



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
CHEMNITZ

Diplomarbeit

zur Erlangung des wissenschaftlichen Grades Dipl. Phys.

Hopping von Exzitonen in ungeordneten Halbleiterstrukturen und Halbleiternanokristallen

Autor: Christian Wagner

15. April 2011

AG Theoretische Physik – Simulation neuer Materialien

Betreuer: Prof. Angela Thränhardt

Zweitkorrektur: Prof. Michael Schreiber

„Der Wissenschaftler findet seine Belohnung in dem, was Poincaré die Freude am Verstehen nennt, nicht in den Anwendungsmöglichkeiten seiner Erfindung.“

– Albert Einstein

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen zum Hopping	5
2.1. Unordnung	5
2.1.1. Was ist Unordnung?	5
2.1.2. Arten von Unordnung	6
2.2. Theoretische Behandlung von Unordnung	7
2.2.1. Punktdefekte im Gitter	7
2.2.2. Lokalisierung der Einteilchen-Wellenfunktion in ungeordneten Potentialen	10
2.2.3. Übergang zwischen lokalisierten Zuständen	14
2.2.4. Dynamische Anregungen in ungeordneten Materialien	18
2.2.5. Elektron-Phonon-Wechselwirkung im Halbleiter	19
2.2.6. Vielteilcheneffekte	21
3. Aufbau der Simulation	23
3.1. Simulationsansätze	23
3.1.1. Ratengleichungsmodell	23
3.1.2. Kinetische Monte-Carlo-Simulation	24
3.1.3. Simulationsparameter	25
3.2. Einfluss der Modellparameter auf die simulierten PL-Spektren	28
3.2.1. Exponentielle Skala	30
3.2.2. Gaußsche Skala	34
3.2.3. Die Zeitabhängigkeit	37
3.2.4. Zeitintegrierte Ergebnisse im Zweiskalenmodell	40
4. Das Materialsystem Ga(AsBi)	45
4.1. Einsatzgebiete von Ga(AsBi)	45
4.2. Herstellung	45
4.3. Schichtcharakterisierung	46
4.3.1. Absorptionsmessung	46
4.3.2. Photolumineszenzspektren und S-shape	47
4.3.3. Zeitaufgelöste Photolumineszenz	50
4.4. Mikroskopische Materialeigenschaften	50
4.4.1. Gitterstruktur von Ga(AsBi)	50
4.4.2. Bandstruktur im VBAC-Modell	52
4.5. Ergebnisse der Simulation im Vergleich mit dem Experiment	53
4.5.1. Das Einkalenmodell	53
4.5.2. Das Zweiskalenmodell	54
4.5.3. Temperatur- und Leistungsverhalten des zeitintegrierten PL-Spektrums	55

4.5.4.	Zeitabhängige Simulationsergebnisse	58
4.5.5.	Backhopping und strahlende Rekombination von der ersten Skala	60
4.5.6.	Nichtstrahlende Rekombination	61
5.	Die CdSe/ZnS-Halbleiternanokristalle	65
5.1.	Einleitung	65
5.2.	Verwendung von Halbleiternanokristallen	65
5.3.	Herstellung der CdSe-Halbleiterkristalle	66
5.4.	Aufbau der CdSe-Halbleiternanokristalle	66
5.5.	Elektronische und optische Eigenschaften der CdSe-Nanokristalle	68
5.5.1.	Allgemeine Eigenschaften von Quantenpunkten	68
5.5.2.	Materialspezifische Eigenschaften von Quantenpunkten	71
5.5.3.	Exzitonlebensdauer im Quantenpunkt	72
5.6.	Simulationsansatz	72
5.6.1.	Experimentelle Befunde	73
5.6.2.	Das Simulationsmodell	74
5.7.	Simulationsergebnisse	77
5.7.1.	Exponentialverteilte Zustandsdichte	77
5.7.2.	Gaußverteilte Zustandsdichte	80
5.8.	Zusammenfassung der Resultate und offene Fragen	81
5.9.	Ausblick: Oberflächenzustände und Lumineszenzunterbrechung	82
6.	Zusammenfassung und Ausblick	85
6.1.	Das Materialsystem Ga(AsBi)	85
6.2.	Die CdSe/ZnS-Halbleiternanokristalle	87
6.3.	Publikationen, im Rahmen dieser Diplomarbeit veröffentlicht wurden	88
A.	Perkolationstheorie	89
A.1.	Grundzüge der Perkolationstheorie	89
A.2.	Anwendung auf das Hopping-Problem	91
B.	Funktionsweise des Hoppingprogramms	93
C.	Zerfallszeitenanalyse	95
C.1.	Theorie zur Zerfallszeitenrekonstruktion	95
C.2.	Hinweise zur Verwendung der Matlabfunktion	96
C.3.	Ein minimalistisches Matlab-Beispiel	97
D.	Matlab-Code zur Zerfallszeitenanalyse	99
	Abbildungsverzeichnis	104
	Literaturverzeichnis	106
E.	Danksagung	115
F.	Selbstständigkeitserklärung	117

1. Einleitung

Und Gott sprach: Es werde Licht. Und es ward Licht.

– Die Bibel, 1. Mose 1,3

In der Bibel, einem der einflussreichsten Bücher auf die europäische Geschichte, stehen – fast ganz am Anfang – diese Worte. Licht ist in allen Hochkulturen ein positives Symbol und wurde sogar vergöttert – man denke an den Sonnergott der Ägypter, der Griechen, der Römer... Die Menschheit hat sich von jeher Gedanken über die Natur des Lichtes gemacht und es war ein langer Weg, bis es im Rahmen der (relativistischen) Quantenmechanik enträtselt – oder verschleiert? – wurde. Und dennoch gibt es immer neue Fragen, die am Horizont auftauchen und die Beschäftigung mit Licht hat ihren Reiz nicht verloren. Als Beispiel sei die Frage nach Gruppengeschwindigkeiten von Licht in Medien, in denen sich Licht schneller als im Vakuum ausbreitet (sogenannte „fast-light media“), in der Arbeit von Stenner genannt [1]. Jedoch liegt der Fokus heutzutage eher auf der Anwendung.

Licht ist vielseitiger als man denkt: Man kann damit nicht nur Räume beleuchten, sondern auch Gegenstände zerschneiden¹ und wieder verbinden (Laserschweißen). Man kann z.B. Augenoperationen durchführen oder sogar Krebsgewebe gezielt zerstören, indem man mit hochintensiven Laserfeldern Atome beschleunigt. Dieser Prozess wurde von Tajima und Dawson in Ref. [3] bereits im Jahr 1979 theoretisch postuliert und wird seitdem erforscht [4, 5]. Das Besondere ist, dass derartige „Beschleuniger“ wesentlich weniger Platz benötigen als ein Synchrotron und für ein Krankenhaus – im Vergleich zu einem Teilchenbeschleuniger – eine erschwinglich sind. Man forscht z.B. im Max-Planck-Institut in Heidelberg intensiv daran [6].

Licht ist weiterhin zentraler Bestandteil in der Datenkommunikation. Besonders gefragt sind dabei Laser im Bereich der Telekomwellenlängen um 1310 nm und 1550 nm, denn für diese Wellenlängen besitzen Glasfasern ein Absorptionsminimum. Die Laser müssen dabei sehr präzise arbeiten, um möglichst hohe Datenraten mit geringer Fehlerrate zu übertragen, kostengünstig sein und wenig Energie verbrauchen. Diese Anforderungen erfüllen Laserdioden im Allgemeinen, jedoch ist es momentan noch eine Herausforderung, gut funktionierende Halbleiterlaser in diesem Wellenlängenbereich herzustellen. Bisher werden dafür Festkörperlaser, z.B. Nd:YAG-Laser verwendet. Grundsätzlich eignen sich für die Herstellung von Laserdioden verschiedene Verbundhalbleiter auf der Basis von GaAs aufgrund ihrer im Vergleich zu GaAs reduzierten Bandkante, z.B. (InGa)As, Ga(AsN) bei sehr geringem Nitridanteil, Ga(AsSb) und Ga(AsBi) [7, 8]. Um auch im infraroten Bereich gut zu absorbieren, eignen sich diese Halbleiterverbundmaterialien für die Effizienzsteigerung in Solarzellen (siehe Ref. [9, 10]). Die Herausforderung besteht nun darin, diese Materialien von ausreichend guter Kristallqualität

¹Eine fast kuriose Anwendung ist beispielsweise das sterile und zerstörungsfreie Öffnen von Bruteiern mittels Laser, wofür die Laservorm GmbH im Jahr 2005 mit dem Innovationspreis des Landes Sachsen ausgezeichnet wurde [2].

1. Einleitung

herzustellen, um darin optischen Gewinn zu erzeugen und die Unordnung zu minimieren. Diese hat einen starken Einfluss auf die optischen Eigenschaften, z.B. durch lokalisierte, exzitonische Niveaus unterhalb der Bandkante, sodass es in diesem Fall äußerst schwierig ist, Besetzungsinversion herzustellen.

Um das optische Verhalten von Halbleitern zu untersuchen und zu klassifizieren, benötigt man ein Modell, das mithilfe von optischen Eigenschaften, wie z.B. Photolumineszenz, Rückschlüsse auf strukturelle Eigenschaften des Materials zulässt. Man weiß, dass Kristallunordnung zur Lokalisierung der Ladungsträgerwellenfunktionen führt, die sich in diesen Potentialen auf sogenannten lokalisierten Störstellen (Sites) befinden und bewegen. Mit mikroskopischen Theorien sind in der Regel nur Aussagen für Temperaturen möglich, oberhalb der alle Ladungsträger delokalisiert sind. Das ist dann der Fall, wenn die kinetische Energie der Ladungsträger die mittlere Energie der Unordnung übersteigt. Im Tieftemperaturbereich benötigt man eine Theorie, die lokalisierte Zustände von Ladungsträgern berücksichtigt. An dieser Stelle setzt das Hüpfen im Rahmen der Miller-Abrahams-Theorie an. Hüpfen – oder Hopping – bezeichnet hier den phononassiierten Übergang zwischen zwei lokalisierten Störstellen.

Aufgrund der Temperaturabhängigkeit des Hoppings weisen die Kenngrößen der PL-Spektren grundsätzlich ein anderes Temperaturverhalten auf als Spektren, denen rein kristalline, geordnete Halbleiter zugrunde liegen. Ein Beispiel dafür ist das anomale Verhalten des PL-Maximums, das mit steigender Temperatur in den roten Bereich des Spektrums verschiebt, dann innerhalb eines schmalen Temperaturfensters abrupt blauverschiebt, um anschließend wieder in den langwelligen Bereich zu verschieben – der sog. S-shape. Dieses Verhalten wird, neben zeitaufgelösten Ergebnissen, in der Simulation untersucht und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen.

