bulkbandstruktur liegen. Wenn ein Atom mehr als nur eine offene Bindung hat, dann können diese Zustände auftreten. Ich fittete an (110)-Grenzflächen, bei denen nur eine offene Bindung pro Atom auftritt.
Zudem existieren verschiedene As_{Ga}-Zustände innerhalb der Bandlücke [94, 95], die auf Grund unseres Diffusionsmodells (kein Vertauschen von Anionen mit Kationen bzw. deren Plätzen) hier nicht relevant sein werden (sowie V_{As}). Da sich Oberflächenzustände sehr von den herkömmlichen gebundenen QD-Zuständen unterscheiden (Lokalisation an Begrenzung des QDs und hohe Anzahl ähnlicher Zustände), werde ich sie nicht weiter betrachten. Da diese punktförmigen Lösungen klar anhand ihres Aussehens identifiziert werden können (siehe Abb.: 5.14), kann man sie sicher identifizieren und dann verwerfen.

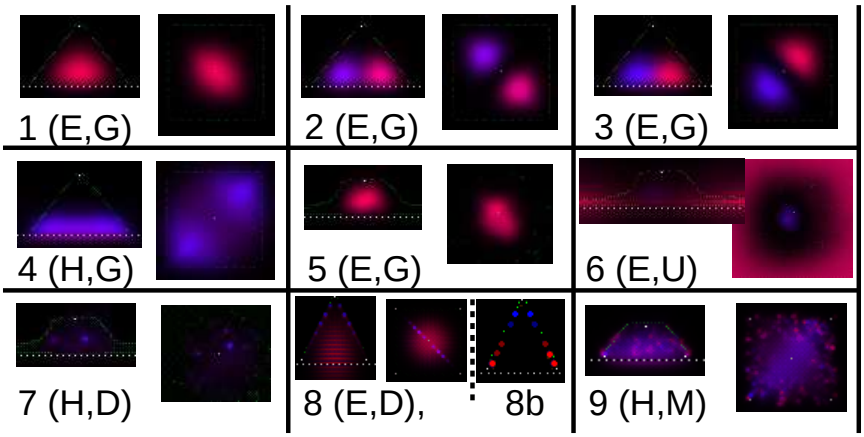

Abbildung 5.14: Typische Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für berechnete Zustände in Seitenansicht und Draufsicht (jeweils links/rechts). Positive Anteile der Aufenthaltswahrscheinlichkeit sind rot, negative blau gezeichnet. In Feld *1,2,3,5* sind gebundene Elektronen abgebildet (**E**lek, **G**eb), in *4* ein gebundenes Loch. Ein in der Benetzungsschicht gefangenes Elektron zeigt Feld *6*. Die letzte Zeile *7,8,9* zeigt Zustände an offenen Bindungen, die einzeln *7*, mehrfach *8,8b* und gemischt mit den eigentlichen QD-Zuständen *8,9* auftreten können.

5.5 Formen

Ich werde nun die Auswirkung der Quantenpunktform auf die angeregten Elektronzustände untersuchen. Die Formanisotropie wird auch als Erklärung in [8] (siehe Abb.: 1.2) vorgeschlagen, um die STS-Messungen an 25 freistehenden Quantenpunkten zu erklären ($In_{0.6}Ga_{0.4}As$, $17\,\text{Å} < h < 94\,\text{Å}$, $100\,\text{Å} < d < 280\,\text{Å}$). Die Größe der QDs bietet gerade genug Platz, um maximal drei angeregte Zustände zu ermöglichen, in zehn Fällen tritt sogar gar kein angeregter Zustand auf. Der PY-Zustand (dort 010 genannt) erscheint nur bei zwei Messungen (PX in 15). Das Heranziehen der Formanisotropie für das Ausbleiben von PY funktioniert meistens. Das gemessene Seitenverhältnis ist klar anisotrop und beträgt: $1.3 \leq A \leq 1.6$.

Quantenpunkte aus dem STS-Experiment (siehe Abb.: 1.2):

Quantenpunkt:	a1	*b1*	c1	1c
Seitenverhältnis A	1.6	1.6	1.4	1.3
Ausdehnung (X) $d_{1\bar{1}0}$ [nm]	28	19	15	13
Ausdehnung (Y) d_{110} [nm]	17.5	11.9	10.7	10.0
Höhe h [nm]	1.8	5.7	4.2	9.4

Nur QD *b1* zeigt den PY-Zustand, die anderen drei nicht! Die Experimentatoren konzentrieren sich nur auf das Seitenverhältnis und vernachlässigen den Absolutwert für die Ausdehnung in $[1\bar{1}0]$-Richtung d_{110}. Sie betrachten nur Zeile A und sehen einen Widerspruch zwischen QD $c1$ und QD $b1$, der sich jedoch auflöst, wenn man den Absolutwert für d_{110} beachtet, welcher für QD $b1$ größer ist. Da jedoch bei einer dieser Messungen ($a1$) trotz höchstem Wert für d_{110} der zweite angeregte Elektronzustand ausbleibt, ist diese Erklärung nicht vollständig und ich vermute daher, dass in einigen Quantenpunkten Gitterfehler oder innere Kompositionsschwankungen eine Rolle spielen. Es könnte sogar sein, dass das Kompositionsprofil in [110]- und $[1\bar{1}0]$-Richtung (für einen QD oder sogar im Mittel) verschieden ausfällt. Da es Differenzen im Verspannungsfeld zwischen den beiden Richtungen gibt (siehe Abschnitt 5.3.4) und das Wachstum durch die (leicht anisotrope) Verspannung beeinflusst wird, würde ich auch keine isotrope Indiumverteilung erwarten. Hier wären zusätzliche XSTM-Experimente nötig (die zwei unter identischen Bedingungen gewachsene Proben in [110]- bzw. $[1\bar{1}0]$-Richtung spalten und scannen), um dies wenigstens für überwachsene QDs zu beurteilen. So wie die äußere Form könnte also auch die Indiumkonzentration von der Richtung abhängen.
Meine Tight-Binding-Rechnungen ergeben beim Vergleich der Formen:
Pyramide, Hut und Dome (siehe Abb.: 5.16), wenn die Ausdehnung des QDs entlang einer Anregungsrichtung [110], $[1\bar{1}0]$, [001] zu klein wird, dann verschwinden selektiv einzelne angeregte Zustände. Beim Abschneiden der Py-

ramidenspitze verschwindet zuerst der PZ-Zustand. Im Hut tritt nur die zur Formausdehnung parallele Anregung auf (Z-Richtung entlang [001], Hut entlang $[1\bar{1}0]$ gestreckt).
Die laterale Ausdehnung entlang der Anregungsrichtungen $[1\bar{1}0]$, [110] beträgt für den Dome: $d_{110} = 100\,\text{Å}$, $d_{-110} = 81\,\text{Å}$, $h = 31\,\text{Å}$;
und den Hut: $d_{110} = 88\,\text{Å}$, $d_{-110} = 104\,\text{Å}$, $h = 22\,\text{Å}$.
Das umschließende Quadrat an der Basis hat eine Seitenlänge von $Q_{hut} = 104\,\text{Å}$, bzw. $Q_{dome} = 80\,\text{Å}$.
Diese Rechnungen zur Betrachtung der Formabhängigkeit finden bei Zimmertemperatur statt ($T = 300\,\text{K}$).
Es geht hier nur darum, die Auswirkungen der Formanisotropie zu untersuchen. Ich vernachlässige hier die Tatsache, dass so genannte Dome-Strukturen meistens deutlich größer als die Huts sind. Diese Größen stellen den Grenzfall für selektive Anregungsunterdrückungen dar (wie auch im STS-Experiment). Außerdem verwende ich die nicht immer eindeutige Namenskonvention aus [25] für *Hut* und *Dome*. Die Rechnung findet an bedeckten QDs statt.

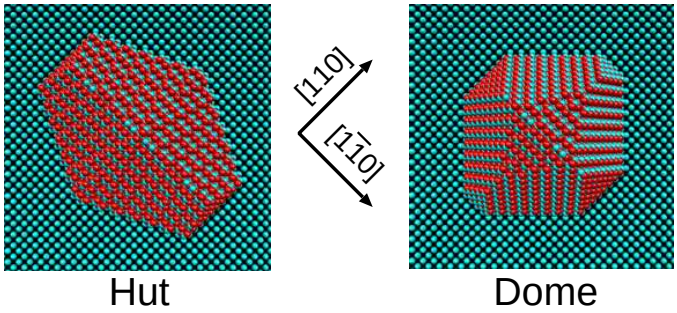

Abbildung 5.15: Die Form der Quantenpunkte in Draufsicht:
Hut (links) und Dome (rechts). Arsen wird rot, Indium blau dargestellt, das umliegende GaAs fehlt. Man erkennt die den Hut dominierenden {317} Facetten und die {101} Facetten des Domes.

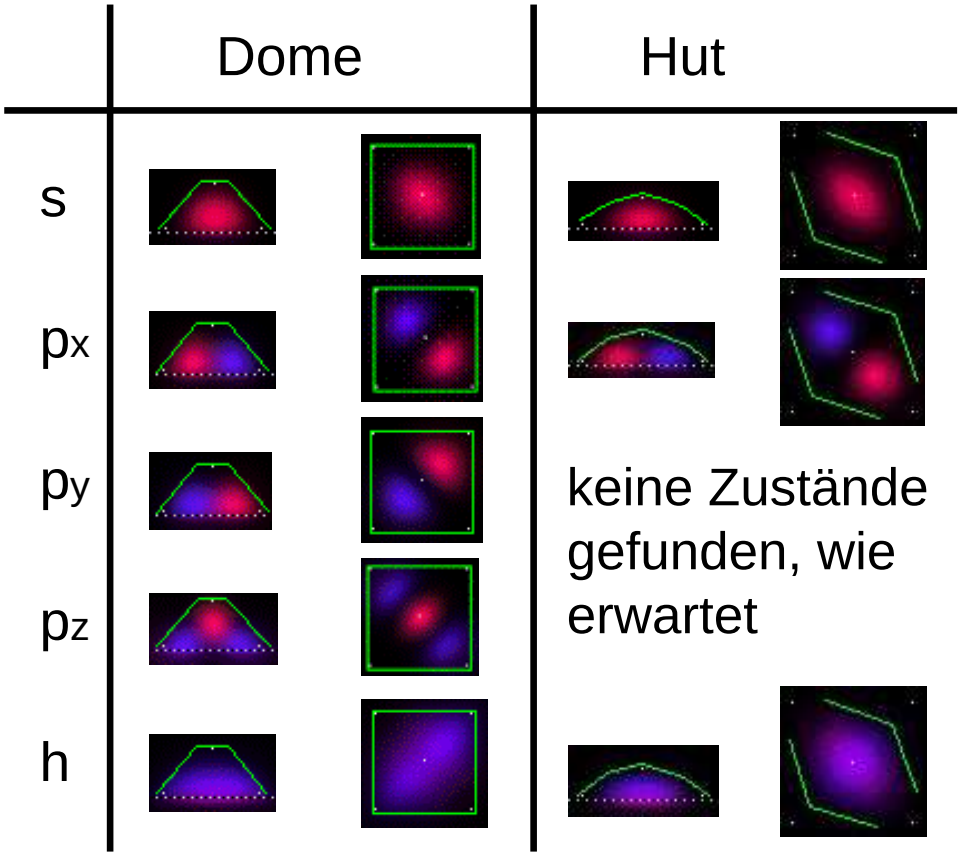

Abbildung 5.16: Die Wellenfunktionen für Hut- und Dome-Form. Die Seitenansicht befindet sich pro Spalte jeweils links neben der Draufsicht. Die Begrenzung des QDs erscheint als grüne Linie. Positive Anteile der Aufenthaltswahrscheinlichkeit sind rot, negative blau gezeichnet. Es wird in der ersten Zeile der Elektronengrundzustand s, gefolgt von dessen ersten angeregten Nachfolgern, gezeigt. Den Abschluss (letzte Zeile) bildet der Grundzustand des Loches. Obwohl sämtliche Grundzustände vorhanden sind, fehlen einzelne Anregungen aus Platzmangel entlang der jeweiligen Anregungsrichtung. Das umschließende Quadrat an der Basis hat eine Seitenlänge von $Q_{hut} = 104\,\text{Å}$, bzw. $Q_{dome} = 80\,\text{Å}$.

5.6 Piezoelektrizität

Das Piezoelektrische Potential (erste Ordnung) hat nur einen minimalen Einfluss auf die Energie der Grundzustände $\Delta E_S \approx 1\,\text{meV}$, was im Bereich der Rechengenauigkeit liegt. Die Position und Form der Wellenfunktion ist nahezu konstant. Hingegen ist die P-Aufspaltung (Kap.: 5.3.3) stärker betroffen $\Delta E_P \approx 7\,\text{meV}$. Dieser Effekt ist unabhängig von der Orientierung der Pyramide (siehe Abb.: 5.8) ($d_1 = 103\,\text{Å}, d_2 = 80\,\text{Å}$).
Die Wirkung der Piezoelektrizität auf die Wellenfunktionen in Quantenpunkten wurde kürzlich mit $k{\cdot}p$-Rechnungen ausführlich untersucht [50]. Die Auswirkung auf die angeregten Zustände ist dort in Abhängigkeit von der Größe, Form, betrachteten Ordnung und der Orientierung der Begrenzung gezeigt worden. Das piezoelektrische Potential hat besonders an scharf abgegrenzten QDs (welche real im Bedecktfall durch Vermischungseffekte an den Grenzflächen nicht vorkommen) einen messbaren Effekt. Da der Effekt an realen QDs (unscharfe Begrenzung) schwach ausfällt, selbst das Vorzeichen dessen Wirkung unklar ist (2. Ordnung s. Kap. 3.6.1 [50]) und die piezoelektrischen Konstanten (speziell der nichtlineare Anteil) nur ungenau gemessen werden können [52, 3. Absatz], verzichte ich auf weitere Untersuchungen hierzu.

5.7 Exzitonen-Bindungsenergie

Es wurde die Bindungsenergie eines Exzitons in einem Quantenpunkt im Rahmen der Hartree-Näherung nach dem im Abschnitt 3.7 beschriebenen Verfahren berechnet. Die Abschirmung geht über die Dielektrizitätskonstante ein $\varepsilon_r(InAs) = 14.6$. (Der Volumenwert ist vertretbar, da zwar die Ladungsschwerpunkte sehr nah beieinander liegen, jedoch der mittlere Abstand der einzelen Atome mit hohem Ladungsanteil in dem Doppelintegral ungefähr einer halben QD-Ausdehnung entspricht.)
Die Bindungsenergie beträgt deutlich weniger als 0.1 eV, zum Beispiel für eine typische Pyramide ($d = 114$Å, $h = 61$Å) $E_B = 20 \pm 1\,\text{meV}$ oder einen kleineren Pyramidenstumpf ($d = 86$Å, $h = 27$Å) $E_B = 28 \pm 1\,\text{meV}$.
Für eine solche Rechnung sind 3 - 4 Selbstkonsistenzzyklen notwendig. D. h., innerhalb eines Zyklus sind die auf die Wellenfunktionen wirkenden Potentiale konstant und werden erst wiederberechnet, wenn die Wellenfunktionen konvergiert sind. Der Abstand der Ladungsschwerpunkte $\Delta z = h_{Elek.} - h_{Loch}$ verringert sich insgesamt um 0.1 Å. Es handelt sich hier also primär um eine Energiekorrektur.
Diese Positionskorrektur geht später in die betrachteten Dipolmomente Δz mit ein und verringert deren Wert um ca. 10%. Meine Bindungsenergien passen gut zu den Ergebnissen aus $k{\cdot}p$-Rechnungen [96]($d = 90$Å$\rightarrow E_B = 27\,\text{meV}$). In Pseudopotentialrechnungen ergeben sich ca. 30% höhere Werte ($d = 114$Å$\rightarrow E_B = 28\,\text{meV}$, hier Coulomb-WW-Energie genannt)[85]. Diese

Diskrepanz zwischen PP und $k{\cdot}p$ wird in [85, PP, Abschnitt C] mit der Art der Mittelung der Dielektrizitätskonstanten ($InAs : GaAs$) begründet.

5.8 Wirkung der Benetzungsschicht

Da mehrere XSTM-Experimente ([11, 12, 10], siehe Abschnitt 1.1, speziell Abbildungen 1.3, 1.4 und 1.5) eine invertierte Indiumverteilung fanden, nehmen wir nun pyramidenförmige Quantenpunkte an, deren Spitze nach unten (entgegen der Wachstumsrichtung) gerichtet ist und die einlagige Benetzungsschicht (wetting layer, WL) berührt. Da zudem in *Liu et al.* [10] (XSTM, s. o.) eine analytische winkelabhängige Näherung des Konzentrationsprofils für In angegeben wird $c(\varphi)$, welche nahe des Wettinglayers stets minimal wird, ist dessen Beschaffenheit unklar. Wenn sich nun ein Effekt des Wettinglayers auf die Zustände in einem Quantenpunkt nachweisen ließe, dann könnte man experimentell auf dessen Beschaffenheit schließen. Um den Effekt der Benetzungsschicht zu erkennen, untersuchte ich drei Fälle an gleichen Quantenpunkten. Der erste Fall ist eine invertierte Pyramide mit der Benetzungsschicht darüber (also an der indiumreichen Seite)[5]. Das Verschieben an die Spitze (die unten liegt) entspricht dem zweiten Fall, welcher zum dritten Fall wird, wenn man nun in den Wettinglayer ein Loch schneidet (nahe der Spitze Indium durch Gallium ersetzen, analog dem Minimum in $c(\varphi)$). Man erkennt deutlich, wie die Wellenfunktionen von Elektron und Loch sich dem Wettinglayer annähern (als ob sie angezogen werden), wobei die Verschiebung beim Loch stärker ausfällt. Dadurch kann sogar das Vorzeichen des Dipolmomentes umgedreht werden (siehe Abb.: 5.18 und Abb.: 5.17).

Die attraktive Wirkung der Benetzungsschicht wurde auch in Tight-Binding-Rechnungen aus [47] beobachtet, bei denen der WL (mit 1/4 der Höhe des QDs) verhältnismäßig dick ist, aber dennoch kaum das Verspannungsfeld (VFF) beeinflusst. Es befindet sich stets (auch bei meinen Rechnungen) ein Anteil von mindestens 10 Prozent der Wellenfunktion außerhalb des Quantenpunktes, der dann durch diese zusätzliche Indiumschicht teilweise gebunden wird. Die stärkere Verschiebung des Lochschwerpunktes (s. o.) passt gut zu der Beobachtung, dass sogar Ladung vom Quantenpunkt in die Benetzungsschicht übergeht [47, Tab. III]. Da der WL eine extrem hohe Scherverspannung aufweist (Abb. 5.17 grün) und die Löcher speziell darauf reagieren (Abschnitt 3.3.3), sehe ich hierin die Begründung des Effekts. Die Verspannung innerhalb des QDs ändert nur wenig (mit den drei Fällen, Abb.: 5.17 und [47]), daher handelt es sich für die Elektronen um einen rein chemischen Effekt.

Diese Betrachtung der Benetzungsschicht deutet schon darauf hin, dass be-

[5] Dieser Fall entspricht einer Standardpyramide mit invertierter Z-Achse und ist in dieser Orientierung eher unphysikalisch, stellt jedoch einen lehrreichen Vergleichsfall dar.

reits geringe Umverteilungen von quantenpunktnahem Indium massiv die Wellenfunktionen beeinflussen können.

Für größere Quantenpunkte (als den in der mittleren Zeile) zeigt sich kein Vorzeichenwechsel, wohl aber eine Abhängigkeit von der Beschaffenheit der Benetzungsschicht (Fall 1 - 3).