Die Simulation ist keine ab-initio-Theorie, sondern sie ist in der Lage, durch Anpassung der Spektren an die experimentellen Befunde Unordnungsparameter der Probe zu extrahieren und daraus Rückschlüsse über die Qualität der Probe zu ziehen. Beispielsweise treten in Ga(AsBi)-Quantenfilmen zwei Unordnungseffekte auf – Legierungsunordnung, d.h. großräumige Konzentrationsfluktuationen des Wismut im GaAs, und Clusterzustände, die sich auf wenige Bi-Atome erstrecken. Die Behandlung erfolgt deshalb in einem Zwei-Skalen-Modell, das zuerst Hoppingprozesse auf der Skala der Legierungsunordnung annimmt und anschließend Hopping zwischen den Clusterzuständen. Dabei kann eine bestehende Probe mit 4,5% Bi-Gehalt vollständig charakterisiert werden. Sowohl die temperaturabhängigen als auch die zeitabhängigen Kenngrößen lassen sich mit einem einzigen Parametersatz konsistent beschreiben und es lässt sich quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment herstellen.

Auf der anderen Seite ist auch sehr schwaches Licht von großem Interesse. „Quantencomputing“ heißt das Zauberwort, wobei es darum geht, Licht als Rechenbaustein zu verwenden. Dabei ist die kontrollierte Emission, Absorption und Speicherung einzelner photonischer Zustände von großer Bedeutung. Die Einzelphotonemission gelingt z.B. mit Quantenpunkten, einzelnen Atomen in einem Resonator oder gezielten Defekten in Kristallgittern, z.B. Diamant [11]. Aber nicht nur fürs Quantencomputing, sondern auch für die Datenübertragung bzw. -verschlüsselung wird Licht verwendet und an dieser Stelle werden Einzelphotonquellen in Zukunft eine große Rolle spielen [12].

Insbesondere Halbleiternanokristalle (als Vertreter der Quantenpunkte) eignen sich zur Einzelphotonemission. Dabei sind die im Quantenpunkt – oder besser: die auf der Oberfläche des Quantenpunktes – ablaufenden Prozesse noch nicht vollständig verstanden [13]. Um Quanten-

punkte dafür nutzbar zu machen, muss man ihre elektronische Struktur und ihre optischen Eigenschaften verstehen und kontrollieren können. Man untersucht sowohl die Photolumineszenz einzelner Quantenpunkte, in denen der in der Anwendung unerwünschte Effekt des Blinkens auftritt [14, 15], als auch die Photolumineszenz eines Quantenpunktensembles [16], um das Verständnis der Quantenpunkte zu vertiefen.

Die optischen Eigenschaften eines Halbleiternanokristalls werden beispielsweise stark durch dessen Oberfläche beeinflusst, da je nach Größe des Quantenpunktes ca. 20–50% der Atome an der Oberfläche liegen. Dort existieren unabgesättigte Bindungen, die zu einer ungeordneten Potentiallandschaft führen, sog. Fallenzuständen oder Traps. Elektronen, die im Quantenpunkt angeregt werden, können in diese Oberflächenzustände tunneln und hüpfen dort zwischen den Sites, bis sie schließlich mit dem Loch im Quantenpunkt rekombinieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Hoppingmodell für die Ladungsträgerdiffusion und -rekombination auf der Oberfläche von Quantenpunkten erarbeitet, um Photolumineszenzspektren von Quantenpunkten und damit die auf der Oberfläche von Halbleiternankristallen stattfindenden Prozesse besser verstehen zu können. In dieser Arbeit werden mögliche Zustandsdichte dieser lokalisierten Störstellen diskutiert und für unterschiedliche Simulationsparameter mit dem Experiment verglichen.

2. Grundlagen zum Hopping

2.1. Unordnung

Das folgende Kapitel soll einen kurzen Überblick über die Arten von Unordnung geben und eine Definition dessen, was man als Unordnung bezeichnet. Anschließend wird motiviert, wie es lokalisierte Wellenfunktionen in ungeordneten Systemen mit (1) Punktdefekten und (2) massiver Unordnung gibt und welche Charakteristika diese haben. Darauf folgt eine Herleitung des *Müller-Abrahams-Übergangs*, die die phononassistierte Übergangsrate zwischen zwei lokalisierten Störstellen angibt. Schließlich werden die Grundlagen mit einer kurzen Einführung in die Perkolationstheorie abgeschlossen, die notwendig ist, um den *Anderson-Übergang*¹ zu verstehen und mögliche Anwendung auf das Hoppingproblem zu diskutieren.

Die Herleitung orientiert sich im Wesentlichen am Buch von Shlovskii und Efros [17], das mit der Lokalisierung an Punktdefekten einsteigt und die Herleitung der Miller-Abrahams-Raten (siehe Ref. [18, 19]) in aufgearbeiteter Form enthält. Des weiteren wurden Details aus dem Buch von Bonch-Bruевич et al. [20] übernommen. Daraus stammt z.B. die Herleitung des Matrixelements für den Elektronen-Phonon-Übergang sowie Abschnitte aus der Perkolationstheorie. Als punktuelle Referenz diente weiterhin die „Einführung in die Festkörpertheorie“ von Madelung [21]. Im Buch von Gerd Czycholl (Ref. [22]) findet man einen qualitativen Überblick über den Stand der Forschung. Einführende Konzepte als auch Grundlagen zur Perkolationstheorie findet man im Buch von Ziman (Ref. [23]), aus dem auch Teile verwendet wurden. Eine etwas tiefergreifende Einführung ins Hopping, z.B. unter Berücksichtigung elektrischer als auch magnetischer Felder, kann man im Buch von Böttger und Bryskin nachlesen (siehe Ref. [24] als auch in [25]).

2.1.1. Was ist Unordnung?

Unordnung ist im Allgemeinen das Fehlen von langreichweitiger Ordnung in einem makroskopischen System, wobei jedoch Nahordnung vorhanden sein kann. Fernordnung führt zu periodischen Potentialen innerhalb dieser Systeme, die bei Unordnung durch ein Zufallsfeld – das vorerst beliebigen Ursprungs sein kann – gestört werden. Man kann also jedes System, das nicht über ein periodisches Potential verfügt, als ungeordnetes System betrachten.

Diese Klassifikation ist jedoch zu streng, da außer in einem perfekten, unendlich ausgedehntem Kristall oder in einem perfekten Vakuum immer Unordnung vorhanden ist, d.h. die Translationsinvarianz gilt nicht uneingeschränkt. Ein solcher Kristall lässt sich bereits aus thermodynamischer Sicht nicht herstellen, da die Entropie eines derartigen Systems gleich null wäre, was nur bei $T = 0\text{K}$ gilt. Man umgeht diese zu strenge Einteilung, indem man den Effekt

¹der Übergang zwischen lokalisierter und delokalisierter Wellenfunktion

2. Grundlagen zum Hopping

der energetischen Unordnung ins Verhältnis zu der im System auftretenden Energie (z.B. Fermienergie bei Festkörpern) setzt. Ist das Verhältnis verschwindend gering, spricht man von einem geordneten System.

Im Bereich der Festkörper behandelt man *geringe Unordnung* als Störung der Gitterperiodizität, die a) zu Streuung der Ladungsträger (z.B. endlicher Strom in Metallen) oder b) zur Bildung eines Störstellenbereiches (Punktdefekte in Gittern, die zu lokalisierten Wellenfunktionen führen) im Energiespektrum führt.

Beispiele für ungeordnete Systeme sind Flüssigkeiten, amorphe Festkörper, stark dotierte Halbleiter, Kristalloberflächen oder ungeordnete Legierungen, um nur einige zu nennen.

2.1.2. Arten von Unordnung

Ausgehend von Festkörpersystemen kann man verschiedene Arten von Unordnung graduell unterscheiden:

In einem reinen Kristall ohne Defekte kann man a) Fremdatome an zufälligen Gitterplätzen verteilen, ohne dass die Kristallstruktur an sich gestört wird (Dotierung oder Legierung, je nach Anteil) oder b) die Atome zufällig verteilen. Im Fall a) spricht man von *kompositioneller Unordnung* bzw. *compositional disorder*, während man im Fall b) von *struktureller Unordnung* (*positional disorder*) spricht. Man kann (a) und (b) kombinieren und erhält eine Mischung aus kompositioneller und struktureller Unordnung. Weiterhin kann man die Atome so stark umverteilen (c), dass kovalente Bindungen im Kristall gebrochen werden – dann spricht man von *topologischer Unordnung* (*topological disorder*) oder sogenannten unabgesättigten Störstellen (*dangling bonds*).

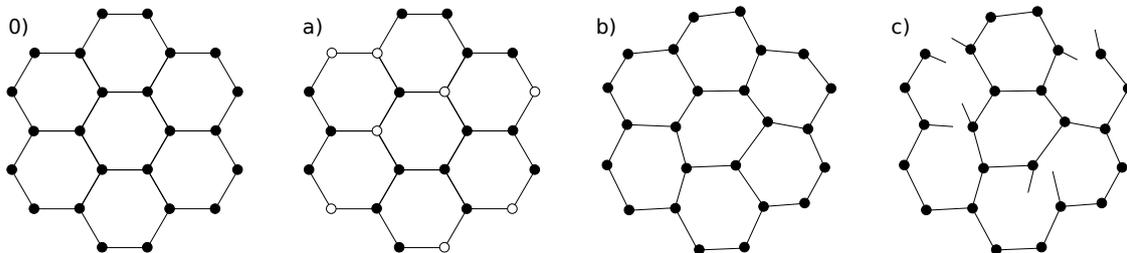


Abb. 2.1.: Die verschiedenen Arten von Unordnung: 0) geordnete Struktur, a) kompositionelle Unordnung, b) strukturelle Unordnung und c) topologische Unordnung (unabgesättigte Störstellen)

Anhand dieser Aufzählung sieht man, dass es nicht möglich ist, eine geschlossene Theorie für „ungeordnete Halbleiter“ zu entwickeln. Der analytische Zugang zu realen Systemen gelingt auch nur näherungsweise, weshalb man gezwungenermaßen Simulationen am Computer durchführen muss. Und selbst hier gelingt die Beschreibung nur näherungsweise, da man z.B. nie alle Teilchen eines ungeordneten quantenmechanischen Systems betrachten kann, sondern auf Korrelationen zwischen einer endlichen und i.a. relativ kleinen Anzahl von Teilchen beschränkt ist.

In der vorliegenden Arbeit sollen vor allem *compositional disorder* im Fall von Ga(AsBi) und *dangling bonds* im Fall von Halbleiternanokristallen untersucht werden. Dabei ist zu klären,

wie die Simulation dazu auszusehen hat und ob sie in der Lage ist, Messdaten qualitativ, möglicherweise sogar quantitativ wiederzugeben.

2.2. Theoretische Behandlung von Unordnung

So vielfältig wie Unordnung ist, so vielfältig sind auch die Theorien über Unordnung. Ein Grundproblem – die Schrödingergleichung im ungeordneten Potential zu lösen – muss für verschiedene Arten von Unordnung unterschiedlich angegangen werden. Beispielsweise kann man im Falle von kompositioneller Unordnung Blochfunktionen als Basis rechtfertigen (solange die Kristallstruktur durch den Substituenten nicht zu stark gestört wird), was bei struktureller Unordnung unmöglich ist.

Schließlich kann man die Wellenfunktion nicht direkt messen, sondern es werden abgeleitete Größen wie z.B. Leitfähigkeit, Widerstand und Photolumineszenzspektren betrachtet, sodass die Information, die man aus der Wellenfunktion erhalten möchte, in eine Messgröße umgerechnet werden muss – in unserem Fall: zeitabhängige Photolumineszenzspektren. Damit führt die reine Lösung der Schrödingergleichung nicht zum Ziel, sondern für unsere Zwecke ist es i.d.R. ausreichend, davon auszugehen, dass die Wellenfunktion lokalisiert ist. Der Lokalisierungsradius wird dann zu einem Parameter.

2.2.1. Punktdefekte im Gitter

Es gibt mehrere Ursachen für Lokalisierung von Wellenfunktionen. Die einfachste davon ist ein Punktdefekt. Diesen kann man sich wie eine zusätzliche Potentialmulde im Kristallpotential vorstellen, die einen Ladungsträger einfängt.

Dieses Potential kann man wie einen geladenen Defekt betrachten, da es z.B. auch bei Gitterverspannungen zu unvollständiger Abschirmung der Kernpotentiale kommt und sich eine effektive Ladung des Defektes einstellt. Es ist nicht überraschend, dass dieser geladene Defekt im Kristallpotential wasserstoffatomähnliche Wellenfunktionen mit sich bringt. Dabei werden die Zustände als nicht entartet vorausgesetzt und das Kristallgitter besitzt der Einfachheit wegen keine ausgezeichnete Richtung. Das soll im Folgenden kurz skizziert werden, wobei Details bzw. der isotrope und entartete Fall in [17], S.3 ff. nachgelesen werden können:

In einem Kristallgitter mit den Blochwellenfunktionen

$$\phi_{\lambda,\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{V_0}} u_{\lambda,\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (2.1)$$

mit den zugehörigen gitterperiodischen Funktionen $u_{\lambda,\mathbf{k}}$ (λ - Quantenzahl für Spin und Band, \mathbf{k} - Quasiimpuls) und dem Quantisierungsvolumen V_0 gibt es einen Defekt mit dem Coulomb-Störpotential (in SI-Einheiten)

$$U(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2} \cdot \quad (2.2)$$

ϵ_0 ist die Dielektrizitätskonstante, ϵ_r die dielektrische Permeabilität des Materials und H_0 bezeichnet den Hamiltonian eines Teilchens im periodischen Gitterpotential mit

2. Grundlagen zum Hopping

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta + V(\mathbf{r}) \quad , \quad (2.3)$$

wobei m_0 die Masse des freien Ladungsträgers ist. Wir beschränken uns im Folgenden auf anisotrope Systeme in effektiver-Masse-Näherung (mit der effektiven Masse m_{eff})

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_{\text{eff}}} \quad (2.4)$$

und betrachten nun das gestörte Hamiltonproblem

$$(H_0 + U(r)) \Psi = E\Psi \quad . \quad (2.5)$$

Als Ansatzwellenfunktionen kann man die Blochfunktionen verwenden, nach denen die Lösung entwickelt wird:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{n', \mathbf{k}'} B_{n'}(\mathbf{k}') \phi_{n', \mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

Setzt man diesen Ansatz in das gestörte Hamiltonproblem (2.5) ein, multipliziert mit $\psi_{n\mathbf{k}}^*$ von rechts und integriert über das Kristallvolumen, dann erhält man unter Verwendung der Normierungsbedingung für Blochfunktionen

$$\frac{1}{V_0} \int \phi_{n', \mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \phi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \langle \phi_{n', \mathbf{k}'} | \phi_{n\mathbf{k}} \rangle = \delta_{nn'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \quad (2.7)$$

und die Gleichung für die Entwicklungskoeffizienten

$$[E_n(\mathbf{k}) - E] B_n(\mathbf{k}) + \sum_{n', \mathbf{k}'} \underbrace{\langle \psi_{n', \mathbf{k}'} | U(\mathbf{r}) | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle}_{U_{n', \mathbf{k}'}^{n, \mathbf{k}}} B_{n'}(\mathbf{k}') = 0 \quad . \quad (2.8)$$

mit den Energieeigenwerten $H_0\Psi = E_n(\mathbf{k})\Psi$. Unter Berücksichtigung der Voraussetzung, dass die Störung klein sein soll, kann man das Matrixelement $U_{n', \mathbf{k}'}^{n, \mathbf{k}}$ vereinfachen, indem man annimmt, dass die relevanten Beiträge dieses Matrixelements bei kleinen \mathbf{k} liegen und man deshalb statt des Integrals über den gesamten \mathbf{k} -Raum den Gammapunkt $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ betrachtet, d.h. man schreibt die Gitterwellenfunktionen $u_{n, \mathbf{k}}^* \approx u_{n, \mathbf{0}}^*$ und $u_{n', \mathbf{k}'} \approx u_{n', \mathbf{0}}$. Diese Näherung ist nur für kleine, nichtperiodische Störungen gültig. Dann schreibt sich das Matrixelement wie folgt:

$$U_{n', \mathbf{k}'}^{n, \mathbf{k}} = \frac{1}{V_0} \int u_{n, \mathbf{k}}^* u_{n', \mathbf{k}'} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}} U(r) d^3\mathbf{r} \underset{*}{\approx} \frac{1}{V_0} \underbrace{\int u_{n, \mathbf{0}}^*(\mathbf{r}) u_{n', \mathbf{0}}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}}_{\delta_{nn'}} \int e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}} U(r) d^3\mathbf{r} \quad . \quad (2.9)$$

Aufgrund der schnellen Oszillationen $u(\mathbf{r})_{n', \mathbf{0}}$ der Gitterwellenfunktionen im Ortstraum und dem langsam variierenden Term $e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}} U(r)$ kann man das obige Integral an der Stelle (*) in

2.2. Theoretische Behandlung von Unordnung

das Produkt zweier Integrale überführen. Aus der Orthogonalität der Blochfunktionen (Gleichung (2.7)) sieht man wiederum, dass das erste Integral zu $\delta_{nn'}$ wird und sich die Gleichung (2.8) stark vereinfachen lässt. Das restliche Integral

$$U_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} := \int e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}} U(r) d^3\mathbf{r} = -\frac{e^2}{\epsilon_0\epsilon_r V_0(\mathbf{k}-\mathbf{k}')^2} \quad (2.10)$$

ist das fouriertransformierte Coulombpotential. Aus Gleichung (2.8) wird

$$[E_n(\mathbf{k}) - E] B_n(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{k}'} U_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} B_n(\mathbf{k}') = 0 \quad (2.11)$$

Setzt man nun die Dispersionsrelation der Blochwellenfunktionen ein (Gleichung (2.4)) und schreibt man das transformierte Coulombpotential aus, erhält man:

$$\left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\text{eff}}} - E \right] B_n(\mathbf{k}) - \frac{e^2}{\epsilon_0\epsilon_r V_0} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{1}{(\mathbf{k}-\mathbf{k}')^2} B_n(\mathbf{k}') = 0 \quad (2.12)$$

In Gleichung (2.9) wurde die Näherung verwendet, dass man die Summation über die Brillouinzone gut durch den Beitrag von $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ abschätzen kann. Das bedeutet auch, dass man die Summation (statt streng genommen nur über die erste Brillouinzone zu summieren) ohne große Fehler bis auf unendlich ausweiten kann, da die Terme nur einen geringen Beitrag liefern. Es folgt, dass man die Lösung der Entwicklungskoeffizienten $B_n(\mathbf{k})$ gar nicht erst durchführen muss, sondern aufgrund der Summation über alle \mathbf{k} kann man diese Gleichung als Entwicklung einer ortsabhängigen Funktion $F(\mathbf{r})$ nach \mathbf{k} betrachten. Durch Multiplizieren der Gleichung (2.12) mit $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ und unter Verwendung der Entwicklung

$$F(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V_0}} \sum_{\mathbf{k}} B_n(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (2.13)$$

erhält man die Gleichung für die Wasserstoffwellenfunktion

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_{\text{eff}}} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \right) F(\mathbf{r}) = EF(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

Die Lösungen sind bekannt. Die Energien lauten

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{e^4 m_{\text{eff}}}{2\epsilon_0^2 \epsilon_r^2 \hbar^2} \quad (2.15)$$

und die Wellenfunktion für den Grundzustand lautet

$$F_0(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi\alpha^3}} e^{-\frac{r}{\alpha}} \quad (2.16)$$

Dabei ist $\alpha = \hbar\epsilon_0\epsilon_r/(m_{\text{eff}}e^2)$ der sogenannte Lokalisierungsradius der Wellenfunktion. Das ist jedoch noch nicht die Lösung für unsere ursprünglich gesuchte Gleichung (2.5). Diese erhält

2. Grundlagen zum Hopping

man, wenn man aus der Grundwellenfunktion $F(\mathbf{r})$ die Transformation in die Entwicklungskoeffizienten der Wellenfunktion $B_n(\mathbf{k})$ durchführt, diese in die Gleichung (2.6) einsetzt und schließlich das wichtige Ergebnis erhält:

$$\Psi(\mathbf{r}) = u_{n,0}(\mathbf{r})F(\mathbf{r}) . \quad (2.17)$$

Damit ist die Wellenfunktion eines gestörten Gitterpotentials das Produkt aus der Gitterwellenfunktion und einer wasserstoffartigen, einhüllenden Wellenfunktion. Es ist anzumerken, dass die Bohrradien dieser Wellenfunktion ziemlich groß werden, z.B. das Paradebeispiel der Verbundhalbleiter GaAs besitzt eine Permeabilität von $\epsilon_r = 12,6$, was einem Lokalisierungsradius von ca. $\alpha \approx 100 \text{ \AA}$ entspricht. Damit ist dieses Modell nur für schwach dotierte Halbleiter anwendbar. Bei höheren Konzentrationen ist es keine gute Näherung, da sich Wellenfunktionen überlappen werden.