Abmessungen der untersuchten Pyramiden:

QD	d/Å	h/Å	Fall 1	Fall 2	Fall 3
1	152	41	-3.5	-3.7	-2.5
2	62	14	-0.6	0.6	-0.9
3	107	25	-1.8	-2.3	-2.6

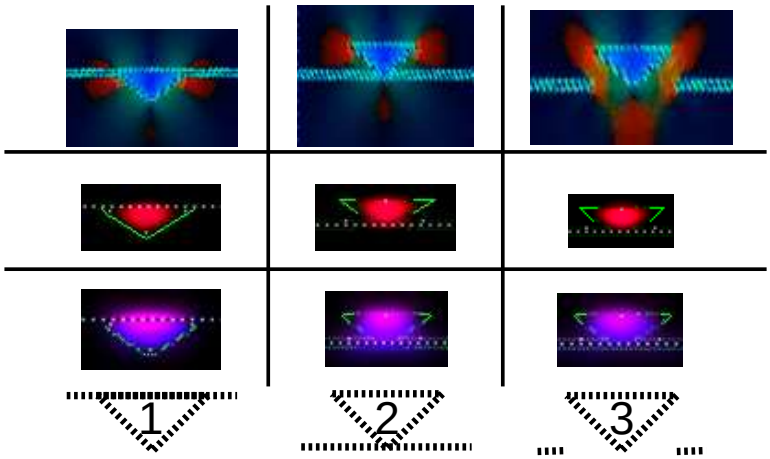

Abbildung 5.17: Verspannung: (1. Zeile: grün=Scherverspannung, blau=Kompression, rot=Dehnung), Wellenfunktionen des Grundzustandes von Elektron (2. Zeile, rot) / Loch (3. Zeile, blau) für die 3 WL-Fälle

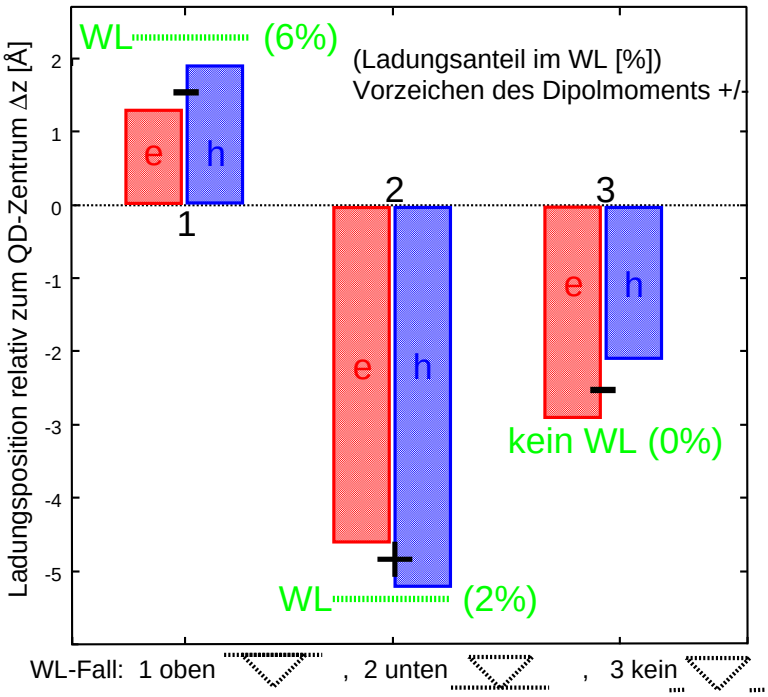

Abbildung 5.18: Höhenposition von Elektron/Loch-Zuständen für die drei WL-Fälle mit Angabe des jeweiligen Anteils der Ladung des Loches im WL (grün) und des Vorzeichens des Dipolmomentes (+/-). Man erkennt die attraktive Wirkung des WL auf die Ladungsschwerpunkte, welche für das Loch stärker ausfällt. ($h_{QD} = 14\,\text{Å}$, $d_{QD} = 62\,\text{Å}$, $T = 300\,\text{K}$)

5.9 Dipolmoment bei Kompositionsprofil InGaAs

Alle theoretischen Arbeiten vor dem Jahr 2000 sagten voraus, dass sich das Elektron stets über dem Loch befindet $z_e > z_h$, und gingen dabei von konstanter Verteilung des Indiums innerhalb der Quantenpunkte oder indiumreicheren Fundamenten (der Bereich unten, der zuerst wächst) aus. Die laterale Ausdehnung des Quantenpunktes nahm nach unten hin in keinem Fall ab. Anhand von Zwei-Band-$k{\cdot}p$-Rechnungen [18] konnte gezeigt werden, dass ein negatives Dipolmoment nur möglich ist, wenn entweder der obere Bereich des Quantenpunktes eine höhere Indiumkonzentration $c(z)$ aufweist oder sich die äußere Begrenzung nach unten hin verjüngt.
Anstoß all dieser Überlegungen waren die Photolumineszenz-Messungen in Kombination mit einem homogenen elektrischen Feld [13] (*Fry et al.*, Stark-Effekt, Abb. 1.6), welche auf einen invertierten Dipol (Loch oben, negatives Vorzeichen) hindeuteten.
Beim Vergleich von PL-Stark-Experimenten mit Ein-Band-$k{\cdot}p$-Rechnungen von Quantenpunkten, die einem Konzentrationsprofil (linear oder invertierte Pyramide oder trompetenartig) gehorchen [97], zeigte sich die beste Übereinstimmung mit dem Experiment, wenn die Indiumkonzentration nach oben hin ansteigt und der Indiumschwerpunkt quasi oben lokalisiert ist (also: invertierte Pyramide oder die ihr ähnliche trompetenartige Form). Und genau diese Indium-Verteilung wurde zeitgleich zu den ersten PL-Messungen [13] von mehreren Gruppen mit Hilfe von X-STM-Messungen beobachtet: [10, 11, 98]. Hierbei wird die Probe gebrochen und die dadurch zufällig geteilten Quantenpunkte dann mit einem STM gemessen, wobei die gefundene lokale Gitterkonstante bzw. die lokale Leitfähigkeit eine Aussage über den Indiumgehalt zulässt.
Zudem konnte mit $k{\cdot}p$-Rechnungen [17] unter Annahme von zur Spitze von Pyramiden (QD) hin monoton ansteigender Indiumkonzentration $c(z)$ ein negatives Dipolmoment analog [13] (PL-Spektren bei Stark-Effekt, siehe oben) reproduziert werden. Es wurde dort zudem gezeigt, dass das Loch empfindlicher auf Konzentrationsänderungen reagiert als das Elektron und daher sprungartige Positionsänderungen (die mit einem Vorzeichenwechsel des Dipolmomentes verbunden sind) möglich sind. Bezugnehmend auf das gleiche Experiment stellte dieselbe Gruppe (*Sheng et al., $k{\cdot}p$*) zwei Jahre später fest [99], dass die einfache Störungsnäherung für die Beschreibung der Löcher in hohen homogenen elektrischen Feldern (Stark-Effekt) auf Grund deren komplexen (sehr hohe Ortsabhängigkeit im Vergleich zum Elektron) verspannungsinduzierten Deformationspotentials ungültig wird (siehe folgender Abschnitt - Stark-Effekt).

5.9.1 Kompositionsprofil

An freistehenden Quantenpunkten durchgeführte STM-Messungen zeigten stets abgeschnittene Pyramiden, Hut- oder eine Dome-Form. Alle diese Strukturen haben eine große Basis und eine kleinere Oberseite △. In verschiedenen XSTM-Experimenten (an überwachsenen QDs) war ein klarer Widerspruch zwischen dem erwarteten und dem gemessenen Profil zu sehen (inverted pyramid, trumpet shape). Der Vorgang des Wachsens/Überwachsens ist noch nicht vollständig verstanden, man nimmt jedoch an, dass nahe des Fundaments auf Grund des Verspannungsfeldes und durch Oberflächen-Diffusions-Effekte eine Abreicherung des Indiums erreicht wird.
Das mit Hilfe von XSTM-Messungen beobachtete Kompositionsprofil wird in [10] durch ein nur winkelabhängiges Modell beschrieben (siehe Abb.: 5.19):

$$\begin{aligned} c &= \overline{c} + \lambda \tan(\theta) \ln(\alpha^2 - 1) \\ \text{mit}: \ \alpha &= 1 + \tan(\varphi) \cot(\theta) \\ c(\varphi) &= 0.5 + f \ln(\alpha^2 - 1)\,, \ f = \lambda \tan(\theta) \end{aligned}$$

Der Faktor f entspricht der Schärfe des Übergangs zwischen In-reich und In-arm (0 .. konstantes Profil, ∞ .. scharfer abrupter Übergang).

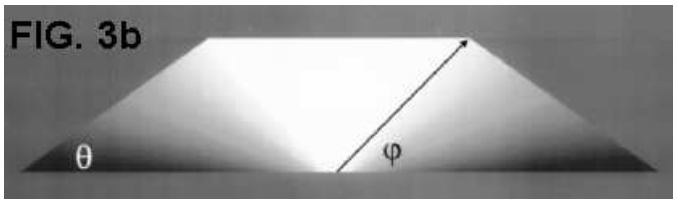

Abbildung 5.19: Diese qualitative Beschreibung über ein winkelabhängiges Konzentrationsprofil des Indiums $c(\varphi)$ stellt eine gute Näherung für das gemessene Profil aus der Abbildung 1.5 dar. (aus: [10], MEE(MBE) Wachstum, XSTM Konzentrationsprofil)

Die Annahme dieses Profiles $c(\alpha)$ führt bei Variation der Übergangsschärfe f ($f = 0 \Rightarrow c = konst.$ .. weich, $f = \infty$ .. hart) an einem Pyramidenstumpf ($d_{max} = 220\,\text{Å}$, $d_{min} = 130\,\text{Å}$, $h = 26\,\text{Å}$) zu einer starken Veränderung des Dipolmomentes (inkl. Vorzeichenwechsel), siehe Abb.: 5.20. Die gleiche Rechnung bei einer mit größerem Höhe-Breite-Verhältnis abgeschnittenen Pyramide zeigt zwar keinen Vorzeichenwechsel mehr, dafür aber ein nichtmonotones Verhalten (siehe Abb.: 5.21). Auch dies zeigt, dass sich die Verspannung auf Elektron und Loch verschieden auswirkt (in $k{\cdot}p$ Deformationspotentiale genannt).

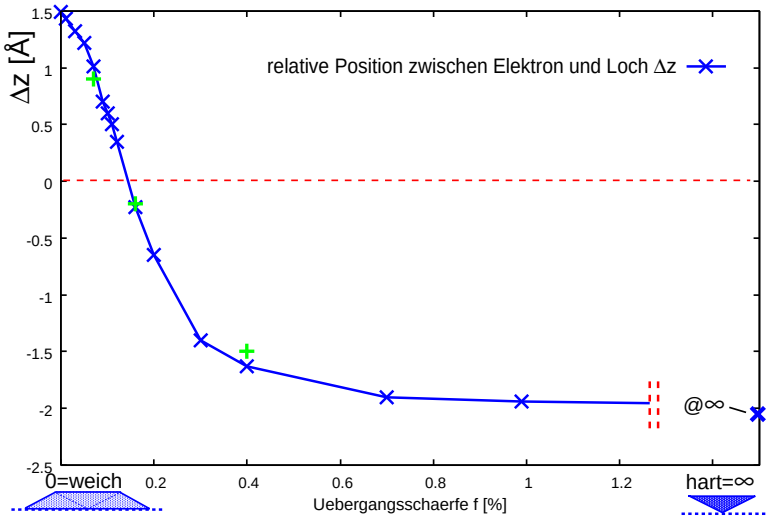

Abbildung 5.20: Die Höhendifferenz zwischen Loch und Elektron über der Übergangsschärfe der QD-Begrenzung für flache Pyramiden zeigt einen Vorzeichenwechsel. Die grünen Punkte zeigen die kleine Auswirkung der Exzitonenkorrektur. (d=220(130)Å, h=26Å)

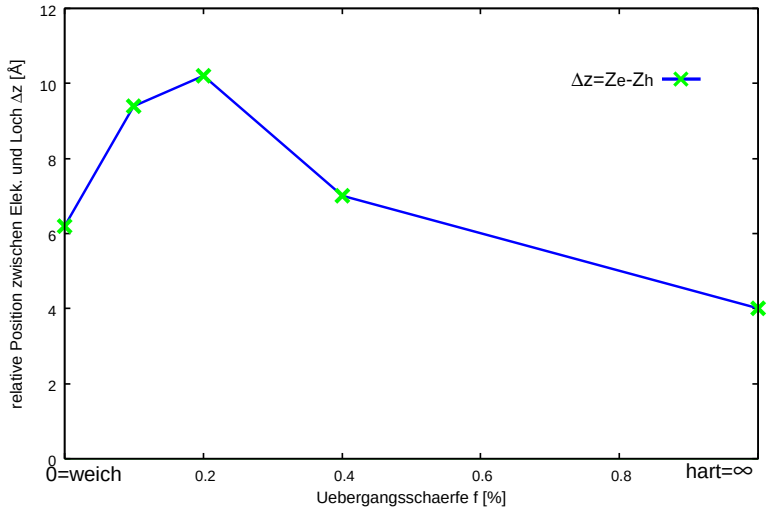

Abbildung 5.21: Für einen Quantenpunkt mit kleinerer Breite, aber größerer Höhe, zeigt sich eine nichtmonotone Höhendifferenz zwischen Loch und Elektron über der Übergangsschärfe f der QD-Begrenzung. (d=69Å, h=36Å)

5.10 Stark-Effekt

Hier wird die Auswirkung eines starken homogenen elektrischen Feldes auf die Elektron- und Loch-Wellenfunktionen in bedeckten pyramidenförmigen Quantenpunkten ($d = 91\,\text{Å}$, $h = 24\,\text{Å}$) untersucht. Mit $k{\cdot}p$-Rechnungen [99] wurde versucht, die gemessenen PL-Spektren aus *Fry* [13] (Stark-Effekt, s. Abb. 1.6) theoretisch zu erklären, wobei gezeigt wird, dass das einfache Modell, welches in *Fry* [13] vorgeschlagen wurde, für die Lochzustände nicht gilt: In hohen QDs spürt das Loch ein Doppelmuldenpotential (im Gegensatz zum Elektron), was den künstlichen Shift einiger Datenpunkte in *Fry* [13], der dort für einen Parabelfit notwendig ist, erklärt. Die Störungstheorie zweiter Ordnung wird hier für das Loch ungültig, da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Lochs plötzlich innere lokale Minima aufweist [99, Fig. 3+4]. Damit lässt sich auch unsere kleine Abweichung (bei $E \approx 0.7\,\text{meV}/\text{Å}$) vom ansonsten guten Fit erklären (siehe Abb.: 5.23), da der Sprung (gestrichelte Linie) ähnlich dem in den PL-Messungen ist (nur kleiner). Die Energien bei niedrigeren Feldern als der Sprungstelle sind zu hoch, bei höheren Feldern zu niedrig. Von den Experimentatoren wurden auch zwei getrennte Parabeläste vorgeschlagen. Das Interessante an den Ergebnissen meiner Rechnungen ist, dass das Maximum der Exzitonenenergie bei einem anderen Feld auftritt als der Nulldurchgang des Dipolmoments, was auch auf das Fehlschlagen der Störungsnäherung bei der Beschreibung von Lochwellenfunktionen in homogenen hohen elektrischen Feldern hindeutet (siehe oben und Abschnitt 5.9, [99]).
Die Stärke des elektrischen Feldes in [99] (s. o.) ist vergleichbar mit der unseren: $|E| \leq 100\,kV/cm = 10^7\,V/m = 1\,mV/\text{Å}$.

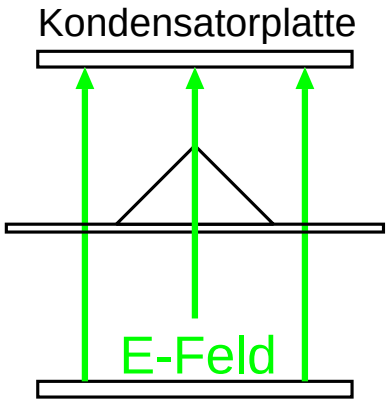

Abbildung 5.22: Das elektrische Feld E wirkt in Z-Richtung.
In Experimenten werden sehr hohe Feldstärken über das Positionieren der QDs innerhalb eines (p-i-n) Übergangs realisiert.

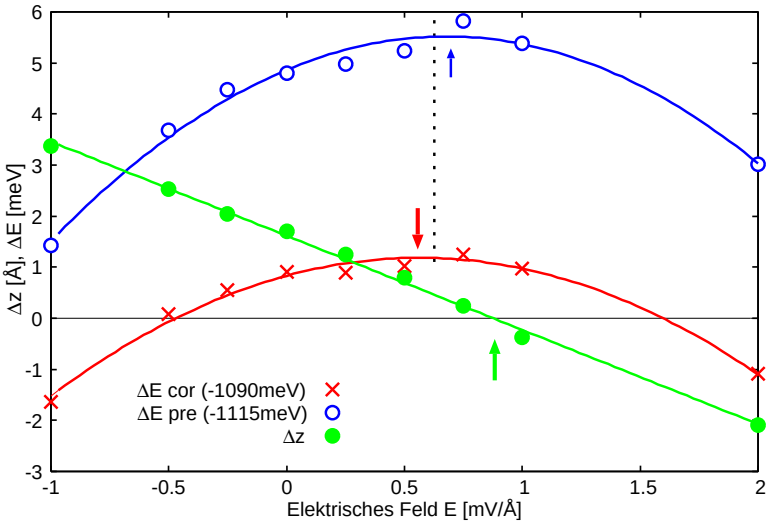

Abbildung 5.23: Das Dipolmoment des Exzitons (Grundzustand) im Feld eines Kondensators über der elektrischen Feldstärke (grüne Linie) aufgetragen. Zusätzlich ist die Differenzenergie der beiden Wellenfunktionen (e+h) vor und nach der Exzitonenkorrektur zu sehen (2x: pre (blau) .. vor der Korrektur, cor (rot) .. inkl. Korr.). In einer störungstheoretischen Behandlung würde man erwarten, dass die Maxima der Energieparabeln mit dem Nulldurchgang des Dipolmoments zusammenfallen. Die Genauigkeit des Fits ließe sich noch weiter steigern, wenn man zwei Parabeläste benutzen würde. Die gestrichelte Linie kennzeichnet die Feldstärke, die dann den linken Ast vom rechten Ast trennen würde (siehe Text). ($d = 91$ Å, $h = 24$ Å, $T = 0$ K)

5.10.1 P-Aufspaltung unter geladener STM-Spitze

Das elektrische Feld einer STM-Spitze kann die P-Aufspaltung beeinflussen (siehe Abb.: 5.25). Als sehr einfaches Modell der STM-Spitze nehmen wir an, dass das vorderste Spitzenatom durch eine Punktladung der Größe e beschrieben werden kann. Die durch das Feld bewirkte Energieverschiebung einer angeregten Wellenfunktion mit einem Knoten (asymmetrisch, P-artig, mit Abstand $2\,a$ der beiden Keulenschwerpunkte voneinander) hängt dann (bei festem Abstand der beiden Ladungsschwerpunkte d zwischen Wellenfunktion im QD und der beeinflussenden Ladung) von der Orientierung der Wellenfunktion ab. Die maximale Energiedifferenz (Knotenebene parallel oder senkrecht zu den Feldlinien) beträgt dann ($\varepsilon_r = 1$): $\Delta E = \frac{e^2/2}{d+a} + \frac{e^2/2}{d-a} - \frac{e^2}{\sqrt{d^2+a^2}}$.
Hierbei ist angenommen, dass man die Ladungsverteilung des angeregten elektronischen Zustandes durch zwei Punktladungen der Größe e/2 in den Keulenschwerpunkten approximieren kann.
Diese Annahme dient der Überprüfung, inwieweit eine STS-Messung (analog

[8], Abb. 1.2) die Wellenfunktionen beeinflussen kann. Da noch nicht vollständig geklärt ist, warum bestimmte angeregte Elektronenzustände in der STS an freistehenden Quantenpunkten nicht beobachtet werden konnten, stelle ich die Hypothese auf, dass das durch die Messpitze verursachte elektrische Feld selbst die angeregten Zustände verändert. Es zeigt sich in meinen Tight-Binding-Rechnungen allerdings nur eine minimale Auswirkung, da das Potential innerhalb eines freistehenden Quantenpunkts durch eine nahe geladene STM-Spitze nur minimal variiert (siehe Abb.: 5.25). Wenn man eine geladene STM-Spitze dicht $h_{tip} = 1\,\text{Å}$ über einer Pyramidenkante annimmt, dann fällt der Hauptanteil der Spannung zwischen Spitze und QD (im Vakuum) ab, auf Grund des hohen Verhältnisses der Dielektrizitätskonstanten: $\varepsilon_{InAs} : \varepsilon_{Vak} = 14.6$. Die berechnete Wirkung auf die beiden ersten angeregten Elektronenzustände ergibt zwar eine Verschiebung der beiden Energien um $\approx 26\,\text{meV}$, jedoch nur eine Abnahme des P-Splittings um $\approx 0.5\,\text{meV}$ bei einem zusätzlich angenommenen Elektron auf der STM-Spitze nahe einer Ecke des Quantenpunktes ($h_{tip} = 1\,\text{Å}$, $d_{QD} = 80\,\text{Å}$, $h_{QD} = 47\,\text{Å}$). Die P-Aufspaltung beträgt mit und ohne Feld ungefähr $\Delta E_P = 8\,\text{meV}$. Die Annahme, dass sich auf der Spitze des STM eine Ladung von der Größenordnung einer Elementarladung ansammelt, stellt schon eine hohe obere Schranke für typische Rastertunnelmikroskope dar.