Dennoch treten in Mischlegierungen – also Halbleitermaterialien mit wesentlich höherer Störstellenzahl – genauso lokalisierte Zustände auf. Diese muss man jedoch anders behandeln. Man kann keine delokalisierten Blochwellenfunktion als Basis verwenden, sondern man bedient sich lieber den im Ortsraum lokalisierten Wannierfunktionen:

$$a_\lambda(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_n) \phi_{\lambda,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)) u_{\lambda,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) . \quad (2.18)$$

Dabei ist N die Anzahl der reziproken Gittervektoren (als Normierung) und \mathbf{R}_n ein Gittervektor. \mathbf{k} läuft über die erste Brillouin-Zone. Die Wannierfunktionen entstehen durch die Entwicklung der periodischen Blochfunktionen nach einem räumlichen Funktionensatz – den Wannierfunktionen. Die Inversion dieser Entwicklung liefert die in Gleichung (2.18) dargestellte Beziehung.

Formal bietet sich die zweite Quantisierung an, um z.B. Übergänge lokalisierter Wellenfunktionen von Zustand i in Zustand j zu beschreiben. Dabei kann es sein, dass die Energiedifferenz zwischen zwei lokalisierten Zuständen so hoch ist, dass das Teilchen nicht ohne Wechselwirkung mit einem weiteren Teilchen – dem Phonon – den Zustand wechseln kann. Diesen phononassistierten Übergang nennt man Hopping. Den Phononen in ungeordneten Materialien ist Kapitel 2.2.4 auf Seite 18 gewidmet.

2.2.2. Lokalisierung der Einteilchen-Wellenfunktion in ungeordneten Potentialen

In ungeordneten Systemen treten unter bestimmten Bedingungen *lokalisierte* Wellenfunktionen auf. Einsichtig ist das für den 1-dimensionalen Fall, z.B. das sog. ungeordnete *Kronig-Penney-Modell*. Dabei stellt man sich ein Potential vor, das aus δ -Peaks besteht, die nicht in einem festen Abstand wie beim Kronig-Penney-Modell (links in Gl.(2.19)) angeordnet sind, sondern in unregelmäßigen Abständen (rechts):

$$V(x) = \sum_{i=-\infty}^{\infty} \frac{\hbar^2}{2m} \Omega_0 \delta(x - ia) \quad V(x) = \sum_{i=-\infty}^{\infty} \frac{\hbar^2}{2m} \Omega_i \delta(x - x_i) \quad (2.19)$$

2.2. Theoretische Behandlung von Unordnung

Eine Veranschaulichung befindet sich in Abb. 2.2. Das Grundergebnis des bekannten Kronig-Penney-Modells ist, dass die Wellenfunktionen gitterperiodische Funktionen im Ort sind und sich eine Bandstruktur mit erlaubten und verbotenen Bereichen ausbildet. Beim ungeordneten Gitter findet man keine Wellenfunktion, die das Gitter überstreicht und nicht divergent ist. Man findet also nur physikalisch sinnvolle Lösungen der Schrödingergleichung, die lokalisiert sind. Detailliertere Herleitungen kann man, z.B. in [21] und [26] finden. Damit könnte man das Kapitel auf sich ruhen lassen und sich darauf zurückziehen, dass es nur lokalisierte Zustände in ungeordneten Systemen gibt.

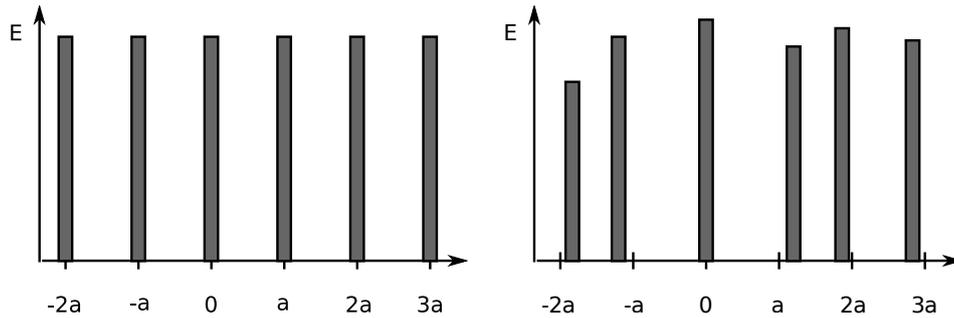


Abb. 2.2.: Das Standard-Kronig-Penney-Potential (links) und das ungeordnete (rechts). Während man bei dem ersten delokalisierte Lösungen mit erlaubten und verbotenen Energiebereichen findet, gibt es im ungeordneten Potential nur lokalisierte oder divergente Zustände.

Diese Resultate kann man auf zwei Dimensionen ausweiten, jedoch sieht das in drei Dimensionen ganz anders aus. Hier konkurrieren lokalisierte Wellenfunktionen mit delokalisierten, die jedoch nicht kohärent sein müssen, so wie das im Kristallgitter der Fall ist. Es müssen Kriterien gefunden werden, an denen man festmachen kann, ob es erstens lokalisierte Zustände gibt und zweitens wann eine konkrete Wellenfunktion lokalisiert ist. An dieser Stelle spielt das Anderson-Modell [27] eine fundamentale Bedeutung. Im 1-dimensionalen Anderson-Modell stellt man sich die in Abb. 2.3 (links) gezeigte Potentiellandschaft vor.

Den Hamiltonoperator dieses Problems kann man wie folgt darstellen (in 2. Quantisierung):

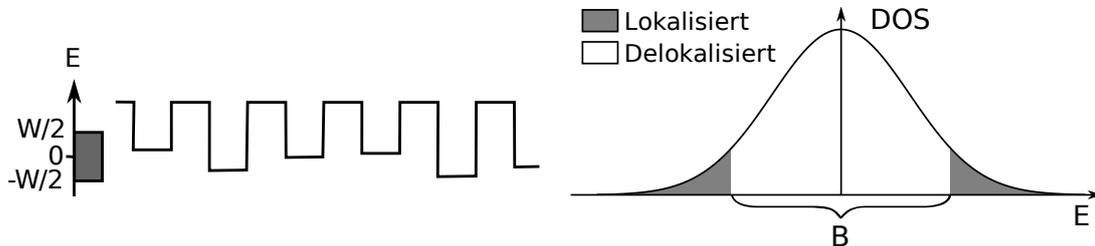


Abb. 2.3.: Links: Das Potential im Anderson-Modell: Die Tiefe der Potentialtöpfe ist im Intervall von $[-\frac{W}{2}, \frac{W}{2}]$ energetisch gleichverteilt.

Rechts: Die Zustandsdichte zum Anderson-Modell: Alle Zustände im Bereich $[-\frac{B}{2}, \frac{B}{2}]$ sind delokalisiert und gehören zu Resonanten Sites, alle außerhalb lokalisiert.

2. Grundlagen zum Hopping

$$H = \sum_n E_n c_n^\dagger c_n + \sum_{mn} V_{mn} c_m^\dagger c_n \quad (2.20)$$

Dabei sind c_n^\dagger bzw. c_n Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren des Zustandes n und V_{mn} ist der Überlapp der Wellenfunktion zwischen Nachbarszuständen m und Zustand n . Dabei nimmt man Wannierfunktionen als Basis [21], S.441, also einen lokalisierten Funktionensatz.

Das Anderson-Modell soll die Frage nach lokalisierten Zuständen beantworten. Diesen Begriff füllt Anderson mathematisch, in dem er die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Wellenfunktion eines konkreten Zustandes n für $t \rightarrow \infty$ betrachtet. Ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im betrachteten Raumbereich von 0 verschieden, handelt es sich um einen lokalisierten Zustand, mathematisch gesprochen:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} |\Psi_i(t)|^2 > 0 \quad (2.21)$$

Ist diese Wahrscheinlichkeit 0, dann ist der Zustand delokalisiert. Für das Anderson-Modell findet man, dass das charakteristische Kriterium für einen lokalisierten Zustand vom Verhältnis der Bandbreite B des Zustands zu W abhängt. Diese Bandbreite B , dargestellt in Abb. 2.3, rechts, ist so definiert, dass alle Sites², die im Energiebereich $[-B/2; B/2]$ liegen, als resonante Sites betrachtet werden und alle außerhalb dieses Energiebereiches als nicht-resonant (Ref. [17], S.33). Ist dieses Verhältnis B/W größer als die zugehörige *Perkolationsschwelle*³ $x_c(s)$ des Gitters bzw. der Potentialanordnung, dann ist die Wellenfunktion delokalisiert. Ist sie kleiner, dann ist sie lokalisiert:

$$\frac{W}{B} = \frac{1}{x_c(s)} \quad (2.22)$$

Dieses Kriterium wird in Ref. [23], Kap. 9.9 analog zum Grundlagenpaper von Anderson [27] abgeleitet. Der Ansatz wird über Gleichung (2.21) gemacht. Dabei bedient man sich der Green-Funktion im Energieraum, $G(E)$, um die Selbstenergie des Zustandes zu berechnen. Konvergiert diese, ist die Wellenfunktion ein Eigenzustand dieses Sites i (für alle Zeiten) und die Wellenfunktion ist lokalisiert. Die Beiträge zur Selbstenergie laufen über alle möglichen, geschlossenen Pfade des Gitters, die in i starten und wieder enden. Durch eine Reihe von Annahmen und Umformungen landet man bei einem Integral, dessen Konvergenz davon abhängt, ob das Verhältnis $W/B < e$ ist. Das ist das Ergebnis des Artikels [27] und stellt eine gute Näherung dar. Seitdem wurde diese Methode verfeinert und in Zusammenhang mit der Perkolationstheorie gebracht, die die o.g. Beziehung zutage brachte. Typische Perkolationsschwellen für verschiedene, 3-dimensionale Gitter liegen im Bereich von 0.2 bis 0.4 (siehe [23], S.375), was durchaus der Größenordnung $1/e \approx 0.37$ entspricht.