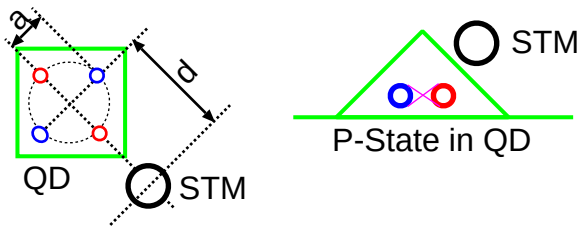

Abbildung 5.24: Gezeigt wird die schematische Anordnung einer geladenen STM-Spitze über einer Kante einer Quantenpunktpyramide mit P-artiger (1 Knoten) Wellenfunktion innerhalb. Die erwartete Wirkung auf die P-Aufspaltung wird über einer Kante maximal.

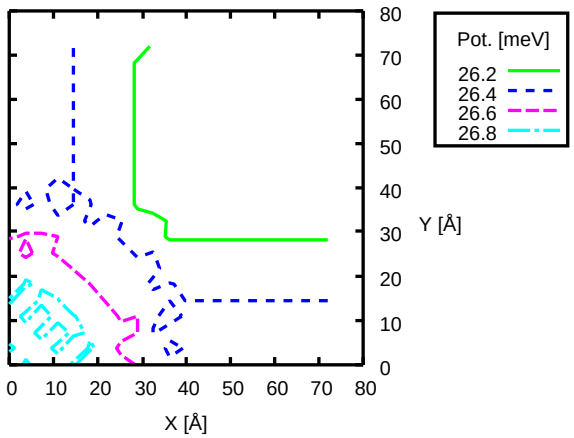

Abbildung 5.25: Das durch eine geladene STM-Spitze über einer Kante hervorgerufene Potential im Inneren eines pyramidenförmigen QDs ist sehr homogen. Dargestellt ist ein horizontaler Schnitt in Schwerpunkthöhe. Der Energiebereich umfasst nur 1/2 meV. Die lokalen diffusen Schwankungen (um 0.2 meV) rühren von der zweimaligen Transformation zwischen atomistischen und kubischen (grid) Koordinaten her (sc↔fcc).

5.11 Vermischung (Intermixing)

Der Effekt des Ausheilens (annealing) wurde mit verschiedenen Photolumineszenz-Experimenten an bedeckten Quantenpunkten untersucht und ein Ansteigen der Energie des emittierten Lichts bei fortschreitendem Diffusionsprozess gefunden (blueshift): [14, 100, 101, 102, 103]. Die Ausheiltemperatur wurde dabei im Bereich $650°\mathrm{C} \leq T_A \leq 850°\mathrm{C}$ gewählt und für eine halbe Minute dort gehalten. Das Anwachsen der PL-Energie verlangsamt sich über die Zeit. Die Peakbreite nimmt ab, während die Peakenergie zunimmt. Außerdem nimmt der gesamte Lichtstrom mit Fortschreiten des Diffusionsprozesses ab.
Wie in Abschnitt 3.9 beschrieben, entwickelte ich ein kMC-Diffusionsprogramm. In einer vorherigen Arbeit wurde ein Mechanismus angenommen, bei dem Kationen mit gemeinsamem Arsennachbarn direkt ihre Plätze tauschten [54]. Da Leerstellen hier eine deutlich höhere Beweglichkeit als normale vollständig gebundene Bulkatome besitzen, nehme ich nun an, dass sie den Hauptanteil an dem gesamten Diffusionsprozess darstellen (Kap. 3.9, Zwischengitteratome oder Antisites sind nicht im Modell enthalten). Die Diffusionsbarrieren sind laut [58]: $E_B^{GaAs} = 0.55\,\mathrm{eV}$, $E_b^{InAs} = 0.508\,\mathrm{eV}$. Diese Leerstellen dürfen in dem von mir verwendeten Modell nur Kationengitterplätze einnehmen. Das Ausheilen bewirkt stets einen Abbau der vorhandenen Verspannung an Quantenpunkten. Bei jedem Diffusionsschritt, bei dem eine Leerstelle eine lokale Grenze zwischen $GaAs/InAs$ überquert, tritt Vermi-

schung auf. Langfristig wird immer ein energiearmer Zustand erreicht, der in unserem System einer Gleichverteilung von In und Ga entspricht. Da die Diffusionsschritte unterschiedlich auf die Änderung der Verspannungsenergie wirken, entschied ich mich für eine kinetische Monte-Carlo-Simulation. Um beurteilen zu können, inwieweit der Abbau der Verspannung die Diffusion antreibt, stelle ich zwei Fälle gegenüber:
1. verspannungsabhängige Diffusion (im folgenden genannt: KMC) und
2. isotrope Diffusion (im folgenden genannt: ISO[6], $\gamma = konst(T)$).
Die Diffusionsrate hängt in beiden Fällen über ein Arrhenius-Gesetz von der Höhe der Energiebarriere ab. Diese setzt sich zusammen aus einem festen Anteil E_B, der charakteristisch für die Art des Diffusionsprozesses ist (hier: Diffusion von Kation-Leerstellen), und einem Anteil ΔE_{step}, in den die Energiedifferenz (hier Relaxationsenergie) zwischen dem Anfangs- und Endzustand eingeht (Unterpunkt: Differenz der Relaxationsenergie, s. Kap. 5.11.3). Im Fall der isotropen Diffusion (ISO) wird der Verspannungsanteil künstlich ignoriert $\Delta E_{step} = 0$.

Als Startkonfiguration wähle ich eine abgeschnittene Pyramide ($d = 113\,\text{Å}$, $h = 46\,\text{Å}$), bei der die Leerstellen an der seitlichen Begrenzung sitzen. Dieser Bereich der Oberfläche hat die größte Verspannung beim Überwachsungsvorgang , was die Bildung von Kationleerstellen begünstigt ($E_F(V_{Ga}) < 0$, Kap. 3.9, [56, Fig.4]). Ich verwirkliche diese Anfangsbedingung, indem wir den Kationenplatz neben einem Arsenatom am Rande des QDs mit einer Wahrscheinlichkeit p_L leer lassen. Man erkennt deutlich das anisotrop wirkende Verspannungsfeld (siehe Abb.: 5.26), was auch zu einer anisotropen kMC-Diffusion führt.

5.11.1 Durchmischungsvorgang

Um die Unterschiede der beiden Ansätze (ISO/KMC) herauszustellen, greifen wir nun die Konfiguration nach $s = 8000$ Diffusionsschritten heraus[7]. Zum Vergleich sieht man nun ($p_L = 15\% \rightarrow C^0_{Vac} = 179$, $T_D = 850°\text{C}$) das Konzentrationsprofil des Indiums bzw. der Leerstellen für isotrope und kMC-Diffusionsrechnungen (Mittelwerte über 5 Läufe). Die Simulationszeiten sind $t_{ISO} = 4.0\,\text{s}$ und $t_{KMC} = 5.0\,\text{s}$. Zu diesem Zeitpunkt sind Leerstellen (vacancy) und Galliumatome in den Quantenpunkt eingedrungen:
im isotropen Fall $C_{Vac} = 29$, $C_{Ga} = 155$ und
im kMC-Fall $C_{Vac} = 40(+38\%)$, $C_{Ga} = 147(-5\%)$.
Man sieht, dass durch den energetisch günstigen Verspannungsabbau (bei kMC) mehr Leerstellen in den Quantenpunkt hineingehen, aber dann dort

[6] Es handelt sich zwar auch um eine kMC-Simulation, jedoch mit konstanter Energiebarriere und damit konstanter Sprungrate.

[7] Ich vergleiche bewusst nach gleicher Anzahl von Diffusionsschritten und nicht nach gleicher Diffusionszeit, da ich speziell die Anisotropie herausstellen möchte, nicht unterschiedliche mittlere Diffusionsgeschwindigkeiten.

bleiben und nicht mehr an dem an den Grenzflächen stattfindendem Vermischungsprozess teilhaben. Dies ist ferner auch daran zu erkennen, dass im isotropen Fall trotz weniger Leerstellen im QD mehr Gallium in den QD eingedrungen ist.

Die Abbildungen 5.27, 5.28, 5.29 und 5.30 zeigen Unterschiede zwischen isotroper und kMC-Diffusion im Konzentrationsprofil des Indiums bzw. der Leerstellen nach jeweils $s = 8000$ Diffusionsschritten, wobei nur die Auftragung über der Höhe Differenzen zeigt, hingegen über dem Abstand von der zentral im Quantenpunktzentrum liegenden Z-Achse keine Unterschiede auszumachen sind (siehe Abb.: 5.30). Die deutlich höhere Konzentration der Leerstellen in der Benetzungsschicht wird sowohl nach 1000 (siehe Abb.: 5.28) als auch nach 8000 Diffusionsschritten (siehe Abb.: 5.29) deutlich. Man kann im kMC-Fall deutlich erkennen, dass die Leerstellen, wenn sie einmal den Wettinglayer erreicht haben, mit hoher Wahrscheinlichkeit nur noch Sprünge innerhalb des Wettinglayers machen, ohne ihn zu verlassen, da einige durchgängige Trajektorien von Gallium in der Indium-Ebene (WL) auszumachen sind.

Ich beobachte, dass in guter Näherung ein linearer Zusammenhang zwischen der Simulationszeit t_S und der Zahl der Diffusionsschritte s besteht (Fit: $a\,s$, Abb. 5.32). Mit der Zeit wandern stetig mehr Galliumatome in den Quantenpunkt hinein (Fit: $b\sqrt{s}$, Abb. 5.33). Dies gilt zu Beginn auch für die Anzahl der Leerstellen, welche jedoch nach spätestens $s = 1000$ Schritten wieder abfällt (Fit: $g\exp(-h/s)/\sqrt{s}$, Abb. 5.33).

Tabelle mit den gefitteten Parametern *a, b, g, h* (Abb. 5.32, 5.33, Mittel 5x):

QD	a	b	b/$\sqrt{\text{a}}$	g	h
Einheit	[sec/1000]	[C_{Ga}]	[$C_{Ga}/\text{sec}^{1/2}$]	[C_{Vac}]	[1]
ISO, p_L= 5%	1.29	1.121	0.99	1006	219
KMC, p_L= 5%	1.53	1.355	1.1	1077	238
ISO, p_L=15%	0.48	1.598	2.3	4011	377
KMC, p_L=15%	0.60	1.603	2.1	4563	550

Es werden paarweise verschiedene Leerstellendichten p_L (siehe oben) und die beiden Diffusionsmodelle (KMC/ISO) verglichen. Das Programm muss eine grössere Zahl von Einzelschritten ausführen, um eine gewisse physikalisch messbare Zeit $t_S = a\,s$ zu simulieren, wenn mehr Leerstellen $C_{Vac} \sim p_L$ zu bewegen sind. Deshalb ist die Proportionalitätskonstante a kleiner im Falle kleinerer Leerstellenkonzentration (ersten beiden Zeilen). Da für den KMC-Fall im Mittel ein Diffusionsschritt einen Energiegewinn (Verspannungsabbau) bedeutet, gilt: $a_{KMC}(p_L) \approx 1.2\,a_{ISO}(p_L)$. Die Menge an in Indium eingeschlossenem Gallium $C_{Ga} = b\sqrt{s}$ nimmt bei höherer Leerstellenanzahl (letzten beiden Zeilen) pro Schritt schneller zu ($b/p_L \approx$ *konst.*), und auch mit der Simulationszeit $C_{Ga} = b\sqrt{t/a} = \sqrt{t}\,b/\sqrt{a}$.

Die Anzahl der Leerstellen, die sich innerhalb des QDs befinden, zeigt ein nichtmonotones Verhalten $g\exp(-h/s)/\sqrt{s}$. Erst wandern sie vom Rand des QDs teilweise in den QD hinein und verteilen sich langfristig im gesamten Simulationsgebiet. Die Werte für g, h sind im kMC-Fall stets größer als im zugehörigen isotropen Fall (ISO). Es befinden sich unter Berücksichtigung der Verspannungsenergie langfristig stets mehr Leerstellen innerhalb des QDs $s > 1000 \rightarrow C_{Vac} \approx g/\sqrt{s}$. Dies ist im Einklang mit einer energetisch attraktiveren Position der Leerstellen auf Grund des Abbaus von hydrostatischer Verspannung.

5.11.2 Wellenfunktionen

Die atomaren Konfigurationen, die nach einer bestimmten Zahl von Simulationsschritten erhalten wurden, werden nun als Eingabe für das Tight-Binding-Programm benutzt[8], um die im Quantenpunkt gebundenen Elektron- und Lochzustände zu berechnen. Ich konnte ermitteln, dass das Eindringen von Leerstellen und Gallium-Atomen in den QD (als Folge des Diffusionsprozesses) ein Ansteigen der Elektronenergie bewirkt (siehe Abb.: 5.31), wohingegen die Lochenergie nur minimal schwankt. Dieses Ansteigen der Differenzenergie zwischen Elektron und Loch bestätigt die gemessene Blauverschiebung. Unterschiede im Diffusionsmodell bewirken im isotropen Fall einen kleineren Anstieg der Elektronenergie als im kMC-Fall. Dagegen bleibt die Lochenergie in beiden Fällen nahezu konstant.

Interessant ist das unterschiedliche Verhalten der Ladungsschwerpunkte in Abhängigkeit vom Diffusionsmodell, was sich sogar im Vorzeichen des Dipolmoments niederschlägt. Der Startwert ist klar positiv $\Delta Z_0 \approx 0.9\,\text{Å}$, die Endwerte vom Betrag her kleiner, aber verschieden im Vorzeichen: $\Delta Z_{KMC} \approx 0.1\,\text{Å}$, $\Delta Z_{ISO} \approx -0.2\,\text{Å}$. ($T_D = 850°\text{C}$, $T_{TB} = 300\,\text{K}$)

Da sich die Elektronenergie (Grundzustand) anfangs schnell (später langsam) verändert (siehe Abb.: 5.31), folgere ich daraus, dass sie in den von mir betrachteten Zeiträumen hauptsächlich von der Leerstellendichte im QD C_{Vac} beeinflusst wird. Die nach 10k Schritten stärkere Verschiebung (relativ zum Startwert) der Elektronenergie im kMC-Fall - bei gleichzeitig höherer Leerstellenanzahl im QD (großes g, s. Tab.) - bestätigt diese These. Das Indiumkonzentrationsprofil ist nach $t_S(s = 8000) \approx 5\,\text{s}$ Simulationszeit nahezu unverändert (siehe Abb.: 5.30) und kann daher erst deutlich später zu einer Veränderung der Wellenfunktionen beitragen: $C_{Ga} = b\sqrt{s}$, (C_{Ga} .. Galliumatome im QD). Der betrachtete Quantenpunkt besteht aus $C_{QD} = 2248$ Indiumatomen (ohne WL). Die Anzahl der ausgetauschten Kationen beträgt:
$s = 8000 \rightarrow C_{Ga}^{ISO} \approx C_{Ga}^{KMC} \approx 150$, was einem Anteil von $r_m = C_{Ga}/C_{QD} \approx 6.6\%$ entspricht ($r_m \sim C_{Ga} = b\sqrt{s}\,,\ s = t_S/a$).

[8] Als Basis dienen sp^3s^*-Orbitale, wie in Kapitel 4 beschrieben.

In den betrachteten PL-Experimenten (s. o.) steigt die Emissionsenergie während des Diffusionsprozesses an (siehe Abb.: 1.7). Dass sich der energetische Abstand zwischen Elektron und Loch durch den Diffusionsprozess (auch ohne Leerstellen) vergrößert, zeigten schon *Santoprete et al.* [54]. Zusammen mit der Tatsache, dass die Energie der Elektronzustände in flachen Quantenpunkten nur noch von deren Höhe abhängt (siehe Abb.: 5.5) und sich daher die Energie durch Variation der Anfangshöhe shiften lässt, ist die Energieverschiebung geklärt. Mit anderen Worten, die Quantenpunkte werden durch den Diffusionsvorgang effektiv kleiner und die Wellenfunktionen dadurch weniger stark gebunden. Da in Experimenten (STM und XSTM) flache QDs $h \ll d$ gefunden werden, verlieren die QDs durch Ausheilen effektiv an Höhe.

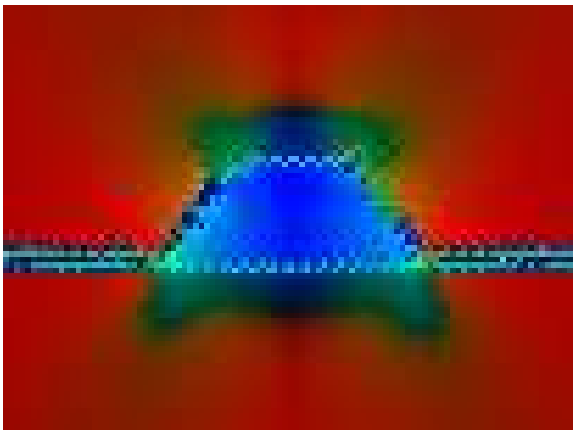

Abbildung 5.26: Eine farbliche Darstellung zeigt anisotrope Verzerrung zur Startzeit der Diffusion, welche auch für eine anisotrope Bewegung der Atome in der kMC-Simulation sorgen sollte. (rot/blau=hydrostatische Verzerrung, grün=Verzerrung der Winkel), (d=80Å, h=24Å)
Man erkennt deutlich, dass an den Materialgrenzen die uniaxiale Verzerrung (grün) maximal wird. Zahlenwerte siehe Abb.: 5.11 $tr(\varepsilon)$ und Abb.: 5.12 (Winkel).

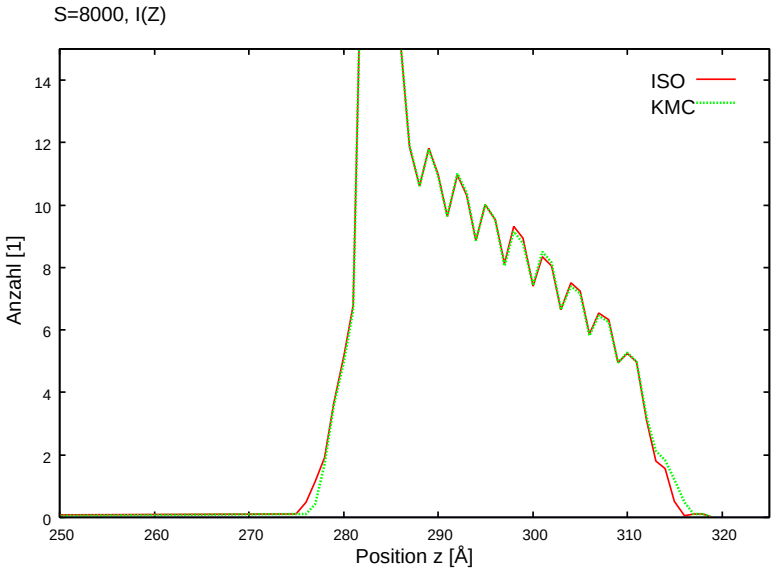

Abbildung 5.27: Vergleich der Modelle KMC und ISO (siehe Text). Die Indiumkonzentration als Absolutwert in effektivem QD-Durchmesser (welcher bei Annahme von quadratischen Horizontalschnitten des QDs $\sqrt{Anzahl(z)}$ entspricht), nach 8000 Diffusionsschritten über der Höhe Z aufgetragen, zeigt kleine Differenzen der beiden Modelle nahe der Benetzungsschicht ($Z_B = 280$Å) und der Deckschicht ($Z_D = 310$Å). Die Stufung rührt von den horizontalen Indiumlagen her. (Mittelung über 5 Läufe)

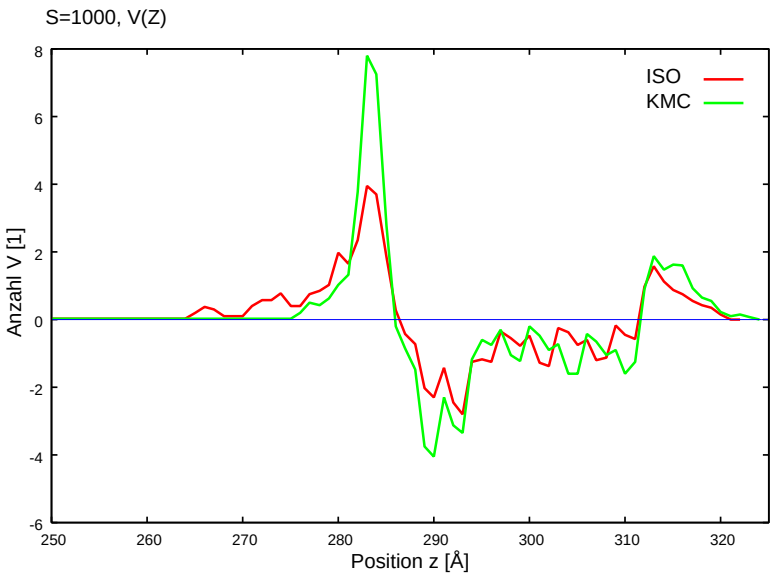

Abbildung 5.28: KMC:ISO. Die Leerstellenkonzentration als Differenz zum Startwert über der Höhe Z zeigt nach **1000** Schritten schon eine Häufung nahe der Benetzungsschicht und der Deckschicht, welche für die kMC-Simulation stärker ausfällt. (Mittelung über 5 Läufe)