Die Bandbreite als Kriterium ist hier jedoch nicht praktikabel, da man die Bandbreite nicht direkt aus dem Potential ablesen kann. Deshalb sucht man einen Zusammenhang zwischen

²Sites sind lokalisierte Zustände eines Systems.

³Die Perkolationsschwelle gibt i.A. an, wann ein Cluster verbundener Sites sich über das gesamte System erstreckt. Angewandt auf die Wellenfunktion bedeutet das, dass der Überlapp zweier Sites so groß ist, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der für $t = 0$ zu Site i gehörenden Wellenfunktion für große Zeiten gegen 0 geht. Details zur Perkolationstheorie kann man im Anhang A auf Seite 89 nachlesen.

2.2. Theoretische Behandlung von Unordnung

Bandbreite und Überlapp V . Betrachtet man die Wellenfunktionen als exponentiell abfallend⁴, dann kann man $V \approx \frac{B}{4}$ abschätzen und erhält ein grobes Kriterium für die Lokalisierung einer Wellenfunktion. Dieser Faktor 4 resultiert aus der Betrachtung topologischer Eigenschaften eines unendlichen Clusters, der sich wie ein Netzwerk langer, eindimensionaler Ketten verhält. Diese Argumentation ist in Ref. [17], S.34 bzw. Kap. 5, ausführlicher dargestellt. Damit erhält man folgendes Kriterium für den Anderson-Übergang:

$$\frac{4V}{W} = x_c(s) \text{ bzw. } \frac{W}{V} = \frac{4}{x_c(s)} . \quad (2.23)$$

Die Grenze für den Energiebereich der Wellenfunktion, oberhalb derer die Lokalisierung aufgehoben wird, nennt man auch *Mobilitätskante* und den zugehörigen Übergang *Anderson-Übergang*. Er ist auch als „Metall-Isolator-Übergang“ bekannt, denn ein ungeordnetes Material mit einem Fermi-niveau unterhalb der Mobilitätskante ist isolierend und oberhalb metallisch leitend. Die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Energie der Wellenfunktion im Bereich des Andersonübergangs wird durch sog. *kritische Exponenten* beschrieben, die nur von der Dimension des Gitters abhängen. Etwas mehr dazu befindet sich im Kapitel A auf Seite 89 über Perkolations-theorie.

Die andere Frage ist, wie die Wellenfunktionen im ungeordneten Regime aussehen. Dabei kann man für tiefe Potentialmulden den Ansatz des endlich tiefen Potentialtopfes machen, indem man argumentiert, dass in der Umgebung um ein solches Niveau eine Potentiallandschaft existiert, deren Maximum betragsmäßig viel kleiner als das Minimum des Grundzustandes der Potentialmulde ist. (siehe Abb. 2.4) Dann kann man die Lösung des endlich tiefen Potentialtopfes verwenden und stellt eine exponentiell abfallende, wasserstoffartige Wellenfunktion (Radialanteil) fest:

$$\Psi(r) \sim \exp\left(-\frac{r}{\alpha}\right) . \quad (2.24)$$

Die Lokalisierungslänge α beträgt $\alpha = \frac{\hbar}{\sqrt{2mE}}$. Die Lokalisierungslänge hängt also von der Tiefe E des Potentialtopfes ab. Verkleinert man jedoch diese Tiefe, kommt man in ein Regime, in dem man auf $\alpha(E) \sim E^{-2/3}$ trifft [20], S.109 bzw. [28, 29]. Letztendlich muss man sicherstellen, dass innerhalb dieser Lokalisierungslänge kein weiterer, lokalisierter Zustand liegt.

Eine Wellenfunktion muss nicht nur exponentiell abfallen, sondern die Schrödingergleichung lässt auch potenzförmig lokalisierte Wellenfunktionen zu:

$$\Psi(r) \sim r^{-n} \chi(\theta, \phi) . \quad (2.25)$$

$\chi(\theta, \phi)$ ist eine quadrat-integrable Funktion und gibt den Winkelanteil der Wellenfunktion an. Diese Art der Lokalisierung tritt dann auf, wenn das Potential im asymptotischen Verhalten ähnlich wie $V(r) \sim -1/r^2$ aussieht. Damit wird die Lösung der Schrödingergleichung eine Potenzfunktion, da sie auf eine Differentialgleichung vom Euler-Typ gebracht werden kann. Der Exponent n hängt dabei nur von der Normierung der Wellenfunktion ab. Eine solche

⁴Das ist nicht immer der Fall, denn es gibt auch potenzförmig lokalisierte Zustände, d.h. $\Psi(x) \sim (x/\alpha)^{-\gamma}$, siehe z.B. [20], Kap. 2.11. Diese sind zwar lokalisiert, aber liegen direkt an der Bandkante. Mehr dazu in Abschnitt 2.2.2.

2. Grundlagen zum Hopping

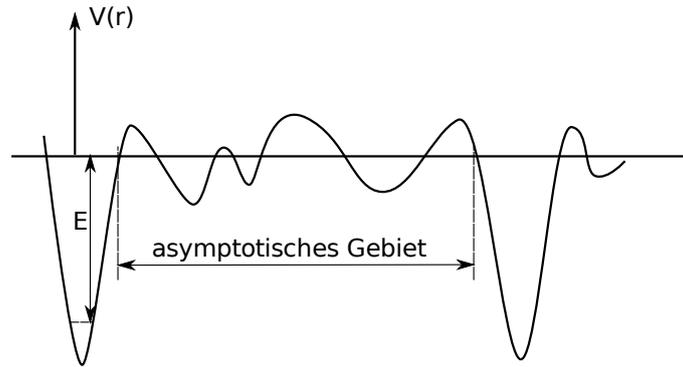


Abb. 2.4.: Das asymptotische Gebiet einer stark lokalisierten Wellenfunktion. Die Potentialmulde im Ursprung kann näherungsweise als Kastenpotential endlicher Tiefe aufgefasst werden (siehe Text)

Lösung wird in [20], S.110 als instabil eingestuft, weil die Ionisationsenergie dieses Zustandes verschwindet. Damit liegen diese Zustände direkt an der Mobility-Edge.

In Ref. [30] werden lokalisierte Wellenfunktionen mit exponentieller und algebraischer Lokalisierung in einem 1-dimensionalen System direkt beobachtet. Die Autoren beobachten dabei ein Bose-Einstein-Kondensat (BEC) aus Rubidium-Atomen in einem irregulären Laser-speckle-muster und messen die Ausdehnung der Rubidium-Atome über deren Fluoreszenz mit und ohne Laseraktivität. Obwohl dieses Potential nur schwach ist, reicht es aus, um das BEC auf einem gewissen Raumgebiet einzusperren. Die algebraische Lokalisierung tritt dort nur oberhalb der „Mobilitätskante“ auf. (Da Zustände in 1-dimensionalen, ungeordneten Systemen immer lokalisiert sind, gibt es keine ausgedehnten Wellenfunktionen und der Begriff Mobilitätskante ist hier etwas irreführend.) Jedoch stützt dieses Ergebnis die Argumentation und potenzförmige Lokalisierung spielt unterhalb der Mobilitätskante keine Rolle.

2.2.3. Übergang zwischen lokalisierten Zuständen

Mit der Frage des Übergangs zweier lokalisierter Wellenfunktionen ineinander haben sich Miller und Abrahams in [18] grundlegend beschäftigt. Der Übergang zweier Wellenfunktionen ineinander kann aufgrund des Energieunterschiedes nur durch Absorption bzw. Emission eines Phonons passieren. Dabei gehen sie von einer lokalisierten Wellenfunktion im schwach gestörten Gitter aus (siehe Kapitel 2.2.1 auf Seite 7):

$$\psi_i(r) = F(r)\phi(r) \quad . \quad (2.26)$$

Es ist $\phi(r)$ die Blochfunktion des Leitungsbandes des Festkörpers und $F(r)$ als

$$F(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi\alpha^3}} e^{-\frac{r}{\alpha}} \quad (2.27)$$

einhüllende wasserstoffartige Wellenfunktion. Auf eine Betrachtung des entarteten Falles mit anisotroper, effektiver Masse, wie es direkt in Ref. [18] getan wurde, wird an dieser Stelle

2.2. Theoretische Behandlung von Unordnung

verzichtet und aus Gründen der Übersicht eine einfachere Darstellung gewählt, die auch in Ref. [17], Kap. 1.4.2 verwendet wird.

Die Gesamtenergie zweier Wasserstoffwellenfunktionen setzt sich aus 3 Beiträgen zusammen:

$$E_{i,j} = -E_0 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \pm I_{ij} . \quad (2.28)$$

Der Term $-E_0$ ist der Beitrag des zugehörigen Bandes im Kristall, $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$ ist der Energiegewinn/-verlust durch die Coulombwechselwirkung mit $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ und I_{ij} ist ein Beitrag, der durch den Überlapp der Wellenfunktionen verursacht wird, die sog. Resonanzenergie. Diesen kann man wie folgt abschätzen:

$$I_{ij} = L - SJ = - \left\langle \psi_i \left| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right| \psi_j \right\rangle + \langle \psi_i | \psi_j \rangle \left\langle \psi_i \left| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_j} \right| \psi_i \right\rangle . \quad (2.29)$$

L steht dabei für die Coulombwechselwirkung des Potentials i mit dem der Wellenfunktion des Sites j , S für den Überlapp der Wellenfunktionen im Zustand i und j und J für die Wechselwirkung des i -ten Zustandes mit dem Coulombpotential, das von Zustand j ausgeht. r_i bezeichnet den Abstand des Ortsvektors vom i -ten Zenrum: $r_i = |\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|$ ist

$$\begin{aligned} L &= - \langle \psi_i | [e^2/(4\pi\epsilon_0 r_i)] \psi_j \rangle \\ J &= - \langle \psi_i | [e^2/(4\pi\epsilon_0 r_j)] \psi_i \rangle \\ S &= \langle \psi_i | \psi_j \rangle \end{aligned} \quad (2.30)$$

Setzt man hier wasserstoffartige Wellenfunktionen mit der Lokalisierungslänge α an, bekommt man das Ergebnis

$$I_{ij} = \frac{2}{3} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \alpha} \right) \left(\frac{r_{ij}}{\alpha} \right) \exp \left(-\frac{r_{ij}}{\alpha} \right) . \quad (2.31)$$