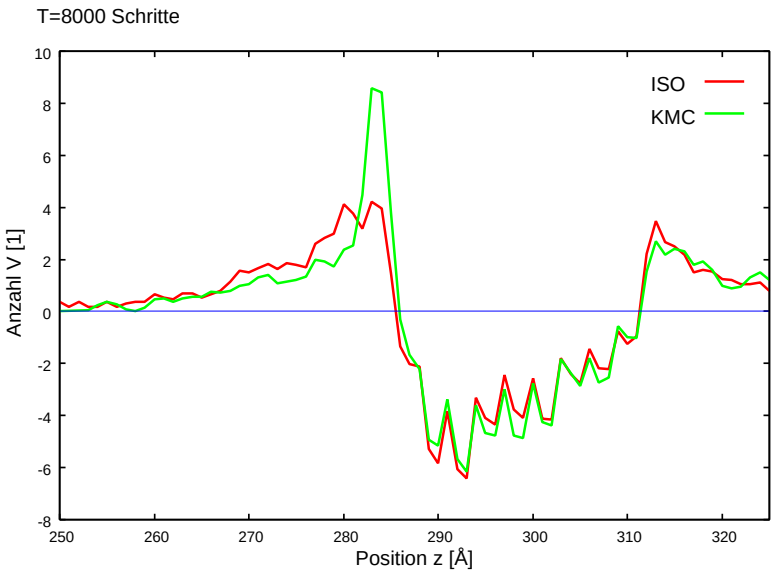

Abbildung 5.29: KMC:ISO. Die Leerstellenkonzentration als Differenz zum Startwert über der Höhe Z zeigt nach **8000** Schritten auch eine Häufung nahe der Benetzungsschicht, welche für die kMC-Simulation stärker ausfällt. (Mittelung über 5 Läufe)

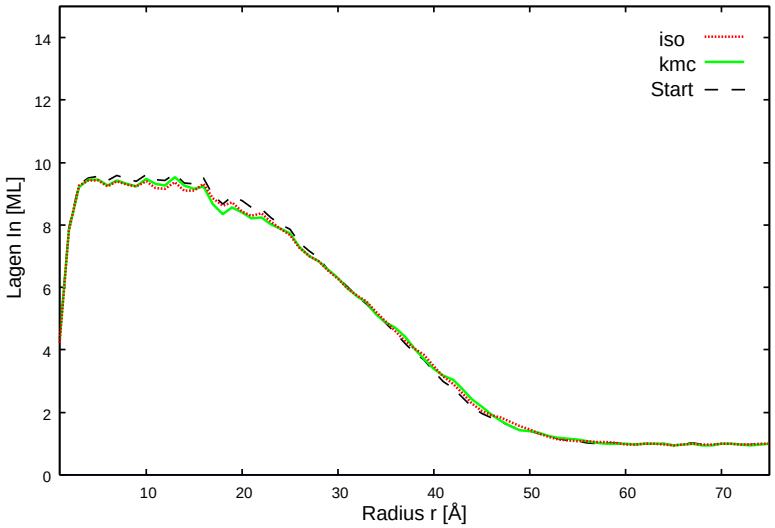

Abbildung 5.30: KMC:ISO. Die Anzahl der Indiumlagen (Indiummenge normiert auf die entsprechende Anzahl der Monolagen Indium, was der effektiven QD-Höhe entspricht) über dem Abstand vom Zentrum des QDs zeigen keinen Unterschied zwischen den beiden Diffusionsmodellen nach 8000 Diffusionsschritten. (Mittelung über 5 Läufe)

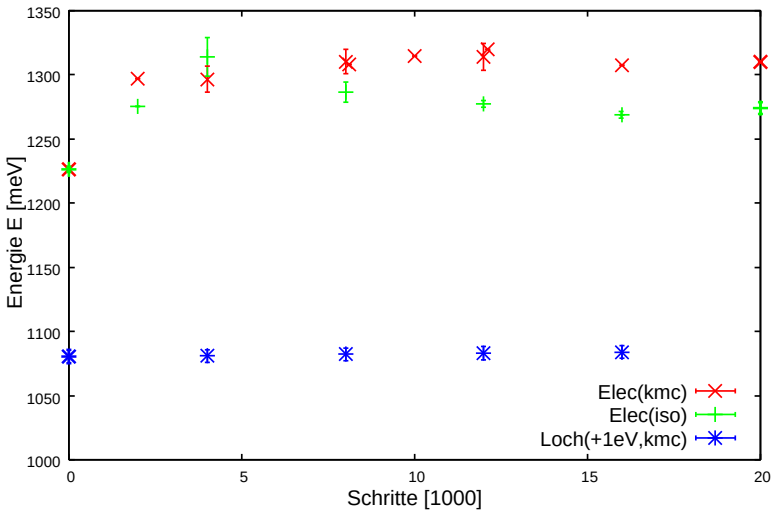

Abbildung 5.31: KMC, Energie von Elektron (kMC+isotrop) und Loch (kMC) über der Anzahl der Diffusionschritte (bei $T_D = 850°\mathrm{C}$, $T_{TB} = 300\,\mathrm{K}$). (Punkte mit Fehlerbalken bei Mittelung über 3 Läufe.)

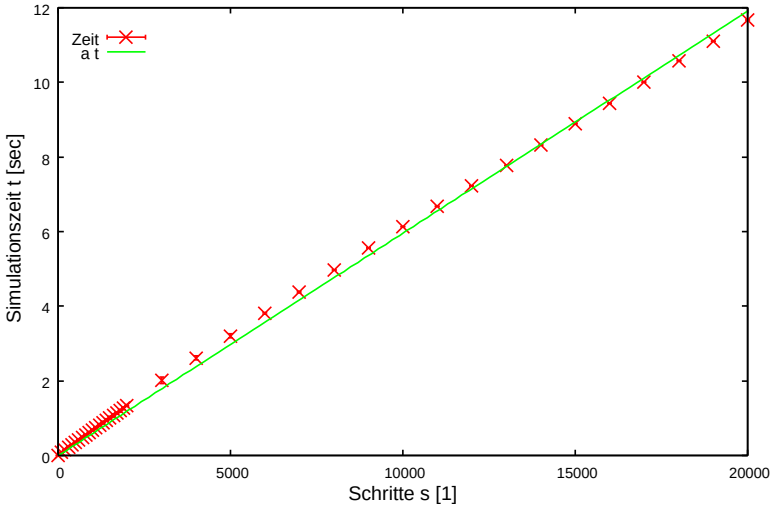

Abbildung 5.32: Die Simulationszeit zeigt ein nahezu lineares Verhalten über der Anzahl der Diffusionsschritte (linearer Fit mit $a\,s$). Die leichte Verbiegung im kMC-Fall zeigt an, dass sich die mittlere Barrierenenergie verändert. (KMC, $T_D = 850°$C, Mittel über 5 Läufe)

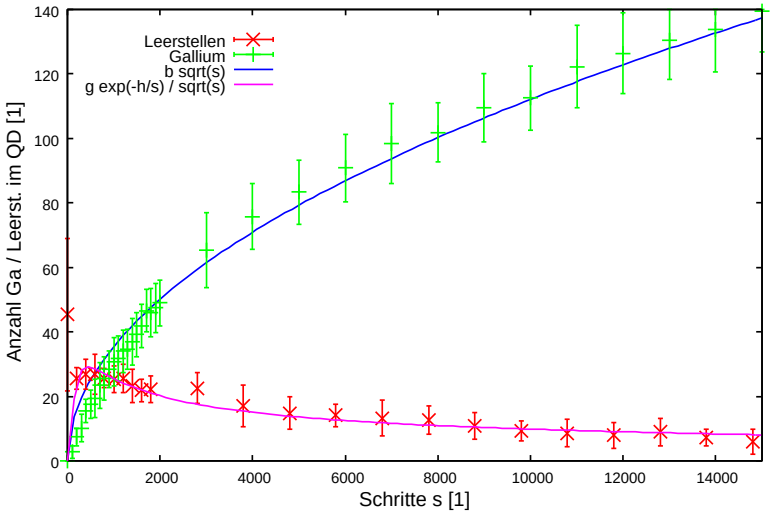

Abbildung 5.33: Anzahl der Leerstellen (rot) und Galliumatome (grün) innerhalb des QDs über den Diffusionschritten aufgetragen. Zusätzlich sind die Fits dafür eingezeichnet (Gallium: $b\sqrt{s}$ und Leerstellen: $g\exp(-h/s)/\sqrt{s}$). Der Wert für die Anzahl der Leerstellen im QD zur Startzeit ist immer Null, im Plot wird jedoch die Gesamtzahl dargestellt. (ISO, $T_D = 850°$C, $p_L = 5\%$, Mittel über 5 Läufe)

5.11.3 Differenz der Relaxationsenergie

Um für einen Diffusionsschritt die neuen Atompositionen und die Differenz der Verspannungsenergie zu erhalten, wird ein Raumquader mit 8 beweglichen Atomen herausgegriffen, separat relaxiert und wieder in die Liste aller Atome ($N = 10^6$) eingefügt (siehe Abb.: 5.34). Da ein Kation mit einer Leerstelle auf einem Kationengitterplatz die Plätze tauscht und jeder der beiden Plätze 4 Nachbararsenatome hat (von denen eines per Definition gemeinsamer Nachbar ist), ergeben sich acht bewegliche Atome. Das kMC-Simulationsprogramm benötigt als Input die (konstante aber materialabhängige) Barrierenhöhe E_B^{mat} und die Änderung der Verspannungsenergie (siehe Abschnitt 3.9): $\Delta E_{step} = E_{RELAX:nach} - E_{RELAX:vor}$.
In regelmäßigen Abständen (z. B. alle 1000 Diffusionsschritte) wird eine Komplettrelaxation aller Atome durchgeführt.

5.11.4 Peakbreite

Über die Ursache für das experimentell beobachete Verhalten der Breite des Lumineszenz-Peaks während des Ausheilvorgangs kann ich nur spekulieren. Ich mache nun folgende Annahmen: Ich nehme viele ähnliche QDs als Startkonfiguration an. Diese sollen alle einen ähnlichen Anstieg der PL-Energie durchlaufen, der sich jedoch verlangsamt (siehe Abb.: 5.35). Ferner wird angenommen, dass die Beschaffenheit der Quantenpunkte durch nur einen Parameter q vollständig beschrieben werden kann (z. B. die Höhe oder die effektive Anzahl der Indiumatome). Es soll also einen eineindeutigen streng monotonen Zusammenhang der PL-Energie von diesem Parameter geben: $E_{PL}(q)$. Mit dem Fortschreiten der Diffusion nimmt die Größe jedes Quantenpunktes streng monoton ab: $dq/dt < 0$. Die Messungen zeigen einen Anstieg der PL-Energie mit der Heizzeit: $dE_{PL}(q)/dt > 0$. Alle Quantenpunkte sollen also dieselbe Entwicklung $q(t)$ durchlaufen, nur zeitlich verschoben. Die Quantenpunkte haben zu Beginn eine ähnliche Größe, die einer Gaussverteilung um einen Mittelwert $q_0 = q_M(t = 0)$ entsprechen soll (Streuung a_0), daher: $E_{PL}(t = 0) \approx E_{PL}(q_0)$. Eine solche Messung stellt stets eine Mittelung über viele einzelne Quantenpunkte dar. Auch die PL-Energie entspricht näherungsweise einer Gaussverteilung (um E_{PEAK}, FWHM $e > 0$). Es gibt zu jedem Zeitpunkt zwei Quantenpunktgrößen $q_R < q_M < q_L$, für die gilt: $E_{PL}(q_L) + \frac{e}{2} = E_{PL}(q_M) = E_{PL}(q_R) - \frac{e}{2}$. Das sich verlangsamende Ansteigen der PL-Energie (siehe Abb.: 5.35) bedeutet: wenn $q_1(t) < q_2(t)$, dann: $dE_{PL}(q_1(t))/dt > dE_{PL}(q_2(t))/dt. \implies de/dt < 0$, was gleichbedeutend mit einer Abnahme der Peakbreite ist.

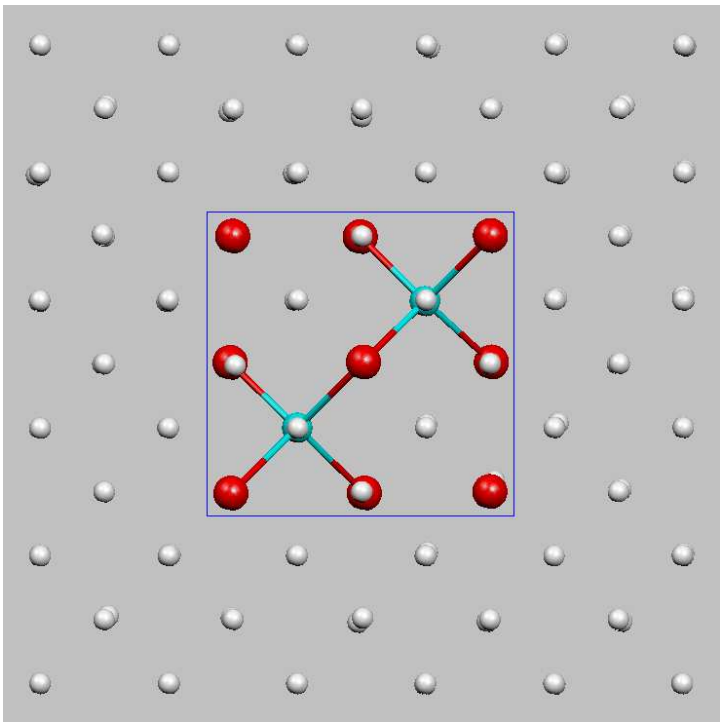

Abbildung 5.34: Um für einen Diffusionsschritt die neuen Atompositionen und die Differenz der Verspannungsenergie zu erhalten, wird ein Raumquader mit 8 beweglichen Atomen herausgegriffen, separat relaxiert und wieder in die Liste aller Atome ($N = 10^6$) eingefügt. Um die Randbedingung eines bestimmten lokalen Verspannungszustandes in die Simulation einzubauen, werden die entfernten Atome festgehalten. Die kleinen weißen Kügelchen entsprechen den Atomen in diesem künstlich fixierten Randbereich, die beiden blauen Kationenpositionen (eine davon ist leer, die andere ist durch Indium oder Gallium besetzt) und deren direkte Nachbaratome (rot, stets Arsen) werden relaxiert. (Da alle Atome, die innerhalb des blau gekennzeichneten Rahmens liegen (3D), als beweglich angenommen werden, sind die beiden in den Ecken liegenden Arsenatome rot dargestellt.)

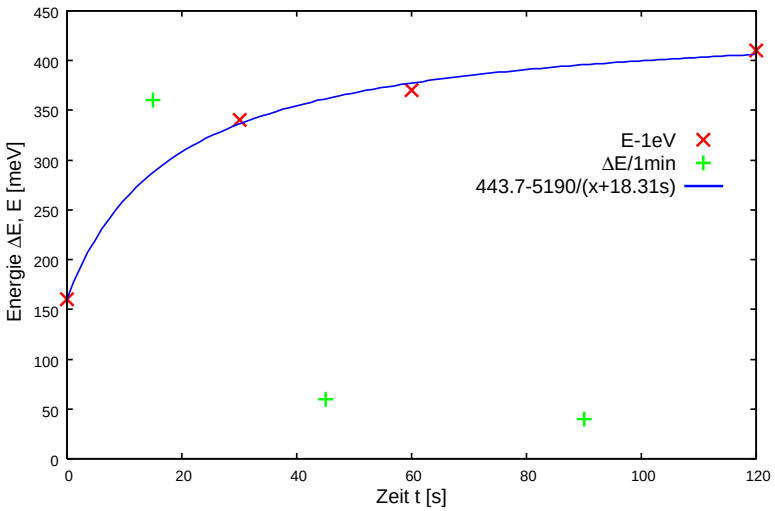

Abbildung 5.35: Die gemessene Energie der PL-Peaks (rot, [14], Abb.: 1.7) nimmt mit der Diffusionszeit stetig langsamer zu. Hier sind die daraus extrahierten Zahlenwerte für die Energie und deren Änderung (grün, normiert auf eine Minute) aufgetragen. Der zeitliche Verlauf (rot) läßt sich gut mit einer Hyperbel fitten (blau). Die Abnahme der Peakbreite (FWHM) entspricht näherungsweise der zeitlichen Ableitung des Energieverlaufs (siehe Text).

Kapitel 6

Zusammenfassung

Ich konnte in dieser Arbeit mehrere wichtige Fragen zu Quantenpunkten beantworten. Zuerst war es notwendig, neue Tight-Binding-Parameter zu fitten, die die Bandlücken bei niedrigen Temperaturen $T = 0\,\mathrm{K}$ reproduzieren und die es erlauben, Oberflächen, die zwangsläufig an freistehenden Quantenpunkten auftreten, zu berechnen.

In STS-Messungen an freistehenden Quantenpunkten (Abb: 1.2) fehlen meistens die angeregten Elektronzustände entlang der [110]-Richtung, obwohl in $[1\bar{1}0]$-Richtung teilweise mehrere erscheinen. Meine Tight-Binding-Rechnungen zeigen, dass schon geringere Abweichungen von einer runden oder quadratischen Form, als im zu Grunde liegenden Experiment vorkamen, selektiv bestimmte Richtungen für angeregte Zustände unterdrücken können. Diese Selektion scheint mir hauptsächlich auf die typische Formanisotropie der Quantenpunkte und den Einfluss von Inhomogenitäten (Kompositionsprofil, Kristallfehler) zurückzuführen zu sein.

Weiterhin konnte ich zeigen, dass die bevorzugten Richtungen für die angeregten Elektronzustände aus der anisotropen Bandstruktur von InAs folgen. Auch wenn Quantenpunkte aufgrund des Wachstumsprozesses verschieden groß sind, kann ich durch meine Rechnungen die Aussage treffen, dass die Differenzenergie der ersten beiden angeregten Elektronzustände für hohe ($h > d/2$) Pyramidenstümpfe konstant ist, wohingegen nur bei flachen ($h < d/2$) QDs eine Degeneration der P-Zustände stattfindet. Die Komponenten der P-Aufspaltung (chemischer Oberflächenanteil, Verspannungsfeld, Piezoelektrizität) bestätigen frühere Pseudopotentialrechnungen. Der Anteil der Verspannung daran konnte nun auch anhand der asymmetrischen Kettenverformung verstanden werden. Die Abhängigkeit der Zustandsenergien von der Größe ist konform mit älteren Arbeiten ($k{\cdot}p$, PP). Beim künstlichen Variieren der Höhe des QDs fand ich die Unabhängigkeit der Wellenfunktionen vom Vorhandensein der Spitze (obere Hälfte) und von der entfernteren lateralen Geometrie bei flachen Quantenpunkten. Kurz gesagt, für Pyramidenstümpfe mit {110}-Facetten und einem Durchmesser-Höhen-

Verhältnis von $h < d/2$ hängen die gebundenen Zustände nur von der Höhe ab $E(h)$, $\Psi(h, E)$.

Beim Betrachten freistehender Quantenpunkte stellte sich der geringe Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit (nicht abgesättigte offene Bindungen im Gegensatz zu mit Wasserstoff neutralisierten Bindungen) auf die inneren Wellenfunktionen von freistehenden Quantenpunkten heraus. Die hydrostatische Verspannung $tr(\varepsilon)$ (der isotrope Anteil des Verzerrungstensors) ist hier nur halb so stark wie in bedeckten QDs, was eine Verschiebung aller Elektronzustände bewirkt und auch die (hauptsächlich durch die Verspannung hervorgerufene) P-Aufspaltung reduziert. Die Spitze ist nahezu verspannungsfrei.

Messungen der Photolumineszenz-Energie stellen eine wichtige häufige Untersuchungsmethode für verschiedenste Quantenpunkte dar. Der stärkste Peak entspricht der Energie des Grundzustandsexzitons (Elektron und Loch). Bei hohen homogenen elektrischen Feldern unter Ausnutzung des quadratischen Stark-Effekts ermittelte Spektren (siehe Abb.: 1.6) werden von den Autoren als negatives Dipolmoment gedeutet, d. h., das Loch sitzt über dem Elektron. Sämtliche älteren (vor dem Jahr 2000) theoretischen Arbeiten zeigten das Elektron jedoch obenauf. Zusammen mit seitlichen XSTM-Indium-Konzentrationsprofilen (Abbildungen 1.5, 1.4, 1.3) gilt eine invertierte Indiumverteilung als sicher (der Indiumanteil bzw. die laterale Ausdehnung indiumreicherer Zonen nehmen nach oben, also in Wachstumsrichtung, zu). Die von mir berechnete Verschiebung der Zustände in homogenen elektrischen Feldern ergibt, dass das Maximum der Exzitonenenergie nicht bei demselben Feld auftreten muss wie das Zusammenfallen der Ladungsschwerpunkte von Elektron und Loch. Dies wurde vorher von den Experimentatoren auf Grund der einfachen Störungsnäherung (die für das Loch wegen dessen stark ortsabhängigen Bindungspotentials zusammenbricht) angenommen.