Dabei wurde die LCAO-Näherung verwendet (die Wasserstoffwellenfunktionen sind hier die Ansatzwellenfunktionen) und diese lässt sich rechtfertigen, weil die Resonanzenergie klein im Vergleich zur Energiedifferenz $\Delta E_{ij} = V(\mathbf{r}_j) - V(\mathbf{r}_i)$ der beiden Zustände i und j ist. Die aus den „Atomorbitalen“ resultierenden Wellenfunktionen Ψ_i bzw. Ψ_j müssen nun in die entsprechenden „Molekülorbitale“ (aufgrund der Kopplung) transformiert werden:

$$\begin{aligned} \Psi'_i &= \Psi_i + \frac{I_{ij}}{\Delta E_{ij}} \Psi_j \\ \Psi'_j &= \Psi_j - \frac{I_{ij}}{\Delta E_{ij}} \Psi_i \end{aligned} \quad (2.32)$$

Dieser Energieunterschied beim Wechsel des Zustands von Niveau i ins Niveau j muss ausgeglichen werden. Da Phononen im Material Energien im meV-Bereich besitzen und die Übergänge

2. Grundlagen zum Hopping

in diesem energetischen Bereich liegen, finden diese Prozesse unter Wechselwirkung mit einem Phonon statt. Die Übergangsrate zwischen zwei Zuständen unter Ein-Phononabsorption lässt sich schreiben als

$$\nu_{ij} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{V_0}{(2\pi)^3} \int |M_{\mathbf{q}}|^2 \delta(\hbar s q - \Delta E_{ij}) d^3 \mathbf{q} . \quad (2.33)$$

Hier ist V_0 das Kristallvolumen, über das gemittelt wird, s die Schallgeschwindigkeit, \mathbf{q} der Wellenzahlvektor der Phononen, $N_{\mathbf{q}}$ bezeichnet die Phononenzahl und $M_{\mathbf{q}}$ den Wechselwirkungshamiltonian der Wellenfunktion mit dem Phononfeld. Diese Beziehung wird in Abschnitt 2.2.5 auf Seite 19 genauer beschrieben. $M_{\mathbf{q}}$ berechnet sich zu

$$M_{\mathbf{q}} = iE_1 \left(\frac{\hbar q N_q}{2V_0 s d} \right)^{1/2} \int \Psi'_j e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \Psi'_i d^3 \mathbf{r} . \quad (2.34)$$

Die Konstante E_1 ist die sog. Deformationspotentialkonstante. Sie gibt an, welche Energie durch die Bewegung des Ladungsträgers von seinem Ausgangszustand i hin zum ionisierten Endzustand j durch Deformation im Festkörper entsteht bzw. aufgebracht werden muss. d ist die Kristalldichte. Weiteres Einsetzen der Wasserstoffwellenfunktionen, die Verwendung der Näherung, dass $qr_{ij} \gg q\alpha$ und Auswertung der auftretenden Integrale liefert (Details in [17], Kap. 4.2.1)

$$|M_{\mathbf{q}}|^2 = \frac{\hbar q E_1^2}{2dV_0 s} \left(\frac{I_{ij}}{\Delta E_{ij}} \right)^2 N_q^2 (1 - \cos \mathbf{q}\mathbf{r}_{ij}) \left[1 + \left(\frac{q\alpha}{2} \right)^2 \right]^{-4} . \quad (2.35)$$

Einsetzen von I_{ij} (Gl. (2.31)), Auswertung des Integrals in Gleichung (2.33) (Die Mittelung über alle \mathbf{q} lässt den Term $\cos \mathbf{q}\mathbf{r}_{ij}$ verschwinden) und die Verwendung der Planckverteilung für die Phononenzahl $N_{\mathbf{q}}$ (thermisches Gleichgewicht) führt zur bekannten Miller-Abrahams-Übergangsrate

$$\nu_{ij} = \nu_{ij}^0 \exp(-2r_{ij}/\alpha) N(\Delta E_{ij}) , \quad (2.36)$$

wobei die Abkürzungen

$$\nu_{ij}^0 = \frac{E_1^2 \Delta E_{ij}}{\pi d s^5 \hbar^4} \left(\frac{2e^2}{3\epsilon_0 \alpha} \right)^2 \frac{r_{ij}^2}{\alpha^2} \left[1 + \left(\frac{\Delta E_{ij} \alpha}{2\hbar s} \right)^2 \right]^{-4} \quad (2.37)$$

und

$$N(\Delta E_{ij}) = \left[\exp \left(\frac{\Delta E_{ij}}{k_B T} \right) - 1 \right]^{-1} \approx \exp \left(-\frac{\Delta E_{ij}}{k_B T} \right) \quad (2.38)$$

darstellen. Die Näherung in Gleichung (2.38) gilt dabei für tiefe Temperaturen, da dann $\exp \left(\frac{\Delta E_{ij}}{k_B T} \right)$ groß gegenüber 1 ist. Aus diesem Grund eignet sich die Simulation, die mit den

2.2. Theoretische Behandlung von Unordnung

Miller-Abrahams-Übergangswahrscheinlichkeiten durchgeführt wird, für Temperaturen im Bereich von $\Delta E < k_B T$. ν_{ij}^0 ist die *attempt-to-escape-frequency* oder *Debye-frequenz* und gibt an, wie oft die Wellenfunktion pro Zeiteinheit versucht, das Site i zu verlassen.

Prinzipiell ist diese Herleitung nur für leicht gestörte, kristalline Systeme gültig. Da aber nur der Ansatz über die wasserstoffartige Wellenfunktion damit begründet wird, ist dieses Modell für alle wasserstoffartig lokalisierten Zustände gültig, deren Überlapp klein ist. Auf ein gleiches Ergebnis für ν_{ij} mit einem intuitiven Ansatz für rein ungeordnete Systeme gelangt Ambegaokar 1971 [19], was diese Argumentation unterstreicht. Dabei wird sowohl die Abhängigkeit der Tunnelrate zwischen lokalisierten Zuständen

$$\nu_{ij} \sim \exp(-2r_{ij}/\alpha) \quad (2.39)$$

als auch die Aussage, dass die Übergangsrate $\Gamma_{ij}^0 = \Gamma_{ji}^0$ im thermischen Gleichgewicht zwischen zwei Niveaus unterschiedlicher Energie gleich sein muss, zugrunde gelegt. Setzt man für die Besetzung dieser Niveaus Fermiverteilungen an, so erhält man die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Hoppingwahrscheinlichkeit über

$$\nu_{ij} = \nu_{ji} \exp(-\Delta E_{ij}/(k_B T)) \underbrace{\frac{1 + \exp((E_i - E_F)/(k_B T))}{1 + \exp((E_j - E_F)/(k_B T))}}_{\approx 1}, \quad (2.40)$$

wobei E_F die Fermi-Energie kennzeichnet. In Kombination dieser Wahrscheinlichkeiten erhält man Gleichung (2.36).

Der letzte Bruch ist dann in etwa 1, wenn a) die Temperatur des Systems gering ist, b) die Energiedifferenz zwischen den beiden Niveaus klein (gegenüber $k_B T$) ist oder c) die Niveaus nahe an der Fermikante liegen. Man erkennt bereits in diesem Näherungsansatz, dass die Gleichung für große Energiedifferenzen ΔE_{ij} relativ schlecht gerechtfertigt ist.

Sobald die Energiedifferenz die Phononenergie übersteigt, kommen zusätzlich nur Mehrphonenübergänge für den Übergang infrage, sodass die Miller-Abrahams-Übergangsraten in der Form nicht mehr funktionieren. Für geringe Energiedifferenzen kann man sie vernachlässigen, da Mehrphotonprozesse deutlich unwahrscheinlicher als Einphotonprozesse sind, da sie Übergänge höherer Ordnung darstellen. In [31] werden Multiphotonprozesse auf Basis der Miller-Abrahams-Rate in der Form

$$\nu_{ij}^{\text{multi}} = \nu_{ij} \exp\left(-\gamma \frac{\Delta E}{\hbar\Omega}\right) \quad (2.41)$$

einbezogen. $\hbar\Omega$ ist die Phononenergie in eV und γ ist ein Skalierungsfaktor, der in der Nähe von 1 liegt. ΔE ist die vorzeichenlose Energiedifferenz zweier Zustände.

In [21], Kap. 10.2.2 wird folgender Term für die Debye-frequenz angegeben:

$$\nu_{ij}^0 = \frac{E_1^2 A_0^2 \Delta E_{ij}}{\pi \rho_0 s^5 \hbar^4}. \quad (2.42)$$

2. Grundlagen zum Hopping

A_0 ist hier der Überlapp der Wellenfunktionen, der alle sich in Gl. (2.37) unterscheidenden Terme erklärt – außer das Abstandsverhältnis $\frac{r^2}{\alpha^2}$ (das auch im Paper von Miller und Abrahams auftritt). Kritisch bleibt die Frage, ob man diesen Term berücksichtigen muss oder ob man aufgrund der Näherung $r \gg \alpha$, die auch in der Herleitung gemacht wurde (LCAO-Näherung), diese Abhängigkeit vernachlässigen kann, da dann die Exponentialfunktion die Potenz dominiert. In der Simulation kann man deshalb nur im Niedrigdichtefall bzw. bei tiefen Temperaturen arbeiten, um die Näherungen zu erfüllen. Man kann diesen Faktor $(\frac{r}{\alpha})^2$ dahingehend rechtfertigen, weil Miller und Abrahams Coulombwechselwirkung in Betracht gezogen haben und daher naheliegende Sites – im Gegensatz zur Tunnelrate – abstoßende Eigenschaften besitzen. Aufgrund der LCAO-Näherung ist dieser Bereich sowieso nur schwer zugänglich.

In Ref. [19] als auch in Ref. [32], S.25 wird dazu argumentiert, dass ν_0 nur schwach von r_{ij} und ΔE_{ij} abhängt und in der Hauptsache eine Funktion der Phononzustandsdichte, der Elektron-Phonon-Kopplungsstärke und anderen Materialeigenschaften ist.

2.2.4. Dynamische Anregungen in ungeordneten Materialien

Da die Elektron-Phonon-Wechselwirkung eine ausgezeichnete Rolle beim Hopping spielt, muss man auch Phononen (oder besser: dynamische Anregungen) in ungeordneten Systemen betrachten. Das klassische Phonon gibt es in der Form nicht in ungeordneten Systemen – jedoch im Kontinuumslimit, in dem das System als kontinuierlich betrachtet werden kann, da die Wellenlänge des Phonons viel größer als die inneratomaren Zustände ist. Darauf wird in [23], Kap. 11.2 vertieft eingegangen.