Von mir aufgesetzte invertierte Kompositionsprofile, die Experimenten nachempfunden waren (siehe Abb.: 5.19), zeigten eine hohe Beeinflussung des Dipolmoments des Grundzustandsexzitons bis hin zu dessen Vorzeichen. Ich beobachtete zudem, dass die Benetzungsschicht äußerst attraktiv auf die Position der gebundenen Zustände wirkt, wobei der Schwerpunkt des Loches eine größere örtliche Verschiebung zeigte. Der Grund dafür liegt in der Verbreiterung des Bindungspotentials und dem scherverspannten WL (nur für die Löcher). Das Verspannungsfeld innerhalb der QDs war dabei nahezu konstant. In kleinen Quantenpunkten wurde durch diesen Effekt sogar die Reihenfolge der beiden Ladungsschwerpunkte bestimmt. Diese Erkenntnis könnte dazu verwendet werden, den Grad der Intaktheit der Benetzungsschicht nahe der QDs in Experimenten zu bestimmen.

Ein weiterer Untersuchungsgegenstand war das Verhalten der elektronischen Zustände eines Quantenpunkts während des Ausheilungsprozesses nach dem Überwachsen. Für die dabei auftretenden Interdiffusionsprozesse zwischen indiumreichen und galliumreichen (QD - Deckschicht) Gebie-

ten wurden verschiedene theoretische Modelle untersucht. Unter anderem neigen die Fehlstellen dazu, auf Grund einer verspannungsinduzierten Energiebarriere durch die Benetzungsschicht zu laufen. Dies hat einen, vom Diffusionsmodell abhängigen, Unterschied in den Energien und Positionen der Wellenfunktionen zur Folge, der sogar das Vorzeichen des Dipolmoments beeinflussen kann. Die Leerstellen beeinflussen die Zustandsenergien zu Beginn der Diffusion stärker als das Eindiffundieren von Ga-Atomen in den Quantenpunkt.

Qualitativ sind nun die elektronischen Zustände im Inneren von Halbleiter-Quantenpunkten verstanden. Ich denke, eine interessante Fortsetzung könnte das weitere Untersuchen von Leerstellendefekten sein, die sowohl die elektronische Struktur direkt als auch über die Diffusion während des Ausheilprozesses indirekt beeinflusst.

Kapitel 7

Anhang

7.1 Wachstum

Obwohl ich nur die elektronische Struktur von Quantenpunkten berechnen werde, gehe ich kurz auf deren Entstehung ein. Quantenpunkte können auf verschiedene Weise hergestellt werden. In dieser Arbeit beschäftigte ich mich ausschließlich mit Quantenpunkten, die durch Epitaxie hergestellt wurden. Dabei wird ein Material (bzw. eine Materialkombination) in den gasförmigen Zustand gebracht und auf einem festen Substrat abgeschieden [104, 70, 105]. Durch selbstorganisiertes Wachstum entstehen, bei geschickter Wahl der Wachstumsparameter (u. a. Materialkombination, Temperatur, Depositionsrate, Relaxationszeit), viele kleine Inseln, so genannte Quantenpunkte.
Im Einzelnen werden Molekularstrahlepitaxie (Molecular Beam Epitaxy, MBE), Gasphasenepitaxie (Metal Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD), Flüssigphasenepitaxie (Liqiud Phase Epitaxy, LPE) und einige andere Arten unterschieden. Je nachdem, ob das Depositionsmaterial gleich dem Substrat ist oder nicht, spricht man von Homoepitaxie oder Heteroepitaxie. Bei Heteroepitaxie spielt die Gitterfehlanpassung eine Rolle. Durch verschiedene Atomabstände zwingt man dem deponierten Material eine fremde Gitterkonstante auf, die sich in einem Verspannungsfeld bemerkbar macht. Diese Verspannung beeinflusst beim Stranski-Krastanov-Wachstum die Inselgröße, da ab einer gewissen Verspannung das weitere Anlagern von Adatomen energetisch ungünstig wird.

7.1.1 Wachstumsmodi

Es gibt drei grundlegende Wachstumsmodi bei Heteroepitaxie:

Volmer-Weber: Inseln durch Oberflächenspannung (kein WL);

Frank-Van-der-Merve: homogen, Schicht für Schicht;

Stranski-Krastanov: sich ähnelnde Inseln auf einer Benetzungsschicht (engl. wetting-layer, WL);

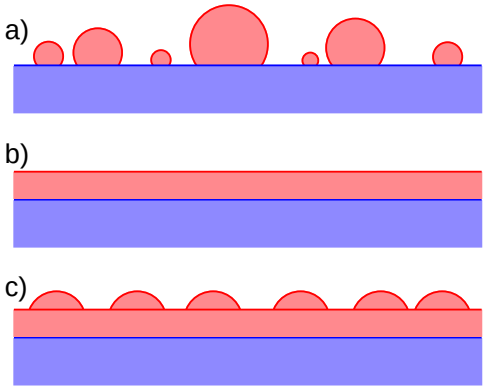

Abbildung 7.1: Wachstumsmodi:
a) Volmer-Weber, b) Frank-Van-der-Merve, c) Stranski-Krastanov

Detaillierte Betrachtungen zeigen ein Zwiebel-Wachstum (onion-like, Lage für Lage) [106, 86], wobei eine abgeschnittene Pyramide monolagenweise entsteht.

7.2 Ressourcen

Laut zweier Studien (Bundeswirtschaftsministerium, Umweltbundesamt, 2007) über die Verfügbarkeit von Metallen für die Industrie gibt es Anzeichen für eine echte Knappheit[1] der Elektronikmetalle Indium und Germanium. Insbesondere Indium wird derzeit in einer Reihe von Hightech-Produkten, wie Dünnschicht-Solarzellen, Flachbildschirmen oder Komponenten für optische Datennetze, verwendet und seine Ressourcen-Reichweite liegt laut der beiden Studien bei nur noch 15 Jahren.

[1] Knappheit: Als Reserven werden nur solche Rohstoffe erfasst, die zurzeit wirtschaftlich förderbar sind. Wichtiger ist daher die Ressourcen-Reichweite, die zusätzlich vermutete Vorkommen und derzeit nicht wirtschaftlich förderbare Metalle berücksichtigt (echte K.).

7.3 8-Band-KP

In der $k{\cdot}p$-Theorie wird das Bloch-Theorem verwendet, welches besagt, dass durch die Vorgabe der Energiequantenzahl n und des Wellenvektors $\mathbf{k}$ die Wellenfunktion eindeutig bestimmt ist. Es handelt sich hierbei um eine Gittermethode. Dies ist also keine atomistische Methode wie Tight-Binding.
Das Kane-Modell konstruiert den Hamilton-Operator mit einer Basis aus acht Blochfunktionen am Γ-Punkt (inkl. Spin):

$$(|u_1\rangle,\ |u_2\rangle,\ \cdots,|u_{10}\rangle) = (|s\uparrow\rangle,\ |p_x\uparrow\rangle,\ |p_y\uparrow\rangle,\ |p_z\uparrow\rangle,\ |s\downarrow\rangle,\ |p_x\downarrow\rangle,\ |p_y\downarrow\rangle,\ |p_z\downarrow\rangle)$$

Aus dieser Basis stellt sich ein elektronischer Zustand wie folgt dar:
$|\Phi\rangle = \sum\limits_{i=1}^{8} \phi_i |u_i\rangle$.
Der Hamilton-Operator in Matrixdarstellung (Pauli-Gleichung):

$$\begin{aligned} H &= [-\frac{\hbar^2}{2\,m_0}\Delta + V(\mathbf{r})]\varepsilon + \frac{\hbar^2}{4i\,m_0^2c^2}\sigma\cdot(\nabla V\times\nabla)\,,\ \text{mit :} \\ \varepsilon &= \begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix},\ \ \sigma = \left[\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}, \begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix}, \begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}\right]^T \end{aligned}$$

In dieser Basis lautet: $H = \begin{pmatrix} G(\mathbf{k}) & \Gamma \\ -\Gamma^* & G^*(-\mathbf{k})\end{pmatrix}$,
mit: $G = G_1 + G_2 + G_{so}$, $R = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$, E_c .. Leitungsbandkante,

$$\begin{aligned} G_1 &= \begin{pmatrix} E_c & iPk_x & iPk_y & iPk_z \\ -iPk_x & E_v' & 0 & 0 \\ -iPk_y & 0 & E_v' & 0 \\ -iPk_z & 0 & 0 & E_v' \end{pmatrix}, \\ G_2 &= \begin{pmatrix} A'(R) & B\,k_yk_z & B\,k_xk_z & B\,k_xk_y \\ B\,k_yk_z & L'k_x^2 + M(R-k_x^2) & N'\,k_xk_y & N'\,k_xk_z \\ B\,k_xk_z & N'\,k_xk_y & L'k_y^2 + M(R-k_y^2) & N'\,k_{yz} \\ B\,k_yk_z & N'\,k_xk_z & N'\,k_{yz} & L'k_z^2 + M(R-k_z^2) \end{pmatrix}, \\ G_{so} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i\Delta_{so}/3 & 0 \\ 0 & i\Delta_{so}/3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ \Gamma &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Delta_{so}/3 \\ 0 & 0 & 0 & -i\Delta_{so}/3 \\ 0 & -\Delta_{so}/3 & i\Delta_{so}/3 & 0 \end{pmatrix}, \\ P &= -\frac{\hbar^2}{m_0}\langle s|\partial_x|p_x\rangle \ \text{das optische Matrixelement und ,} \end{aligned}$$

A', B, L', M, N' den Störungssummen zur Erfassung des gitterperiodischen Blochanteils.
Der Gesamt-Hamilton-Operator zerfällt damit in eine 2-Blockmatrix, in der $G(G^*)$ jeweils nur auf einem Spinanteil operiert und Γ diese beiden Gruppen verbindet. Die *Model-Solid*-Theorie gibt die gemittelten Valenzbandenergien.

Eine Heterostruktur kann über die mesoskopische *Envelope Function Theory* geometrisch definiert werden. Auch hier haben wir ein Eigenwertproblem vorliegen, das z. B. mit dem *generalized Davidson algorithm (GDA)* gelöst werden kann.
Mechanische Verspannung geht über Deformationspotentiale ein [107, 108].
Referenzen zu $k{\cdot}p$: [96, 9, 84, 109, 85, 110, 111], next**nano**^{3} [39].

7.4 Speichern der Sparse-Matrix

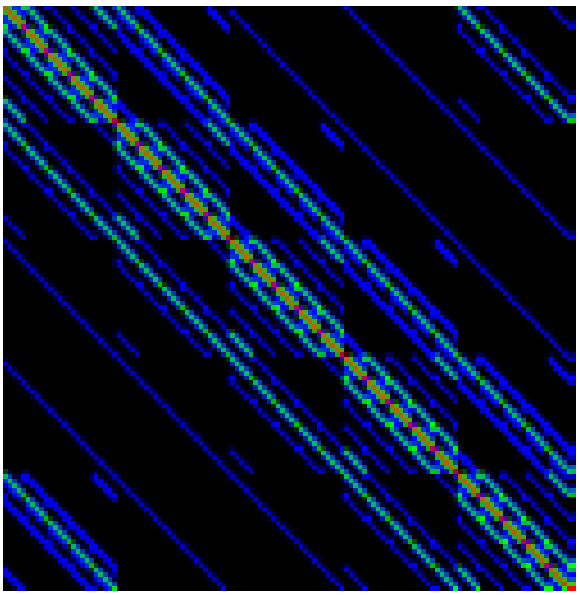

Abbildung 7.2: Hamilton Matrix, karg gefüllt; rot Hauptdiagonale, grün 1. NN, blau NNN

Der Gesamthamiltonian eines Systems mit $N = 1 \cdot 10^6$ Atomen und $O = 10$ betrachteten Orbitalen wäre eine Matrix aus $(N \cdot O)^2$ komplexen Zahlen. Glücklicherweise kann man mehrere Vereinfachungen vornehmen. Die Wechselwirkung zwischen Atompaaren (hopping) wird jeweils als ein 10×10 ($10 = 5 \times 2$, Orbitale und Spin) Block gespeichert. Da wir nur die Wechselwirkung bis zu den zweiten nächsten Nachbarn betrachten, haben wir eine spärlich gefüllte Matrix (sparse) vorliegen. Pro Atom werden 4(1. NN)+12(NNN)=16 Blöcke benötigt. Da wir am Γ-Punkt rechnen und die NN-Wechselwirkung dann rein reell ist, benötigen wir in den Blöcken keine komplexen Zahlen. Eine hermitesche Matrix spart nochmals die Hälfte. Für die zusätzlichen Blöcke auf der Hauptdiagonalen (onsite) werden gar nur 6 Kommazahlen (floats) verwendet. Die Anzahl der Floats in H steigt linear mit der Atomanzahl N: $N_F = N \cdot (1 \cdot (5+1) + (4+12) \cdot (4+9)) = 214/2 \cdot N$

Teilmatrix für Wechselwirkung eines Atoms mit sich selbst (onsite)
(o .. Spin-Orbit-WW):

$$\text{DG:}\begin{pmatrix} D_0 & & & & 0 & & & & & \\ & D_1 & +io & & & & & & +o & \\ & -io & D_2 & & & & & & +io & \\ & & & D_3 & & & -o & -io & & \\ 0 & & & & D_4 & & & & & \\ & & & & & D_0 & & & & 0 \\ & & & -o & & & D_1 & -io & & \\ & & & +io & & & +io & D_2 & & \\ & +o & -io & & & & & & D_3 & \\ & & & & & 0 & & & & D_4 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} s \\ p_x \\ p_y \\ p_z \\ s_* \\ s \\ p_x \\ p_y \\ p_z \\ s_* \end{pmatrix}$$

Teilmatrix für Wechselwirkung zwischen zwei Atomen (hopping):

$$\text{NN:}\begin{pmatrix} D_0 & k_0 & k_1 & k_2 & 0 & & & & & \\ b_0 & D_1 & k_3 & k_4 & k_5 & & & & & \\ b_1 & b_3 & D_2 & k_6 & k_7 & & & 0 & & \\ b_2 & b_4 & b_6 & D_3 & k_8 & & & & & \\ 0 & b_5 & b_7 & b_8 & 0 & & & & & \\ & & & & & D_0 & k_0 & k_1 & k_2 & 0 \\ & & & & & b_0 & D_1 & k_3 & k_4 & k_5 \\ & & 0 & & & b_1 & b_3 & D_2 & k_6 & k_7 \\ & & & & & b_2 & b_4 & b_6 & D_3 & k_8 \\ & & & & & 0 & b_5 & b_7 & b_8 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} s \\ p_x \\ p_y \\ p_z \\ s_* \\ s \\ p_x \\ p_y \\ p_z \\ s_* \end{pmatrix}$$

Gesamtspeicherbedarf: Der gesamte Speicherbedarf ergibt sich aus der Summe der Einzelwerte für Nachbarliste [$4 \cdot N$ integer, 4 Byte], Wellenfunktionen [$3 \cdot (N \cdot 10 \cdot 2)$ double, 8 Byte], Hamiltonian [$107 \cdot N$ float, 4 Byte]. $N = 10^6 \longrightarrow 1\,GB$

7.5 Dimere

Oberflächenrekonstruktion kann bei As-Überschuss As-As-Dimere hervorbringen. Auf (001) orientierten Grenzflächen wurde die so genannte $\beta 2(2\times4)$ Rekonstruktion gefunden. Dazu wurden Oberflächen-Bandstrukturen berechnet: InAs [112] (*ab initio Pseudopotentialrechnungen*), GaAs [113] (DFT-LDA). Das Fitten der Dimerparameter verlief nicht zufriedenstellend, da u. a. die gleichen Parameter für alle Dimerpaare benutzt wurden. Deshalb verzichtete ich auf deren Verwendung als Konfiguration für relaxierte Oberflächen.

7.6 Andere Parametrisierungen

Es existieren vielzählige Parametersätze für empirische Tight-Binding-Rechnungen für jeweils ausgewählte Materialien. Mit den Werten aus [114] können Nitride (sp^3d^5, 1. NN) beschrieben werden. Hier wurde darauf Wert gelegt, die Verspannung möglichst gut zu beschreiben.
Das Bestimmen des Bandoffsets zwischen Germanium und *GaAs* wurde in [115] (Green-Funktion, lokale Ladungsbehandlung) durchgeführt. In [116] wird ein Weg vorgeschlagen, anstelle des s^*-Orbitals die d^5-Orbitale nur an den Anionen (Arsen) zu verwenden. Wie man für Kohlenstoff aus LDA-Rechnungen Tight-Binding-Parameter ableitet, erfährt man in [117].

Schon 1975 wurde in den Arbeiten von *Chadi et al.* GaAs (Bulk und Oberflächen) mit TB behandelt [118, 119, 120] und später auch Defekte untersucht [121, 122, 123]. Für die Lage der Oberflächenzustände zeigte sich dabei eine deutliche Abhängigkeit von den verwendeten Parametern.
GaAs-Oberflächen mit höherem Index (211) wurden erstmals im Jahr 1984 mit TB untersucht [124].

7.7 Lösungsverfahren (Solver)

In dieser Arbeit werden mehrere iterative Lösungsverfahren (Solver) angewendet.

Konjugierter-Gradient (engl. conjugate gradient CG): verbessert die Konvergenzrate durch A-Konjugation der Suchrichtungen im Vergleich zu einfachen Gradienten-Verfahren (downhill).

Poisson : löst die Poisson-Gleichung (Elektrostatik).

Folded Spectrum Method (FSM): ermittelt für Eigenwertprobleme einen Zustand aus der Mitte des Spektrums.

Lanczos/Davidson : ermittelt mehrere orthogonale Zustände eines Eigenwertproblems, die innerhalb eines Energiefensters liegen (nur für Testzwecke verwendet).

7.7.1 CG-Verfahren ohne Vorkonditionierung

Zunächst wählt man einen Startpunkt $x^{(0)} \in \mathbb{R}^m$ beliebig und berechnet: $g^{(0)} = b - Ax^{(0)}$, $d^{(0)} = -g^{(0)}$ $k = 0, 1, \ldots$:
Finde von $x^{(k)}$ in Richtung $d^{(k)}$ das Minimum $x^{(k+1)}$ und aktualisiere den Gradienten und das Residuum:
$\alpha^{(k)} = \frac{{g^{(k)}}^T g^{(k)}}{{d^{(k)}}^T A\, d^{(k)}}$
$x^{(k+1)} = x^{(k)} - \alpha^{(k)}\, d^{(k)}$
$g^{(k+1)} = g^{(k)} + \alpha^{(k)}\, A\, d^{(k)}$
Korrigiere die Suchrichtung $d^{(k+1)}$ mit Hilfe von $d^{(k)}$ und $g^{(k+1)}$
$\beta_k = \frac{{g^{(k+1)}}^T g^{(k+1)}}{{g^{(k)}}^T g^{(k)}}$
$d^{(k+1)} = -g^{(k+1)} + \beta_k d^{(k)}$ bis das Residuum in der Norm kleiner als eine Toleranz ist ($\|g^{(k+1)}\| < \text{tol}$).
Für ein optimales Funktionieren dieses Verfahrens ist es wichtig, dass bei jedem Schritt das Minimum in der momentanen Suchrichtung gefunden wird, was nicht trivial ist.

7.7.2 Folded Spectrum Method (FSM)

Dies ist ein iteratives Lösungsverfahren für Eigenwertprobleme. Der Gradient G wird durch zweimaliges Anwenden des Hamiltonian bestimmt:
$\Psi^{i+1} = \Psi^i - \alpha(H - \varepsilon\mathbb{1})^2\Psi^i$, $\Delta E = \langle\Psi^*|H - \varepsilon\mathbb{1}|\Psi\rangle$, $E = \Delta E + \varepsilon$.
Die Variation in der Gradientenbildung $G \sim H \rightarrow G \sim H^2$ ermöglicht es, Eigenwerte aus der Mitte des Spektrums von H zu erhalten, da dadurch ein Extremwertproblem entsteht, das als Variationsproblem gelöst werden kann. Die Faltung des Spektrums $E \rightarrow E^2$ bringt die mittleren Eigenwerte an den Rand des quadrierten Spektrums. Dabei wird die Differenzenergie

ΔE minimiert und man erhält jeweils eine Lösung, deren Eigenwert nahe einer Suchenergie ε ist. Da es bei unserem Problem nur wenige interessante Lösungen gibt (z. B. 10 von 10^7 möglichen), ist die Benutzung der FSM sinnvoll.
Die Konvergenzrate kann teilweise durch Kombination mit CG gesteigert werden. Das Problem hierbei ist, dass das Finden der optimalen Schrittweite rechnerisch sehr aufwendig ist. Das FSM-Verfahren wurde 1934 erdacht [125] und in den letzten Jahren für die Lösung von großen Sparsematritzen verwendet [126, 127, 128, 129].

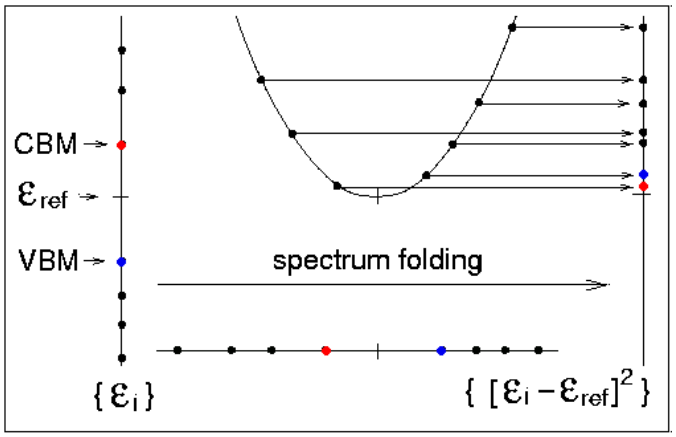

Abbildung 7.3: Bei der Folded-Spectrum-Methode wird das Eigenwertspektrum um eine Referenzenergie gefaltet und daher die vorherige Mitte des Spektrums an den Rand gebracht.

7.7.3 Poisson

Wenn man aus einer Ladungsverteilung ϱ das Potential φ erhalten will, muss die Poisson-Gleichung gelöst werden: $\varrho(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{r})\nabla\cdot\nabla\varphi(\mathbf{r}) + \nabla\varphi(\mathbf{r})\cdot\nabla\varepsilon(\mathbf{r})$.
Da man auf einem Raumgitter rechnet, gilt: $\frac{\delta C(X,Y,Z)}{\delta x} = \frac{C(X,Y,Z)-C(X+1,Y,Z)}{\Delta X}$,
mit $\Delta X = konst.$, $X, Y, Z \in \mathbb{N}$, $\mathbf{r} = (X, Y, Z)$
Für symmetrische Ableitungen gilt (Y,Z-Komponenten analog):

$$\begin{aligned}
\nabla\varphi(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2}\overrightarrow{X}\left(\frac{\varphi(X+1,Y,Z)-\varphi(X,Y,Z)}{\Delta X} + \frac{\varphi(X,Y,Z)-\varphi(X-1,Y,Z)}{\Delta X}\right) + \dots \\
&= \frac{1}{2}\overrightarrow{X}\left(\frac{\varphi(X+1,Y,Z)-\varphi(X-1,Y,Z)}{\Delta X}\right) + \dots \\
\nabla\cdot\nabla\varphi(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\Delta X}\left(\frac{\varphi(X+1,Y,Z)-\varphi(X,Y,Z)}{\Delta X} - \frac{\varphi(X,Y,Z)-\varphi(X-1,Y,Z)}{\Delta X}\right) + \dots \\
&= \frac{\varphi(X+1,Y,Z)+\varphi(X-1,Y,Z)-2\varphi(X,Y,Z)}{(\Delta X)^2} + \dots
\end{aligned}$$

Gauß-Seidel-Verfahren für $\varepsilon(\mathbf{r}) = konst.$: $\varphi_{\mathbf{T}} \longrightarrow \varphi_{\mathbf{T+1}}$:
Das gemittelte Potential aller sechs direkten Nachbarzellen beträgt:
$\varphi_{AV} = \frac{1}{6}\left(\varphi(X-1,Y,Z) + \varphi(X+1,Y,Z) + ...\right)$.
$\frac{\varrho(\mathbf{r})}{\varepsilon} = \frac{-2\Delta\varphi}{(\Delta X)^2} + \frac{-2\Delta\varphi}{(\Delta Y)^2} + \frac{-2\Delta\varphi}{(\Delta Z)^2}$, mit: $\varphi(X,Y,Z) = \Delta\varphi + \varphi_{AV}$.

$$\boxed{\Rightarrow \varphi_{neu}(X,Y,Z) = \varphi_{AV} + \frac{\varrho(\mathbf{r})/\varepsilon}{\frac{-2}{(\Delta X)^2} + \frac{-2}{(\Delta Y)^2} + \frac{-2}{(\Delta Z)^2}} = \varphi_{AV} + \frac{\varrho(\mathbf{r})/\varepsilon}{-6/(\Delta X)^2}}$$

$\varepsilon(\mathbf{r}) \neq konst.$, $\varepsilon_r(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{r})/\varepsilon_0$:
(mit: $\varepsilon_c = \varepsilon_r(\mathbf{r}) = \varepsilon_r(X,Y,Z)$, $\varepsilon_{x+} = \varepsilon_r(X+1,Y,Z)$, ..., $\varphi_c = \varphi(X,Y,Z)$)

$$\begin{aligned}
\frac{\nabla\varphi(\mathbf{r})\cdot\nabla\varepsilon(\mathbf{r})}{\varepsilon_0} &= \frac{1/2}{(\Delta X)^2}\left(\frac{\varphi(X{+}1,Y,Z)-\varphi_c}{(\varepsilon_{x+}-\varepsilon_c)^{-1}} + \frac{\varphi_c-\varphi(X{-}1,Y,Z)}{(\varepsilon_c-\varepsilon_{x-})^{-1}}\right) + \dots \\
&= \frac{1/2}{(\Delta X)^2}\left(\frac{\varphi(X{+}1,Y,Z)}{(\varepsilon_{x+}-\varepsilon_c)^{-1}} - \frac{\varphi(X{-}1,Y,Z)}{(\varepsilon_c-\varepsilon_{x-})^{-1}} + \frac{\varphi(X,Y,Z)}{(2\,\varepsilon_c-\varepsilon_{x-}-\varepsilon_{x+})^{-1}}\right) + \dots \\
&\approx \frac{1/1}{(\Delta X)^2}\left(\frac{\varphi(X+1,Y,Z)-\varphi(X-1,Y,Z)}{(\varepsilon_{x+}-\varepsilon_{x-})^{-1}} + \dots\right) = LD/(\Delta X)^2 \\
\frac{\varepsilon(\mathbf{r})\nabla\cdot\nabla\varphi(\mathbf{r})}{\varepsilon_0} &= \frac{1/2}{(\Delta X)^2}\left(\frac{\varphi(X{+}1,Y,Z)}{(\varepsilon_{x+}+\varepsilon_c)^{-1}} + \frac{\varphi(X{-}1,Y,Z)}{(\varepsilon_{x-}+\varepsilon_c)^{-1}} - \frac{\varphi(X,Y,Z)}{(\varepsilon_{x+}+\varepsilon_{x-}+2\varepsilon_c)^{-1}} + \dots\right) \\
&\approx \frac{1/1}{(\Delta X)^2}\left(\frac{\varphi(X+1,Y,Z)}{(\varepsilon_{x+})^{-1}} + \frac{\varphi(X-1,Y,Z)}{(\varepsilon_{x-})^{-1}} - \frac{\varphi(X,Y,Z)}{(2\,\varepsilon_c)^{-1}} + \dots\right)
\end{aligned}$$

Nachbarmittelung: $\varphi_{AE} = \frac{1}{6}\left(\varphi(X-1,Y,Z)\varepsilon_{x-} + \varphi(X+1,Y,Z)\varepsilon_{x+} + \dots\right)$
$\varrho(\mathbf{r})/\varepsilon_0 = \left(\nabla\varphi(\mathbf{r})\cdot\nabla\varepsilon(\mathbf{r})\right)/\varepsilon_0 + \left(\varepsilon(\mathbf{r})\nabla\cdot\nabla\varphi(\mathbf{r})\right)/\varepsilon_0$

$$\boxed{\Longrightarrow \varphi_{neu}(X,Y,Z) \approx \frac{6\,\varphi_{AE} + LD - (\Delta X)^2\varrho(\mathbf{r})/\varepsilon_0}{6\,\varepsilon_r(\mathbf{r})}\,, \quad \text{RB: } \varepsilon(\mathbf{r})\,\nabla\varphi(\mathbf{r}){=}konst.}$$

Eine Verbesserung der Konvergenzrate ist mit dem SOR-Verfahren (Successive Over-Relaxation, s. Abb.: 7.6) [130, 131] möglich.
$\varphi(i,\, t+1) = \varphi(i,\, t) + w \cdot Korrektur(i,\, t)$, mit: $w \in (0, 2)$, i .. Gitterindex.
$0 < w < 1$ entspräche einer Unter-Relaxation, welche nicht sinnvoll ist, $w = 1$ entspricht dem herkömmlichen Einzelschrittverfahren und $w_{opt} = 2/(1 + \sin(\pi/(t+1))$ hat sich als optimaler Parameter herausgestellt. Auch hier verbessert CG die Konvergenzgeschwindigkeit.
Wenn man bei jedem Durchlauf nur jeweils eine Hälfte (50% rote/schwarze Punkte, analog Abb.: 7.4) der Gitterpunkte neu berechnet, spart man sich ein zweites Datenfeld für die neuen Potentialwerte oder man kann zweifach parallelisiert rechnen.

Zum Testen des Solvers berechnen wir u. a. das Potential einer Punktladung (1 Elektron). Der Vergleich von $\varphi(r) = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0 r} = \frac{14.4V}{r[A]}$ mit dem berechneten Potentialverlauf (siehe Abb.: 7.5) verifiziert den Algorithmus.

Siehe auch Anhang: Hartree-Energie-Numerik

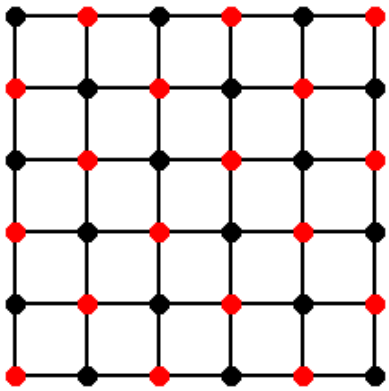

Abbildung 7.4: Bei dieser Rot-Schwarz-Ordnung der Gitterpunkte hat kein Gitterpunkt einen Nachbarn gleicher Farbe.

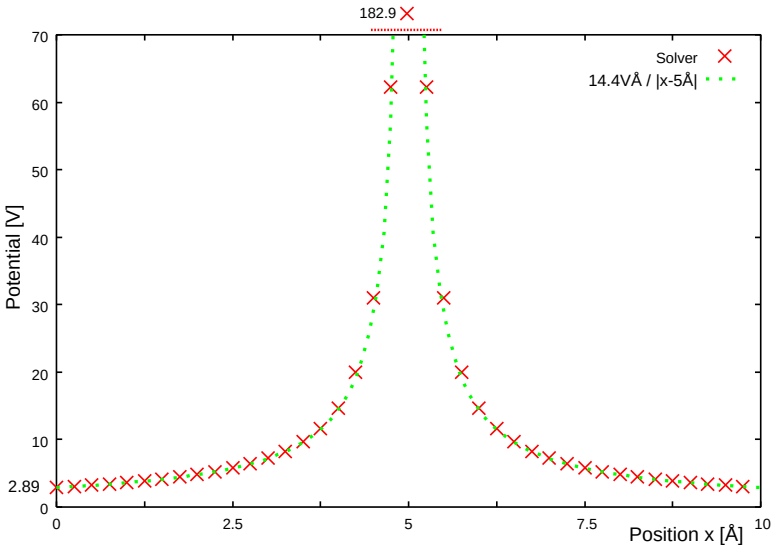

Abbildung 7.5: Der Test des Poisson-Solvers mit einer Ein-Elektron-Testladung verläuft ohne Abweichung vom Sollwert.

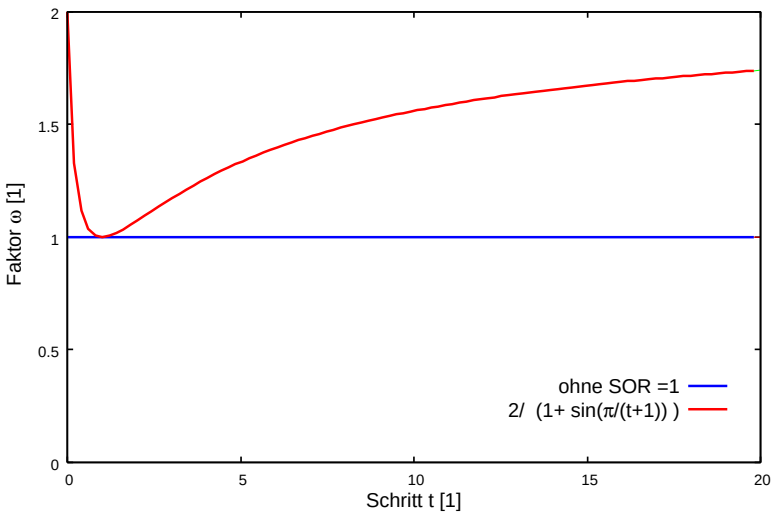

Abbildung 7.6: Die Konvergenzrate verbessert sich mit dem SOR-Verfahren (Successive Over Relaxation) und wird optimal bei der roten Kurve. Ein Wert von $\omega = 1$ entspricht dem Verzicht auf SOR. Da bei Erreichen der Konvergenz die nötige Korrektur Null geworden ist, stellt eine Korrektur um 0×2 kein Problem dar.

7.7.4 Lanczos

Das Lanczos-Verfahren ist ein iteratives Minimierungsverfahren für Eigenwertprobleme. Der Physiker Cornelius Lanczos entwickelte es 1950/1952 als ersten Vertreter der Lösungsverfahren, die einen Krylow-Unterraum aufspannen. Es ähnelt stark dem bikonjugierten Gradienten (BiCG).
Der Algorithmus folgt: [44] Eine komplexwertige hermitesche Matrix A wird auf eine reelle symmetrische Tridiagonalmatrix reduziert: $T_n = Q_n^* A Q_n$, wobei die Spalten $\{q_j\}$ von $Q_n = [q_1|q_2|\cdots|q_n]$ eine orthonormale Basis für den n-dimensionalen Krylow-Unterraum nach n Schritten darstellen. Die reelle symmetrische Tridiagonalmatrix wird durch die Iteration aufgebaut:

$$T_n = \begin{bmatrix} \alpha_1 & \beta_1 & & & & & \\ \beta_1 & \alpha_2 & \beta_2 & & & & \\ & \beta_2 & \cdot & \cdot & & & \\ & & \cdot & \cdot & \cdot & & \\ & & & \cdot & \cdot & \cdot & \\ & & & & \cdot & \alpha_{n-1} & \beta_{n-1} \\ & & & & & \beta_{n-1} & \alpha_n \end{bmatrix}$$

Beginnend mit $q_0 = 0$, $r_0 \neq 0$ und $\beta_0 = \|r_0\|$, folgt Iteration n

$$\begin{aligned} q_n &\leftarrow r_{n-1}/\beta_{n-1} \\ r_n &\leftarrow A q_n \\ \alpha_n &\leftarrow q_n^* r_n \\ r_n &\leftarrow r_n - \beta_{n-1} q_{n-1} - \alpha_n q_n \\ \beta_n &\leftarrow ||r_n|| \end{aligned}$$

Die Eigenwerte von T erhält man z. B. mit *dstebz* aus LAPACK.

$$\begin{aligned} T_n &= Q_n^* A Q_n \\ &= Q_n^* (Q_n Q_n^*) A Q_n \\ T_n \Psi &= E \Psi \end{aligned}$$

Die Vormultiplikation von $T_n = Q_n^* A Q_n$ um Q_n ergibt: $A(Q_n \Psi) = E(Q_n \Psi)$
Man sieht, dass $Q_n \Psi$ ein Eigenvektor der Matrix A ist.

7.7.5 Jacobi-Davidson-Bibliotheken

Lanczos und Jacobi-Davidson sind ähnliche Lösungsverfahren für Eigenwertprobleme. Es gibt mehrere Implementationen des Jacobi-Davidson-Algorithmus im Internet. Hier sind zwei Implementierungen aufgeführt, die relativ einfach benutzbar sind.

JDQZ *http://www.math.uu.nl/people/vorst/jd.html* (Fortran 77)

JDBSYM *http://www.inf.ethz.ch/personal/geus/software.html* (C)

7.8 Hartree-Energie (Numerik)

Wenn man die Hartree-Energie direkt, also ohne das Lösen der Poisson-Gleichung ausrechnen möchte, tritt eine Singularität im Integral auf:
$E_H = k_c \int\int \varrho(\mathbf{r}')\varrho(\mathbf{r})|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|^{-1} d\mathbf{r}' d\mathbf{r}$,
so auch bei der Exziton-Energie: $E_E = \frac{1}{2} k_c \int\int \varrho_e(\mathbf{r})\varrho_h(\mathbf{r}')|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|^{-1} d\mathbf{r}' d\mathbf{r}$.
Diese lässt sich folgendermaßen umgehen: Der Raum wird aufgeteilt in Würfel (grid) mit Kantenlänge a und es gilt die Annahme, dass die Ladungsdichte $\varrho(\mathbf{r}(i))$ nur wenig von einem Gitterplatz zu seinen Nachbarn variiert. Wir betrachten eine Ersatzkugel gleichen Volumens:
$a^3 = V = \frac{4}{3}\pi r^3 \Rightarrow R_K = a \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}} \approx a \cdot 0.620$
Die Coulomb-Energie zwischen zwei Punktladungen ist: $E_C = \dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r}\dfrac{q_1 q_2}{r}$,
mit der Coulomb-Konstante $k_c = (4\pi\varepsilon_0)^{-1}$ und $\varepsilon_r = 1$.
Zwei Ladungen $q_i = \varrho_i \cdot a^3$, $p_i = \varrho_i' \cdot a^3$, die zum selben Gitterelement i gehören, liefern also folgenden Energiebeitrag (Kugelkoordinaten):
$E_i^L = k_c\, p_i \int_0^{R_K} \varrho_i (4\pi r^2)\,(r^{-1}) dr = k_c\, \varrho_i p_i\, \frac{4}{2}\pi\, R_K^2,\ \ c = a^2\, 2\pi\ \sqrt[3/2]{\frac{3}{4\pi}}$
Die Gesamtcoulombenergie E_G ergibt sich zu: ($c \approx a^2 \cdot 2.418$)
$$E_G = k_c \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=i+1}^{N} q_i\, p_j\, |\Delta R(i,j)|^{-1} + k_c \sum_{i=1}^{N} \frac{q_i\, p_i}{R_M},\ R_M = \frac{a^3}{c} \approx a \cdot 0.414\ .$$
(2D: $R' = a\sqrt{\pi^{-1}} \approx 0.564\, a$, $p = \varrho\, a^2$, $c_2 = R' 2\pi = 2\sqrt{\pi}\, a$, $R_m = 0.282\, a$)

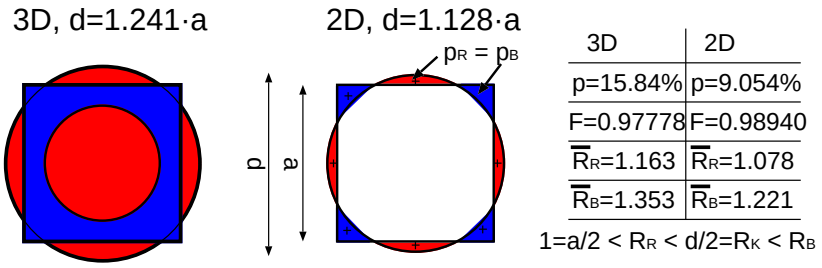

Abbildung 7.7: Ersatzkörper (Kugel, Kreis), Ladungsverschiebung: blau→rot

Da hierbei künstlich Ladung verschoben wird (siehe Bild, der Anteil p wandert von blau nach rot, also näher heran und damit ein wenig zu viel korrigiert wird), ist eine Anpassung notwendig: $R_M' = R_M/F$,
$F_{2D} \approx 0.98940\,(p = 9.1\%)$, $F_{3D} \approx 0.97778\,(p = 15.8\%)$.

(b. w.)