Für Phononenzustände mit Wellenlängen im Bereich der inneratomaren Abstände kann man in Analogie zu den Wellenfunktionen in ungeordneten Systemen argumentieren: Phononen besitzen die Gitterperiodizität bzw. die kurzreichweitige Periodizität der Nahordnung mit einer einhüllenden, langsam abfallenden Wellenfunktion, die das Analogon zur Wasserstoff-einhüllenden der Gitterwellenfunktion ist. Damit besitzen die Anregungen nur eine begrenzte Reichweite und das zugehörige Phononspektrum wird kontinuierlich.

An sich ist dieses Kapitel ein Forschungsgebiet der letzten Jahre. Beispielsweise hat sich Schirmer in [33, 34] mit dem Wärmetransport in glasartigen Materialien beschäftigt als auch Gurevich et al. in [35, 36]. Dabei wird die Beobachtung gemacht, dass das Phononspektrum in glasartigen Materialien komplett umverteilt wird und ein Verhalten zeigt, dass man *Boson-Peak* nennt⁵. Da wir es in dieser Arbeit aber nicht in erster Linie mit rein glasartigen, sondern im Grunde mit z.T. gestörten Kristallstrukturen zu tun haben, sollte dieser Effekt nicht zum Tragen kommen.

In Kapitel 4.3.2 auf Seite 49 werden bei einzelnen Proben Phononrepliken beobachtet. Diese sind nur sichtbar, wenn das Phononspektrum einen sehr schmalen Peak besitzt und damit eine gute Kristallstruktur vorliegt. Das ist ein Indiz dafür, dass die Näherungen sowohl im folgenden Kapitel als auch bei der Herleitung der Miller-Abrahams-Raten für unser Materialsystem sinnvoll sind, selbst wenn in der Mehrzahl der Proben keine Phononrepliken auftreten.

⁵Dabei stellt man fest, dass die Wärmekapazität glasartiger Materialien ein Plateau bei ca. 10K (bzw. ca. 1/10 der sog. Debye-Temperatur) besitzt und danach wieder ansteigt und in eine Sättigung übergeht. Das macht sich als Peak in der reduzierten spezifischen Wärme $C(T)/T^3$ bemerkbar und kann auf einen Peak in der reduzierten Zustandsdichte $g(\omega)/\omega^2$ zurückgeführt werden – der sog. Boson-Peak.

2.2.5. Elektron-Phonon-Wechselwirkung im Halbleiter

In Ref. [18] wird der Gleichung (2.33) ein Elektron-Phonon-Hamiltonian zugrunde gelegt, auf den nicht näher eingegangen wird. Diese Gleichung kann man mit Mitteln der 2. Quantisierung herleiten, wie es in [20], Kap. 4.3 bzw. in Ref. [32] getan wurde. Dabei geht man so vor, dass man die Bewegungsgleichung für den Dichteoperator aufstellt und die Übergänge von Zustand λ nach λ' daraus extrahiert. Dazu benötigt man den Hamiltonoperator für Elektron, Phonon und Elektron-Phonon-Wechselwirkung und einige Beziehungen zur Dichtematrix.

Ausgangspunkt für die Herleitung ist der Hamiltonoperator

$$H = H_e + H_{ph} + H_{e,ph} \quad , \quad (2.43)$$

wobei H_e der Einelektronenoperator ist, H_{ph} der Hamiltonoperator für das Phonon und $H_{e,ph}$ der Wechselwirkungshamiltonian zwischen Elektron und Phonon. Der Einelektronenoperator schreibt sich in zweiter Quantisierung

$$H_e = \sum_{\lambda} E_{\lambda} a_{\lambda}^{\dagger} a_{\lambda} \quad . \quad (2.44)$$

λ stellt hier die Quantenzahl für das Elektron dar (Spin, Band) und a_{λ}^{\dagger} bzw. a_{λ} fermionische Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren im Zustand λ . Es gelten die üblichen Antikommutatorrelationen $[a_{\lambda}, a_{\lambda'}]_{+} = [a_{\lambda}^{\dagger}, a_{\lambda'}^{\dagger}]_{+} = 0$ und $[a_{\lambda}^{\dagger}, a_{\lambda'}]_{+} = \delta_{\lambda\lambda'}$. Dabei sind die Basiswellenfunktionen die Einelektronenwellenfunktionen $|\lambda\rangle$. Der Phononhamiltonian ergibt sich zu

$$H_{ph} = \sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega_{\mathbf{q}} (b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} + 1/2) \quad , \quad (2.45)$$

was der Darstellung einer Wellenfunktion im harmonischen Potential entspricht. $b_{\mathbf{q}}^{\dagger}$ und $b_{\mathbf{q}}$ sind bosonische Erzeuger bzw. Vernichter eines Phonons mit dem Impuls \mathbf{q} . Der Elektron-Phonon-Wechselwirkungsterm beschreibt die Erzeugung eines Elektrons im Zustand λ' unter Vernichtung eines Elektrons im Zustand λ und eines Phonons mit Impuls \mathbf{q} (Phononabsorption) als auch den inversen, also komplex konjugierten, Prozess – natürlich unter Summation über alle möglichen Quantenzahlen λ, λ' und \mathbf{q} :

$$H_{e,ph} = \sum_{\lambda\lambda'\mathbf{q}} B_{\lambda\lambda'}^{\mathbf{q}} a_{\lambda}^{\dagger} a_{\lambda'} b_{\mathbf{q}} + B_{\lambda\lambda'}^{-\mathbf{q}} a_{\lambda'}^{\dagger} a_{\lambda} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} \quad . \quad (2.46)$$

$B_{\lambda\lambda'}^{\mathbf{q}}$ ist das Wechselwirkungsmatrixelement von Elektronen und Phononen

$$B_{\lambda\lambda'}^{\mathbf{q}} = \langle \lambda' | B_{\mathbf{q}}(x) | \lambda \rangle = \sum_{\kappa} B_{\mathbf{q}}(\kappa) \langle \lambda' | e^{i\kappa x} | \lambda \rangle \quad , \quad (2.47)$$

wobei im rechten Teil nach ebenen Wellen entwickelt wurde. Wir gehen von der Kontinuumsannahme (siehe Kapitel 2.2.4 auf der vorherigen Seite) aus, dass ebene Schallwellen vorliegen. Im Allgemeinen kann $B_{\mathbf{q}}(\kappa)$ eine komplizierte Funktion sein, die die Unordnung des Systems enthält – in unserem Fall kann man es als

2. Grundlagen zum Hopping

$$B_{\mathbf{q}}(\kappa) = B(\mathbf{q})\delta_{\kappa,\mathbf{q}} \text{ mit } B(\mathbf{q}) = B(q) = i\sqrt{\frac{E_1 |\mathbf{q}|}{sdV_0}} \quad (2.48)$$

darstellen, wobei s die Schallgeschwindigkeit ist, d die Dichte, E_1 die Deformationspotentialkonstante und V_0 das Quantisierungsvolumen ist. Die Hauptdiagonalelemente $B_{\lambda\lambda}^{\mathbf{q}}$ verschwinden, da ein Phonon zwingend den Zustand des Elektrons verändern muss. Setzt man Gl. (2.48) in Gl. (2.47) ein, steht Gleichung (2.34) da.

Damit sind alle Terme des Hamiltonoperators komplett. Nun soll der Übergang eines Elektrons von Zustand i in den Zustand j betrachtet werden – das Ergebnis kann man aus der Dichtematrix $\rho(t)$ extrahieren, deren Bewegungsgleichung im Heisenberg-Modell niedergeschrieben werden soll. Alle explizit zeitabhängigen Operatoren sind Heisenbergoperatoren, der Rest Schrödingeroperatoren, wobei die Beziehung

$$\hat{A}(t) = e^{-iHt}\hat{A}(0)e^{iHt} \quad (2.49)$$

gilt. Mit den Definitionen für die reduzierte Dichtematrix

$$f_{\lambda_1\lambda_2}(t) = \text{Sp} \left(\rho(t) a_{\lambda_1}^\dagger a_{\lambda_2} \right) \quad (2.50)$$

und der Heisenbergbewegungsgleichung für die komplette Dichtematrix

$$\frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = -i\hbar [H, \rho(t)] \quad , \quad (2.51)$$

als auch den aus der Statistik bekannten Beziehungen zum Thema Spurbildung und Erwartungswert eines Einteilchenoperators \hat{A} bzw. $\hat{A}(t)$

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Sp} \rho(t) \hat{A}(0) = \text{Sp} \rho(0) \hat{A}(t) \quad (2.52)$$

kann man nun die Bewegungsgleichung für die reduzierten Einteilchendichtematrix für das Elektron aufschreiben:

$$i\hbar \frac{\partial f_{\lambda\lambda'}}{\partial t} + (E_\lambda - E_{\lambda'}) f_{\lambda\lambda'} = \sum_{\lambda_1 \mathbf{q} j} \left\{ B_{\lambda'\lambda_1}^{\mathbf{q}} \langle a_\lambda^\dagger a_{\lambda_1} \beta_{\mathbf{q}}^{(j)} \rangle - B_{\lambda_1\lambda}^{\mathbf{q}} \langle a_{\lambda_1}^\dagger a_{\lambda'} \beta_{\mathbf{q}}^{(j)} \rangle \right\} \quad , \quad (2.53)$$

wobei $\beta_{\mathbf{q}}^{(1)} = b_{\mathbf{q}}$ und $\beta_{\mathbf{q}}^{(2)} = b_{-\mathbf{q}}^\dagger$. Nach einer Rechnung, die den Rahmen dieser Diplomarbeit sprengen würde und in Ref. [20, 32] näher ausgeführt ist, erhält man folgende Mastergleichung für den Übergang von Niveau λ nach λ' :

$$\frac{\partial f_\lambda}{\partial t} = - \sum_{\lambda'} \{ W_{\lambda\lambda'} f_\lambda (1 - f_{\lambda'}) - W_{\lambda'\lambda} f_{\lambda'} (1 - f_\lambda) \} \quad (2.54)$$

mit

$$W_{\lambda\lambda'} = \frac{\text{sgn}(E_\lambda - E_{\lambda'})}{1 - \exp\left\{-\frac{E_\lambda - E_{\lambda'}}{k_B T}\right\}} w_{\lambda\lambda'} \quad (2.55)$$

$$\text{wobei } w_{\lambda\lambda'} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_q |B_{\lambda\lambda'}|^2 \delta(|E_\lambda - E_{\lambda'}| - \hbar\omega_q) \quad . \quad (2.56)$$

$W_{\lambda\lambda'}$ stellt die Übergangsrate zwischen Niveau λ und λ' dar und enthält die Gleichgewichtsbesetzung der Niveaus. $w_{\lambda\lambda'}$ ist dabei die reine Übergangswahrscheinlichkeit für ein konkretes Teilchen, während f_λ , das dem Diagonalelement $f_{\lambda\lambda}$ entspricht, die Besetzung des Niveaus λ im thermodynamischen Gleichgewicht darstellt. Gleichung 2.56 ist identisch mit Gleichung (2.33), wenn man die Summe in ein Integral überführt und die daraus resultierende Normierung $\frac{V_0}{(2\pi)^3}$ berücksichtigt.