Die Integration des Würfels über quadratische Flächen ergibt den fehlerfreien Wert (der vorherige Teil diente dem Verständnis):

$$Q(b) = 4 \int_0^b \int_0^b \left(\sqrt{b^2 + x^2 + y^2}\right)^{-1} dx\, dy = 4\, b\, (-\pi/6 + \ln(2+\sqrt{3})) = \int_{-b}^{b} \int_{-b}^{b} \cdots ,$$

$$\boxed{c = 6 \int_0^{a/2} Q(b)\, db = a^2 (3\, \ln(2+\sqrt{3}) - \pi/2) \approx a^2\, 2.38008,\ R_M \approx a \cdot 0.420154}$$

Im zweidimensionalen Fall (2D) ergibt sich analog:

$$\boxed{c_2 = 4\, a\, \operatorname{arcsinh}(1)\ \approx a\, 3.52549\, m^{-2},\ R_M = \frac{a^2}{c_2} \approx a \cdot 0.28365}\ , \text{ da}$$

$$Q_2(b) = 2 \int_0^b \left(\sqrt{b^2 + x^2}\right)^{-1} dx = 2\, \operatorname{arcsinh}(1),\ c_2 = 4 \int_0^{a/2} Q_2(b)\, db\ .$$

Die Coulombenergie eines Exzitons wird z. B. in *Wang und Zunger* [85] über ein solches Doppelintegral (bzw. eine Doppelsumme) berechnet:

$$E_{i,j} = \int \int \frac{|\psi_i|^2\, |\psi_j|^2}{\overline{\varepsilon}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^3\mathbf{r}_1\, d^3\mathbf{r}_2\ , \text{ mit: } \overline{\varepsilon} = konst. \approx 14.6\ .$$

Dieser Singularitätsanteil wird normalerweise unterschlagen, kann jedoch einige Prozent der Gesamtenergie ausmachen.

7.9 Symmetrie-Vereinfachungen

Zustände: (1) (2) (3) (4),
Transformationen: T, P (Zeit-, Paritätstransformation):

$$
\begin{aligned}
(1) &= \begin{pmatrix} M \\ 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{T} \begin{pmatrix} 0 \\ M \end{pmatrix} = (2) \xrightarrow{P} \begin{pmatrix} W \\ 0 \end{pmatrix} = (-1) \\
(2) &= \begin{pmatrix} 0 \\ M \end{pmatrix} \xrightarrow{T} \begin{pmatrix} W \\ 0 \end{pmatrix} = (-1) \xrightarrow{P} \begin{pmatrix} 0 \\ M \end{pmatrix} = (2) \\
(3) &= \begin{pmatrix} N \\ 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{T} \begin{pmatrix} 0 \\ N \end{pmatrix} = (4) \xrightarrow{P} \begin{pmatrix} -N \\ 0 \end{pmatrix} = (-3) \\
(4) &= \begin{pmatrix} 0 \\ N \end{pmatrix} \xrightarrow{T} \begin{pmatrix} -N \\ 0 \end{pmatrix} = (-3) \xrightarrow{P} \begin{pmatrix} 0 \\ -N \end{pmatrix} = (-4)
\end{aligned}
$$

P \ T	$+$	$-$
$+$	$++$	$+-$
$-$	$-+$	$--$

Spin

$$\Psi_\uparrow = f_\uparrow + \imath g_\uparrow \; ; \qquad \Psi_\downarrow = f_\downarrow + \imath g_\downarrow \; ; \qquad \Psi = \begin{pmatrix} \Psi_\uparrow \\ \Psi_\downarrow \end{pmatrix}$$

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_\uparrow \\ \Psi_\downarrow \end{pmatrix} \xrightarrow{T} \Psi = \begin{pmatrix} -\Psi_\downarrow^* \\ \Psi_\uparrow^* \end{pmatrix} \xrightarrow{P} \Psi = \begin{pmatrix} \Psi_\downarrow^* \\ \Psi_\uparrow^* \end{pmatrix}$$

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_\uparrow \\ \Psi_\downarrow \end{pmatrix} \xrightarrow{P} \Psi = \begin{pmatrix} -\Psi_\uparrow \\ \Psi_\downarrow \end{pmatrix} \xrightarrow{P} \Psi = \begin{pmatrix} \Psi_\downarrow^* \\ \Psi_\uparrow^* \end{pmatrix}$$

$$\Psi_1 = \Psi + \mathbf{PT}\,\Psi = \begin{pmatrix} f_\uparrow + f_\downarrow + \imath g_\uparrow - \imath g_\downarrow \\ f_\downarrow + f_\uparrow + \imath g_\downarrow - g_\uparrow \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_\uparrow + f_\downarrow + \imath(g_\uparrow - g_\downarrow) \\ [f_\uparrow + f_\downarrow + \imath(g_\uparrow - g_\downarrow)]^* \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{TP}\,\Psi = -\mathbf{PT}\,\Psi$$

$$\Psi_2 = \Psi - \mathbf{PT}\,\Psi = \begin{pmatrix} f_\uparrow - f_\downarrow + \imath g_\uparrow + \imath g_\downarrow \\ f_\downarrow - f_\uparrow + \imath g_\downarrow + g_\uparrow \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_\uparrow - f_\downarrow + \imath(g_\uparrow + g_\downarrow) \\ -[f_\uparrow - f_\downarrow + \imath(g_\uparrow + g_\downarrow)]^* \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{TP}\Psi_1 = \mathbf{TP}\Psi + \mathbf{TPPT}\Psi = \Psi + \mathbf{TP}\Psi = \Psi_2$$
$$\mathbf{PT}\Psi_2 = \mathbf{PT}\Psi + \mathbf{PTTP}\Psi = \Psi + \mathbf{PT}\Psi = \Psi_1$$
$$\mathbf{TPPT} = \mathbf{PTTP} = \mathbb{1}$$

Mögliche Randbedingungen für C_{2V}:

$$\Psi_\uparrow(x,y,z) = -\Psi_\uparrow(-x,-y,z)$$
$$\Psi_\downarrow(x,y,z) = \Psi_\downarrow(-x,-y,z)$$

$$\Psi_\uparrow(x,y,z) = \ \Psi_\uparrow(-x,-y,z)$$
$$\Psi_\downarrow(x,y,z) = -\Psi_\downarrow(-x,-y,z)$$

$$\mathbf{P}\Psi_1 = \ \mathbf{P}\Psi + \mathbf{T}\Psi$$
$$\mathbf{T}\Psi_2 = \ \mathbf{T}\Psi + \mathbf{P}\Psi$$
$$\mathbf{P}\Psi_2 = \ \mathbf{P}\Psi - \mathbf{T}\Psi$$
$$\mathbf{P}(\Psi_1 + \Psi_2) = \mathbf{P}\Psi$$

Ergebnis: $\Psi_1 + \Psi_2 = \Psi_1 + \mathbf{TP}\,\Psi_1$, mit: $\Psi_1 + \Psi_2 = \Psi$

$$\Psi_1 = \begin{pmatrix} \Psi_1 \uparrow \\ \Psi_1 \downarrow \end{pmatrix}, \qquad \Psi = \begin{pmatrix} \Psi_1 \uparrow -\Psi_1^* \downarrow \\ \Psi_1 \downarrow -\Psi_1^* \uparrow \end{pmatrix}, \qquad \Psi_1 \downarrow = \Psi_1^* \uparrow$$

$$\Psi_1 + \mathbf{P}\Psi_1 \xrightarrow{P} \quad \Psi_1 + \mathbf{P}\Psi_1$$
$$\Psi_2 - \mathbf{P}\Psi_2 \xrightarrow{P} -(\Psi_2 - \mathbf{P}\Psi_2)$$

$$\Psi_1 = \begin{pmatrix} \Psi_1 \uparrow \\ \Psi_1^* \uparrow \end{pmatrix}, \qquad \Psi_2 + \mathbf{P}\Psi_2 = \begin{pmatrix} \Psi_1 \uparrow (x,y) - \Psi_1 \uparrow (-x,-y) \\ \Psi_1^* \uparrow (x,y) + \Psi_1^* \uparrow (-x,-y) \end{pmatrix}$$

Ψ_2 ergibt sich nun direkt aus Ψ_1, muss also nicht mehr separat berechnet werden.

Literaturverzeichnis

[1] Gansen, E. J. ; Rowe, M. A. ; Greene, M. B. ; Rosenberg, D. ; Harvey, T. E. ; Su, M. Y. ; Hadfield, R. H. ; Nam, S. W. ; Mirin, R. P.: Photon-number-discriminating detection using a quantum-dot, optically gated, field-effect transistor. In: *Nature Photonics* 1 (2007), S. 585–588

[2] Astley, Michael R. ; Kataoka, M. ; Ford, C. J. B. ; Barnes, C. H. W. ; Anderson, D. ; Jones, G. A. C. ; Farrer, I. ; Ritchie, D. A. ; Pepper, M.: Energy-Dependent Tunneling from Few-Electron Dynamic Quantum Dots. In: *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007), S. 156802

[3] Vurgaftman, I. ; Meyer, J. R. ; Ram-Mohan, L. R.: Band parameters for IIIV compound semiconductors and their alloys. In: *Jour. of Appl. Phys.* 89 (2001), S. 5815

[4] Palankovski, Vassil: *Simulation of Heterojunction Bipolar Transistors*, TU Wien, Diss., 2000

[5] Costantini, G. ; Rastelli, A. ; Manzano, C. ; Songmuang, R. ; Schmidt, O. G. ; Känel, H. von ; Kern, K.: Universal shapes of self-organized semiconductor quantum dots. In: *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004), S. 5673

[6] Xu, M. C. ; Temko, Y. ; Suzuki, T. ; Jacobi, K.: Shape Transitions of InAs quantum dots on GaAs(001). In: *J. Appl. Phys.* 98 (2005), S. 083525

[7] Kratzer, P. ; Liu, Q. K. K. ; Acosta-Diaz, P. ; Manzano, C. ; Costantini, G. ; Songmuang, R. ; Rastelli, A. ; Schmidt, O. G. ; Kern, K.: Shape Transition during Epitaxial Growth of InAs Quantum Dots on GaAs(001): Theory and Experiment. In: *Phys. Rev. B* 73 (2006), S. 205347

[8] Maltezopoulos, T. ; Bolz, A. ; Mayer, C. ; Heyn, C. ; Hansen, W. ; Morgenstern, M. ; Wiesendanger, R.: Wavefunction Mapping in InAs Quantum Dots by Scanning Tunneling Spectroscopy. In: *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003), S. 196804

[9] Stier, Oliver ; Grundmann, Marius ; Bimberg, Dieter: Electronic and optical properties of strained quantum dots modeled by 8-band $k\dot{p}$ theory. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), S. 5688–5701

[10] Liu, N. ; Tersoff, J. ; Baklenov, O. ; A. L. Holmes, Jr. ; Shih, C. K.: Nonuniform Composition Profile in $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ Alloy Quantum Dots. In: *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000), S. 334–337

[11] Lenz, A. ; Timm, R. ; Eisele, H. ; Hennig, Ch. ; Becker, S.K. ; Sellin, R.L. ; Pohl, U.W. ; Bimberg, D. ; Dähne, M.: Reversed truncated cone composition distribution of $In_{0.8}Ga_{0.2}As$ quantum dots overgrown by an $In_{0.1}Ga_{0.9}as$ layer in a GaAs matrix. In: *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002), S. 5150

[12] Bruls, D. M. ; Vugs, J. W. A. M. ; Koenraad, P. M. ; Salemink, H. W. M. ; Wolter, J. H. ; Hopkinson, M. ; Skolnick, M. S. ; Long, Fei ; Gill, S. P. A.: Stacked low-growth-rate InAs quantum dots studied at the atomic level by cross-sectional scanning tunneling microscopy. In: *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002), S. 1708

[13] Fry, P. W. ; Itskevich, I. E. ; Mowbray, D. J. ; Skolnick, M. S. ; Finley, J. J. ; Barker, J. A. ; O'Reilly, E. P. ; Wilson, L. R. ; Larkin, I. A. ; Maksym, P. A. ; Hopkinson, M. ; Al-Khafaji, M. ; David, J. P. R. ; Cullis, A. G. ; Hill, G. ; Clark, J. C.: Inverted Electron-Hole Alignment in InAs-GaAs Self-Assembled Quantum Dots. In: *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000), S. 733–736

[14] Malik, S. ; Roberts, C. ; Murray, R. ; Pate, M.: Tuning self-assembled InAs quantum dots by rapid thermal annealing. In: *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997), S. 1987

[15] Geelhaar, Lutz: *Epitaxially Grown GaAs Surfaces within the Stereographic Triangle*, TU Berlin, Diss., 2000

[16] Bertoni, J. M. M.: *Structure of GaAs surfaces and their importance for InAs quantum dots*, TU Berlin, Diss., 2000

[17] Sheng, Weidong ; Leburton, Jean-Pierre: Electron-hole alignment in InAs/GaAs self-assembled quantum dots: Effects of chemical composition and dot shape. In: *Phys. Rev. B* 63 (2001), S. 161301(R)

[18] Barker, J. A. ; O'Reilly, E. P.: Theoretical analysis of electron-hole alignment in InAs-GaAs quantum dots. In: *Phys. Rev. B* 61 (2001), S. 13840

[19] Heinrichsdorff, F. ; Grundmann, M. ; Stier, O. ; Krost, A. ; Bimberg, D.: Influence of In/Ga intermixing on the optical properties

of InGaAs/GaAs quantum dots. In: *J. Cryst. Growth* 195 (1998), S. 540–545

[20] Madelung, O. ; Rössler, U. ; Schulz, M.: *Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter, Volume 41A1a.* Berlin : Springer-Verlag, 2001

[21] Keating, P. N.: In: *Phys. Rev.* 145 (1966), 637 S.

[22] Pryor, C. ; Kim, J. ; Wang, L. W. ; Williamson, A. J. ; Zunger, A.: Comparison of two methods for describing the strain profiles in quantum dots. In: *J. Appl. Phys.* 83 (1998), S. 2548

[23] Tersoff, J.: Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems. In: *Phys. Rev. B* 39 (1989), S. 5566

[24] Tersoff, J. ; Tromp, R. M.: In: *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993), 2782 S.

[25] Hammerschmidt, T.: *Growth Simulations of InAs/GaAs Quantum-Dots*, TU Berlin (FHI), Diss., 2006

[26] Santoprete, R. ; Koiller, Belita ; Capaz, R. B. ; Kratzer, P. ; Liu, Q. K. K. ; Scheffler, M.: Tight-binding study of the influence of the strain on the electronic properties of InAs/GaAs quantum dots. In: *Phys. Rev. B* 68 (2003), S. 235311

[27] Santoprete, R.: *Elastic, electronic and optical properties of InAs Quantum Dots in GaAs matrices*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brazil, Diss., 2004

[28] Boykin, Timothy B.: Improved fits of the effective masses at Γ in the spin-orbit, second-nearest-neighbor sp^3s^* model: Results from analytic expressions. In: *Phys. Rev. B* 56 (1997), S. 9613

[29] Sutton, AP ; Finnis, MW ; Pettifor, DG ; Ohta, Y: The tight-binding bond model. In: *J. Phys. C* 21 (1988), S. 35–66

[30] Frauenheim, Thomas ; Seifert, Gotthard ; Elstner, Marcus ; Niehaus, Thomas ; Köhler, Christof ; Amkreutz, Marc ; Sternberg, Michael ; Hajnal, Z. ; Carlo, Aldo D. ; Suhai, S.: Atomistic simulations of complex materials: ground-state and excited-state properties. In: *J. Phys.: Cond. Matter* 14 (2002), S. 3015–3047

[31] Goringe, C M. ; Bowler, D R. ; Hernández, E: Tight-binding modelling of materials. In: *Rep. Prog. Phys.* 60 (1997), S. 1447–1512

[32] Harrison, Walter A.: *Elementary Electronic Structure.* Singapore : World Scientific, 1999

[33] Slater, J. C. ; Koster, G. F.: Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem. In: *Physical Review* 94 (1954), S. 1498

[34] Jancu, J. M.: Empirical spds* tight-binding calculation for cubic semiconductors: General method and material parameters. In: *Phys. Rev. B* 57 (1998), S. 6493

[35] Li, Yuan ; Lin-Chung, P. J.: Universal LCAO parameters for III/V compound semiconductors. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 46 (1985), S. 241–247

[36] Seguin, R. ; Schliwa, A. ; Rodt, S. ; Pötschke, K. ; Pohl, U.W. ; Bimberg, D.: Size-dependent fine-structure splitting in self-organized InAs/GaAs quantum dots. In: *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005), S. 257402

[37] Sheng, Weidong ; Cheng, Shun-Jen ; Hawrylak, Pawel: Multiband theory of multi-exciton complexes in self-assembled quantum dots. In: *Phys. Rev. B* 71 (2005), S. 035316

[38] Narvaez, Gustavo A. ; Bester, Gabriel ; Zunger, Alex: Excitons, biexcitons, and trions in self-assembled (In,Ga)As/GaAs quantum dots: Recombination energies, polarization, and radiative lifetimes versus dot height. In: *Phys. Rev. B* 72 (2005), S. 245318

[39] Vogl, P. ; Birner, S. ; Zibold, T. ; Andlauer, T. ; Kubis, T. ; Trellakis, A.: In: *nextnano*^{3} , www.nextnano.de (2003), TU München S.

[40] Williamson, A. J. ; Zunger, Alex: InAs quantum dots: Predicted electronic structure of free-standing versus GaAs-embedded structures. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), S. 15819–15824

[41] Bester, G. ; Nair, S. ; Zunger, A.: Pseudopotential calculation of the excitonic fine structure of million-atom self-assembled $In_{1-x}Ga_xAs$/GaAs quantum dots. In: *Phys. Rev. B* 67 (2003), S. 161306(R)

[42] Bester, G. ; Zunger, A.: Cylindrically shaped zinc-blende semiconductor quantum dots do not have cylindrical symmetry: Atomistic symmetry, atomic relaxation, and piezoelectric effects. In: *Phys. Rev. B* 71 (2005), S. 045318

[43] Zunger, Alex: Pseudopotential Theory of Semiconductor Quantum Dots. In: *phys. stat. sol. (b)* 224 (2001), S. 727

[44] *http://cobweb.ecn.purdue.edu/~gekco/nemo3D/*

[45] Klimeck, Gerhard ; Oyafuso, Fabiano ; Boykin, Timothy B. ; Bowen, R. C. ; Allmen, Paul von: Development of a Nanoelectronic 3-D (NEMO 3-D) Simulator for Multimillion Atom Simulations and Its Application to Alloyed Quantum Dots. In: *Computer Modeling in Engineering and Science (CMES)* 3 (2002), S. 601–642

[46] Lazarenkova, Olga L. ; Allmen, Paul von ; Oyafuso, Fabiano ; Lee, Seungwon ; Klimeck, Gerhard: Effect of Anharmonicity of the strain energy on band offsets in semiconductor nanostrcutures. In: *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004), Nr. 18, S. 4193

[47] Lee, Seungwon ; Lazarenkova, Olga L. ; Oyafuso, Fabiano ; Allmen, Paul von ; Klimeck, Gerhard: Effect of wetting layers on the strain and electronic structure of InAs self-assembled quantum dots. In: *Phys. Rev. B* 70 (2004), S. 125307

[48] Cady, W.F.: *Piezoelectricity.* New York : McGraw-Hill, 1946

[49] Martin, M.: Piezoelectricity. In: *Phys. Rev. B* 5 (1972), S. 1607

[50] Schliwa, A. ; Winkelnkemper, M. ; Bimberg, D.: Impact of Size, Shape and Composition on Piezoelectric Effects and the Electronic Properties of InGaAs/GaAs Quantum Dots. In: *Phys. Rev. B* - (2007), S. in print

[51] Migliorato, M. A. ; Powell, D. ; Liew, S. L. ; Cullis, A. G. ; Navaretti, P. ; Steer, M.J. ; Hopkinson, M. ; Fearn, M. ; Jefferson, J. H.: Influence of composition on the piezoelectric effect and on the conduction band energy levels of InGaAs/GaAs quantum dots. In: *Jour. of Appl. Phys.* 96 (2004), S. 5169

[52] Bester, G. ; Wu, X. ; Vanderbilt, D. ; Zunger, A.: In: *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006), 197602 S.

[53] Kittel, Ch.: *Einführung in die Festkörperphysik.* Wien : Oldenbourg, 1999

[54] Santoprete, R. ; Kratzer, P. ; Scheffler, M. ; Capaz, Rodrigo B. ; Koiller, Belita: Effect of post-growth annealing on the optical properties of InAs/GaAs quantum dots: A tight-binding study. In: *Jour. Appl. Phys.* 102 (2007), S. 023711

[55] Schwarz, Günther: *Investigation of defects at and below the (110) surface of GaAs and other III-V semiconductors*, TU Berlin, Diss., 2002

[56] Gorczyca, I. ; Christensen, N. E. ; Svane, A.: Influence of hydrostatic pressure on cation vacancies in GaN, AlN, and GaAs. In: *Phys. Rev. B* 66 (2002), S. 075210

[57] Gebauer, Jörg: *Native Leerstellen in GaAs - der Einflußvon Stöchiometrie und Dotierung*, Universität Halle-Wittenberg, Diss., 2000

[58] Bracht, H.: Diffusion in isotopically controlled semiconductor systems. In: *Physica B* 273/274 (1999), S. 981–986

[59] Balasubramanian, S. ; Mansour, S. W. ; Melloch, M. R. ; Nolte, D. D.: Vacancy diffusion kinetics in arsenic-rich nonstoichiometric AlAs/GaAs heterostructures. In: *Phys. Rev. B* 63 (2000), S. 033305

[60] Bockstedte, Michel: *Diffusion der Gallium-Leerstelle in Gallium-Arsenid*, Universität Erlangen-Nürnberg, Diss., 1999

[61] Bürkner, S. ; Baeumler, M. ; Wagner, J. ; Larkins, E. C. ; Rothemund, W. ; Ralston, J. D.: Influence of interdiffusion processes on optical and structural properties of pseudomorphic In0.35Ga0.65As/GaAs multiple quantum well structures. In: *J. Appl. Phys.* 79 (1996), S. 6818

[62] Babiński, Adam ; Jasiński, J. ; Szepielow, R. Bożek A. ; Baranowski, J. M.: Rapid thermal annealing of InAs/GaAs quantum dots under a GaAs proximity cap. In: *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001), S. 2576

[63] Bourgoin, J. C. ; Hammadia, H. ; Stellmacherb, M. ; Nagleb, J. ; Grandidierc, B. ; Stievenardc, D. ; Nysc, J. P. ; Deleruec, C. ; Lannoo, M.: As antisite incorporation in epitaxial growth of GaAs. In: *Physica B* 273-274 (1999), S. 725

[64] Bracht, H. ; Haller, E. E. ; Eberl, K. ; Cardona, M.: Self- and interdiffusion in $Al_XGa_{1-X}As/GaAs$ isotope heterostructures. In: *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999), S. 49

[65] Metropolis, N. ; Ulam, S.: The Monte Carlo method. In: *J. Am. Stat. Assoc.* 44 (1949), S. 335

[66] Bortz, A.B. ; Kalos, M.H. ; Lebowitz, J.L.: A new algorithm for Monte Carlo simulations of Ising spin systems. In: *J. Comp. Phys.* 17 (1975), S. 10–18

[67] Metropolis, N. ; Rosenbluth, A.W. ; Rosenbluth, M.N. ; Teller, A.H. ; Teller, E.: Equation of state calculations for fast computing machines. In: *J. Chem. Phys.* 21 (1953), S. 1087

[68] Newman, M.E.J. ; Barkema, T.: *Monte Carlo Methods in Statistical Physics.* Oxford : Oxford University Press, 1999

[69] Ala-Nissika, T. ; Ferrandos, R. ; Ying, S. C.: Collective and single particle diffusion on surfaces. In: *Adv. in Phys.* 51 (2002), S. 949

[70] Meixner, M.: *Simulation of self-organized growth kinetics of quantum dots*, TU Berlin, Diss., 2002

[71] Yu, P. Y. ; Cardona, M.: *Fundamentals of Semiconductors.* Berlin : Springer-Verlag, 1996

[72] Alves, J.L.A. ; Hebenstreit, J. ; Scheffler, M.: Calculated atomic structures and electronic properties of GaP, InP, GaAs, and InAs (110) surfaces. In: *Phys. Rev. B* 44 (1991), S. 6188

[73] Mailhiot, C. ; Duke, C.B. ; Chadi, D.J.: Sb overlayers on (110) surfaces of III-V semiconductors: Total-energy minimization and surface electronic structure. In: *Phys. Rev. B* 31 (1984), S. 2213

[74] Umerski, A. ; Srivastava, G. P.: Geometry and electronic band structure of GaAs(110)-Bi (1 ML). In: *Phys. Rev. B* 48 (1993), S. 8450

[75] Hedström, M. ; Schindlmayr, A. ; Scheffler, M.: Quasiparticle Calculations for Point Defects on Semiconductor Surfaces. In: *Physica Status Solidi (B)* 234 (2002), S. 346

[76] Andersson, C.B.M. ; Andersen, J.N. ; Persson, P.E.S. ; Karlsson, U.O.: Bulk and surface electronic structure of InAs(110). In: *Surface Science* 398 (1998), S. 395

[77] López-Lozano, X. ; Pulci, O. ; Noguez, C. ; Fleischer, K. ; Sole, R. D. ; Richter, W.: Electronic structure and reflectance anisotropy spectrum of InAs(110). In: *Phys. Rev. B* 71 (2005), S. 125337

[78] Rohlfing, M. ; Krüger, P. ; Pollmann, J.: Quasiparticle band-structure calculations for C, Si, Ge, GaAs, and SiC using Gaussian-orbital basis sets. In: *Phys. Rev. B* 48 (1993), S. 17791

[79] Tiago, M. L. ; Ismail-Beigi, S. ; Louie, S. G.: Effect of semicore orbitals on the electronic band gaps of Si, Ge, and GaAs within the GW approximation. In: *Phys. Rev. B* 69 (2004), S. 125212

[80] Shishkin, M. ; Kresse, G.: Self-consistent GW calculations for semiconductors and insulators. In: *Phys. Rev. B* 75 (2007), S. 235102

[81] Shishkin, M. ; Kresse, G.: Implementation and performance of the frequency-dependent GW method within the PAW framework. In: *Phys. Rev. B* 74 (2006), S. 035101

[82] Kristukat, C.: *High pressure study of the electronic structure of self-assembled InAs/GaAs and InP/GaP quantum dots*, TU Berlin, Diss., 2006

[83] Rinke, P. ; Scheffler, M. ; Qteish, A. ; Winkelnkemper, M. ; Bimberg, D. ; Neugebauer, J.: Band gap and band parameters of InN and GaN from quasiparticle energy calculations based on exact-exchange density-functional theory. In: *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006), S. 161919

[84] Schliwa, A.: *Elektronische Eigenschaften von Quantenpunktstrukturen*, TU Berlin, Diploma Thesis, 2001

[85] Wang, Lin-Wang ; Zunger, Alex: Electronic Structure of [110]-faceted self-assembled pyramidal InAs/GaAs quantum dots. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), S. 5678–5687

[86] Bimberg, D ; Guffarth, F ; Potschke, K ; Rodt, S ; Schliwa, A: Onion-like growth of and inverted many-particle energies in quantum dots. In: *Materials Science and Engineer. C* 25 (5-8) (2005), S. 698–704

[87] Kim, Jeongnim ; Wang, Lin-Wang ; Zunger, Alex: Comparison of the electronic structure of InAs/GaAs pyramidal quantum dots with different facet orientations. In: *Phys. Rev. B* 57 (1998), S. R9408

[88] Stufler, Stefan: *Kohärente optische Eigenschaften einzelner Halbleiter-Quantenpunkte*, Universität Paderborn, Diss., 2005

[89] Rodt, Sven: *Exzitonische Komplexe in einzelnen III-V Quantenpunkten*, TU Berlin, Diss., 2005

[90] Türck, Volker: *Elektronische Eigenschaften einzelner Halbleiterquantenpunkte*, TU Berlin, Diss., 2001

[91] Williamson, A. J. ; Wang, L.W. ; Zunger, A.: Theoretical interpretation of the experimental electronic structure of lens-shaped, self-assembled InAs/GaAs quantum dots. In: *Phys. Rev. B* 62 (2000), S. 12963

[92] Saito, T. ; Schulman, J. N. ; Arakawa, Y.: Strain-energy distribution and electronic structure of InAs pyramidal quantum dots with uncovered surfaces: Tight-binding analysis. In: *Phys. Rev. B* 57 (1998), S. 13016

[93] Scolfaro, L.M.R. ; Pintanel, R. ; Fazzio, A. ; Leite, J.R.: Electronic States Induced by a Ga Vacancy in the GaAs(P) Alloy. In: *Int. J. Quant. Chem.* 27 (1993), S. 213–217

[94] Landman, J. I. ; Morgan, C. G. ; Schick, J. T.: Antisite-Related Defects in GaAs Grown at Low Temperatures. In: *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995), S. 4007

[95] Chadi, D. J.: Arsenic-antisite defect in GaAs: Multiplicity of charge and spin states. In: *Phys. Rev. B* 68 (2003), S. 193204

[96] Pryor, C.: Eight-band calculations of strained InAs/GaAs quantum dots compared with one-, four-, and six-band approximations. In: *Phys. Rev. B* 57 (1998), S. 7190

[97] Finley, J.J. ; Sabathil, M. ; Oulton, R. ; Tartakovskii, A.I. ; Mowbray, D.J. ; Skolnick, M.S. ; Liew, S. ; Migliorato, M. ; Hopkinson, M. ; Vogl, P.: Systematic reduction of the permanent exciton dipole for charged excitons in individual self-assembled InGaAs quantum dots. In: *Physica E* 21 (2004), S. 199–203

[98] Eisele, H. ; Lenz, A. ; Hennig, C. ; Timm, R. ; Ternes, M. ; Dähne, M.: Atomic Structure of InAs and InGaAs Quantum Dots Determind by Cross-Sectional Scanning Tunneling Microscopy. In: *J. Cryst. Growth* 248 (2003), S. 322–327

[99] Sheng, Weidong ; Leburton, Jean-Pierre: Absence of correlation between built-in electric dipole moment and quantum Stark effect in single InAs/GaAs self-assembled quantum dots. In: *Phys. Rev. B* 67 (2003), S. 125308

[100] Leon, R. ; Kim, Yong ; Jagadish, C. ; Gal, M. ; Zou, J. ; Cockayne, D. J. H.: Effects of interdiffusion on the luminescence of InGaAs/GaAs quantum dots. In: *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996), S. 1888

[101] Lobo, C. ; Leona, R. ; Fafard, S. ; Piva, P. G.: Intermixing induced changes in the radiative emission from III/V quantum dots. In: *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998), S. 2850

[102] Xu, S. J. ; Wang, X. C. ; Chua, S. J. ; Wang, C. H. ; Fan, W. J. ; Jiang, J. ; Xie, X. G.: Effects of rapid thermal annealing on structure and luminescence of self-assembled InAs/GaAs quantum dots. In: *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998), S. 3335

[103] Fafarda, S. ; Allen, C. N.: Intermixing in quantum-dot ensembles with sharp adjustable shells. In: *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999), S. 2374

[104] Priester, C. ; Lannoo, M.: Origin of Self-Assembled Quantum Dots in Highly Mismatched Heteroepitaxy. In: *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995), S. 93

[105] Kleinsorge, A.: *Wachstumssimulationen - von der Kinetik zur Thermodynamik*, TU Berlin, Diploma Thesis, 2003

[106] Pohl, U. W. ; Pötschke, K. ; Schliwa, A. ; Guffarth, F. ; Bimberg, D.: Evolution of a multimodal distribution of self-organized InAs/GaAs quantum dots. In: *Phys. Rev. B* 72 (2005), S. 245332

[107] Luttinger, J. M. ; Kohn, W.: Motion of Electrons and Holes in Perturbed Periodic Fields. In: *Phys. Rev.* 97 (1955), S. 869–883

[108] Zollner, Stefan ; Gopalan, Sudha ; Cardona, Manuel: Intervalley deformation potentials and scattering rates in zinc blende semiconductors. In: *Appl. Phys. Lett.* 54 (1989), S. 614

[109] Grundmann, Marius ; Stier, Oliver ; Bimberg, Dieter: InAs/GaAs pyramidal quantum dots: Strain distribution, optical phonons, and electronic structure. In: *Phys. Rev. B* 52 (1995), S. 11969

[110] Wang, Lin-Wang ; Kim, Jeongnim ; Zunger, Alex: Linear Combination of Bulk Bands Method for large-scale electronic structure calculations on strained nanostructures. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), S. 15806–15818

[111] Wang, Lin-Wang ; Williamson, A. J. ; Zunger, Alex ; Jiang, H. ; Singh, J.: Comparison of the $k\dot{p}$ and direct diagonalization approaches to the electronic structure of InAs/GaAs quantum dots. In: *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000), S. 339–341

[112] Miwa, R. H. ; Srivastava, G. P.: Structure and electronic states of InAs(001)-(2x4) surfaces. In: *Phys. Rev. B* 62 (2000), S. 15778

[113] Schmidt, W. G. ; Bechstedt, F.: Geometry and electronic structure of GaAs(001)(2×4) reconstructions. In: *Phys. Rev. B* 54 (1996), S. 16742

[114] Jancu, J.-M. ; Bassani, F. ; Sala, F. D. ; Scholz, R.: Transferable tight-binding parametrization for the group-III nitrides. In: *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002), S. 4838

[115] Priester, C. ; Allan, G. ; Lannoo, M.: Tight-binding calculation of the band offset at the Ge-GaAs (110) interface using a local charge-neutrality condition. In: *Phys. Rev. B* 33 (1986), S. 7386

[116] Viswanatha, R. ; Sapra, S. ; Saha-Dasgupta, T. ; Sarma, D.D.: Electronic structure of and quantum size effect in III-V and II-VI semiconducting nanocrystals using a realistic tight binding approach. In: *Phys. Rev. B* 72 (2005), S. 54333

[117] Porezag, D. ; Frauenheim, Th. ; Köhler, Th.: Construction of tight-binding-like potentials on the basis od density-functional theory: Application to carbon. In: *Phys. Rev. B* 51 (1995), S. 12947

[118] Chadi, D.J. ; Martin, R.M.: ELECTRONIC-SPECTRA AND ELASTIC COEFFICIENTS OF GE, GAAS AND ZNSE - TIGHT-BINDING APPROACH. In: *BULLETIN of the APS* 21 (1976), S. 294–294

[119] Chadi, D.J. ; Cohen, M.L.: TIGHT-BINDING CALCULATIONS OF VALENCE BANDS OF DIAMOND AND ZINCBLENDE CRYSTALS. In: *Physica Status Solidi B* 68 (1975), S. 405–419

[120] Chadi, D.J. ; Cohen, M.L.: TIGHT-BINDING CALCULATIONS OF (111) SURFACE DENSITIES OF STATES OF GE AND GAAS. In: *Solid State Comm.* 16 (1975), S. 691–694

[121] Chadi, DJ: Inverted charge states of anion and cation-site vacancies in zincblende semiconductors: Theory. In: *DEFECTS in SEMICONDUCTORS - ICDS-19, PTS 1-3* 258-2 (1997), S. 1321

[122] Antonelli, A. ; Kaxiras, E. ; Chadi, DJ: Vacancy in silicon revisited: Structure and pressure effects (vol 81, pg 2088, 1998). In: *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999), S. 1077

[123] Chadi, D.J.: Arsenic-antisite defect in GaAs: Multiplicity of charge and spin states. In: *Phys. Rev. B* 68 (2003), S. 193204

[124] Mazur, A. ; Pollmann, J.: Electronic properties of (211) surfaces of group-IV and III-V semiconductors. In: *Phys. Rev. B* 30 (1984), S. 2084–2089

[125] MacDonald, J.K.L.: On the Modified Ritz Variation Method. In: *Phys. Rev.* 46 (1934), S. 828

[126] Capaz, R. B. ; Araújo, G. C. ; Koiller, Belita ; Weid., J. P. d.: Pressure and composition effects on the gap properties of AlGaAs. In: *J. Appl. Phys.* 74 (1993), S. 5531

[127] Huaxiang, F. ; Zunger, A.: InP quantum dots: Electronic structure, surface effects, and the redshifted emission. In: *Phys. Rev. B* 56 (1997), S. 1496

[128] Wang, L. W. ; Zunger, A.: Electronic structure pseudopotential calculations of large (1000 atom) Si quantum dots. In: *J. Phys. Chem.* 98 (1994), S. 2158

[129] Wang, L. W. ; Zunger, A.: Solving Schrodinger's equation around a desired energy: Application to silicon quantum dots. In: *J. Chem. Phys.* 100 (1994), S. 2394

[130] *www.cs.berkeley.edu/~demmel/cs267/lecture24/lecture24.html*

[131] Press, William H. ; Teukolsky, Saul A. ; Vetterling, William T. ; Flannery, Brian P.: In: *Numerical Recipes in C, secound edition* www.nrbook.com (1992), Cambridge University Press S.

Abbildungsverzeichnis

1.1 Quantenpunkt (Pyramide) 2
1.2 Exp: STS 4
1.3 Exp: XSTM Bruls 5
1.4 Exp: XSTM Lenz 5
1.5 Exp: XSTM Liu F1 6
1.6 Exp: PL,Stark 6
1.7 Exp: Annealing 7

2.1 3 QD-Formen (P,H,D) 9
2.2 Gitter Konst. vs. Temp. (InAs) 9
2.3 Gitterfehlanpass. üb. Temp. (InAs/GaAs) 10
2.4 Konfiguration (Zelle) 11
2.5 Konfiguration - PBC 11
2.6 GaAs (fcc) 12

3.1 Wechselwirkung der Orbitale 16
3.2 Piezoelektr. Potential (typ.) 24
3.3 Potentialtopf 2D (Sym.) 28

4.1 InAs/GaAs Bandstrukturen 30
4.2 Hetero-Struktur 1D 31
4.3 Heterostruktur Bänder 1D 32
4.4 InAs Bandstruktur + Temperatur 33
4.5 GaAs Bandstruktur + Temperatur 34
4.6 Relax. (keine/LDA) 37
4.7 Relax. (Tersoff/LDA) 37
4.8 Bandstrukt. Relax. (keine/LDA), GaAs(110) 37
4.9 Bandstruktur InAs SS 40
4.10 Bandstruktur GaAs SS 41
4.11 LDA GaAs 43
4.12 LDA InAs 44
4.13 LDA InAs, gk(GaAs) 45

5.1 Truncating + Scaling 46
5.2 Energien üb. Größe (scale.,300K) 47

5.3 Energien üb. Größe (scale.,0K) 47
5.4 Energie-Diff. üb. Größe (scale.,$\Delta T = 300\,\mathrm{K}$) 48
5.5 Energien üb. Größe (trunc.,300K) 50
5.6 Energien üb. Größe (trunc.,0K) 50
5.7 Energie-Diff. üb. Größe (trunc.,ΔT =300K) 51
5.8 Ausrichtung der P-Zustände (|110|, |1-10|) 53
5.9 Bandstruktur InAs (|100|,|010| + |110|,|1-10|) 54
5.10 gebogene Anion/Kation Kette 56
5.11 Verspannung PS 57
5.12 Verspannung Gamma 57
5.13 Free QD: tr(eps) 59
5.14 Arten v. Zuständen 60
5.15 Formen: hut + dome 62
5.16 Formen: Wellenfunktionen 63
5.17 e+h Wellenfunktionen, 3 WL Fälle 66
5.18 Höhe der E+H WF, 3 WL Fälle 67
5.19 Exp: XSTM Liu F3 69
5.20 Höhen-Diff. üb. Übergangsschärfe (flache Pyr.) 70
5.21 Höhen-Diff. üb. Übergangsschärfe (non-mono.) 70
5.22 QD im Kondensatorfeld 71
5.23 Dipolmoment im Kondensator) 72
5.24 STM + P-state 73
5.25 STM 2D Pot. 74
5.26 KMC, Strain RGB 78
5.27 KMC, I(Z), s=8000 79
5.28 KMC, V(Z), s=1000 80
5.29 KMC, V(Z), s=8000 80
5.30 KMC, In vs. Radius 81
5.31 KMC, E(e)+E(h) 81
5.32 KMC, Zeit/s 82
5.33 KMC, V(t) 82
5.34 KMC Zelle 84
5.35 Peakenergien 85

7.1 Wachstumsmodi: V-W, F-M, S-K 90
7.2 Sparse Hamilton Matrix (RGB) 93
7.3 FSM Referenzenergie 97
7.4 RedBlack (Poisson) 99
7.5 Poisson-Solvers Test mit Punktladung e^- 100
7.6 SOR 100
7.7 Ersatzkörper (Kugel, Kreis) 102

Danksagung

In erster Linie gilt mein Dank meinen Betreuer Prof. Dr. Peter Kratzer, der sich stets hilfreich und freundlich mit mir und meinen Fragen beschäftigte, sowie Prof. Dr. Matthias Scheffler und Prof. Dr. Eckehard Schöll.
Ebenfalls zu Dank verpflichtet bin ich meiner Arbeitsgruppe, im Besonderen Thomas Hammerschmidt und Björn Hülsen. Aus der Arbeitsgruppe Bimberg stand mir freundlicher Weise Momme Winkelnkemper und Andrei Schliwa zur Seite. Für die Systemadministration möchte ich Wolfram Zieger und Christoph Herrmann danken, da dies ein essentieller Bestandteil war. Die Atmosphäre in unserem Institut war sehr angenehm. Zudem danke ich Gabriele Tysper, Julia Pach und Olaf Kostbahn, da sie stets ein offenes Ohr für meine Anliegen hatten. Ich danke besonders meinen Eltern Kristina und Michael für die stetige Unterstützung in jeglicher Form.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt zu haben. Bei der Verfassung der Dissertation wurden keine anderen als die im Text aufgeführten Hilfsmittel verwendet. Ein Promotionsverfahren zu einem früheren Zeitpunkt an einer anderen Hochschule oder bei einem anderen Fachbereich wurde nicht beantragt.

Berlin, den 01.04.2008

Alexander Kleinsorge