2.2.6. Vielteilcheneffekte

Vielteilcheneffekte beinhalten die Wechselwirkung von Elektronen auf den Sites. Damit werden die Elektronen durch das Pauliverbot in ihrer Mobilität behindert und die Spektren verschieben sich im Vergleich zum Niedrigdichtefall. Das führt sogar dazu, dass der s-shape (siehe Kapitel 4.5.3 auf Seite 55) fast verschwindet. Diese Effekte kann man nur mit extremem numerischen Aufwand behandeln, da man (a) alle Exzitonen gleichzeitig simulieren muss und damit die Parallelisierbarkeit verschwindet und (b) die Hoppingraten unter Einfluss der Elektron-Elektron-Wechselwirkung stark verändert werden, indem sich die Energien der Sites kontinuierlich verändern. Die Energie eines Sites hängt dann von der Elektronenkonfiguration des Gesamtproblems ab.

Um diesen Einfluss mit zu berücksichtigen, müsste man in Kapitel 2.2.5 auf Seite 19 Elektron-Elektron-Streuung berücksichtigen, die durch den Hamiltonoperator

$$H_{e,e} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda\lambda'} V(\lambda, \lambda') a_{\lambda'}^\dagger a_\lambda^\dagger a_\lambda a_{\lambda'} \quad (2.57)$$

gegeben ist [20, 32]. (Definitionen analog zu Kapitel 2.2.5 auf Seite 19). Diesen Hamiltonoperator fügt man in das Problem ein und erhält wesentlich mehr zusätzliche Terme, u.a. führt man Energienormierungen der einzelnen Zustände ein. An dieser Stelle kann man z.B. in [20, 22, 24] mehr über die Natur der Elektron-Elektron-Wechselwirkung erfahren. In grober Näherung kann man die Coulombwechselwirkung mit Abschirmung verwenden, um die Energiedifferenz beim Wechsel des lokalisierten Zustandes zu ermitteln und wiederum Miller-Abrahams mit diesem zusätzlichen Term ansetzen. Jedoch erfordert dieser Ansatz, um ihn ans Experiment anzupassen, mindestens einen zusätzlichen Parameter (die relative Besetzung des Gitters). Dieser Parameter lässt sich aus dem Experiment nur grob abschätzen, da man die Anzahldichte der lokalisierten Zustände ermitteln muss und die Quanteneffizienz in Erfahrung bringen muss.

Es wurden bereits in den 80er Jahren Computersimulationen zu ungeordneten Materialien mit Coulombwechselwirkung durchgeführt, jedoch beschränkte man sich darauf, die Zustandsdichte auszurechnen und erhielt das sog. Coulombgap, eine Lücke der Zustandsdichte an der

2. Grundlagen zum Hopping

Fermikante [37, 38, 39]. Dabei wurden keine kinetischen Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt, sondern es fand eine reine Summation der Eigenenergien unter Berücksichtigung der Coulombwechselwirkung statt. Die Gesamtenergie des Systems wurde unter dem Übergang eines Elektrons eines besetzten Zustands auf einen andere, unbesetzten neu berechnet und nach dem Metropolis-Algorithmus minimiert.

Es gibt auch neuere Arbeiten zu Hüpfprozessen mit Coulombwechselwirkung, jedoch wird z.B. in [40] nur eine konstante Übergangswahrscheinlichkeit für die Hüpfprozesse verwendet. In Ref. [41] wird festgestellt, dass für Germanium-Quantendots in einer Ge/Si Heterostruktur die Coulombwechselwirkung den Transport bei tiefen Temperaturen dominiert (die Arbeit von Tenelsen [42] stellt das Gleiche vom theoretischen Standpunkt her fest), jedoch ist das Gebiet grundlegend umstritten, wie man in [43] nachlesen kann, wo Einelektronenwechselwirkung als der dominante Prozess angesehen wird.

In dieser Arbeit reicht für den Niedrigdichtefall die Einelektronennäherung, wie man an den Ergebnissen in Kapitel 4.5 auf Seite 53 sehen kann, aus, um das System Ga(AsBi) zu beschreiben. Das gilt im Falle größerer Dichten nicht mehr.

3. Aufbau der Simulation

3.1. Simulationsansätze

Die Simulation des Hoppings soll sowohl Photolumineszenzspektren erzeugen als auch Aufschluss über die zeitliche Entwicklung der Photolumineszenz liefern. Zu diesem Zweck wird ein ungeordnetes Gitter mit Störstellen (Sites bzw. lokalisierten Zuständen, im Folgenden nur „Zustände“) im Energie-Orts-Raum generiert, auf dem Hoppingprozesse von Ladungsträgern mit periodischen Randbedingungen simuliert werden. Die Exzitonen zerfallen strahlend mit einer mittleren Lebensdauer τ_0 . Es gibt zwei grundlegende Herangehensweisen, um den Hoppingprozess zu simulieren, 1) das Ratengleichungsmodell, das in Abschnitt 3.1.1 vorgestellt wird und 2) die kinetische Monte-Carlo-Simulation, die in Abschnitt 3.1.2 erläutert wird.

3.1.1. Ratengleichungsmodell

Die Idee hinter dem Ratengleichungsmodell (Abb. 3.1, links) ist die Lösung der Ratengleichungen für alle Zustände (in der Abbildung als schwarze Striche gekennzeichnet). Die Darstellung veranschaulicht die Übergänge, die alle „gleichzeitig“ gelöst werden, d.h. es werden alle Übergangs- und Zerfallsraten ausgerechnet und das sich ergebende Differentialgleichungssystem gelöst. Dabei werden die Miller-Abrahams-Übergangswahrscheinlichkeiten (Gleichung (2.36)) zugrunde gelegt und die Übergänge von Zustand zu Zustand (bzw. der strahlende Zerfall) durch Mastergleichungen beschrieben [44].

Die zeitliche Änderung der Besetzungsdichte n_i auf einem Zustand i wird dabei durch die Summe der Zuflussraten $\nu_{j \rightarrow i}$ von anderen Zuständen, die Summe der Abflussraten $\nu_{i \rightarrow j}$ auf andere Zustände und von der Rekombinationsrate bestimmt [44], also

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_j \nu_{j \rightarrow i} n_j - \sum_j \nu_{i \rightarrow j} n_i - \frac{n_i}{\tau} . \quad (3.1)$$

Anschließend wird dieses Differentialgleichungssystem numerisch gelöst (i.d.R. werden einige 10000 Zustände verwendet) und die Rekombinationsrate zu einer bestimmten Zeit und bei einer bestimmten Energie ausgegeben. Das Produkt von Rekombinationsrate und Zeitintervall ist ein Maß für die Intensität der Photolumineszenz zu einer bestimmten Zeit und bei einer bestimmten Energie und trägt an dieser Stelle zum zeitabhängigen Lumineszenzspektrum bei.

Der Vorteil dieser Methode im Vergleich zur kinetischen Monte-Carlo-Simulation ist die Rauschfreiheit des simulierten Signals. Der Nachteil ist jedoch, dass auch *alle* Raten ausgerechnet werden müssen, was die Größe des Gitters stark beschränkt und dass dieses Differentialgleichungssystem nicht nur einmal gelöst werden muss, sondern über viele Gitterrealisierungen gemittelt werden muss, da sonst das Spektrum unphysikalische Kanten enthält. Des Weiteren ist die Parallelisierung aufwändiger als bei der kinetischen Monte-Carlo-Simulation. Aufgrund dessen wird dieser Simulationsansatz in der vorliegenden Arbeit nicht weiter verfolgt.

3. Aufbau der Simulation

3.1.2. Kinetische Monte-Carlo-Simulation

Die Grundidee der kinetischen Monte-Carlo-Simulation (KMC) ist die Betrachtung des Prozesses aus Sicht eines einzelnen Exzitons, nicht aus der Sicht des Gitters, wie im vorigen Abschnitt beschrieben (Abb. 3.1, rechts). In dieser Abbildung ist das Exziton auf dem Zustand i eingezeichnet, die dominanten Übergänge zu den nächsten möglichen Nachbarn und der mögliche, strahlende Zerfall.

Dabei ist der Simulationsablauf der Folgende [45]:

Die Zustände werden zufällig im Ortsraum gleich- und Energieraum nach einer gegebenen Verteilungsfunktion $g(E)$ verteilt. Ein Exziton wird auf einem Zustand i positioniert, das zufällig ausgewählt wird. Anschließend werden die Hüpfraten (siehe Gleichung (2.36)) zu den N nächsten Nachbarn ausgerechnet, kumuliert und normiert. Für gewöhnlich wurde $N = 32$ gesetzt. Schließlich wird die Zerfallsrate ausgerechnet und die Hüpfraten entsprechend renormiert, sodass die Summe aller zugehörigen Wahrscheinlichkeiten wieder 1 ergibt. Eine Zufallszahl im Intervall $[0,1]$ entscheidet nun über den ausgeführten Prozess. Die Prozessdauer wird anhand der Rate des Prozesses exponentialverteilt ausgewürfelt. Dazu wird eine Zufallszahl ξ_1 im Intervall $[0,1]$ ausgerechnet und nach dem Gesetz über die Transformation von Zufallszahlen transformiert:

$$t_i = -\nu_i^{-1} \ln \xi_1 \quad (3.2)$$

Nach einer vorher definierten, mittleren Lebensdauer zerfällt das Exziton und trägt zur Zeit t mit der Energie $E_{\text{Gap}} + \varepsilon_i$ zum (zeitabhängigen) Spektrum bei. E_{Gap} ist dabei die Bandkantenenergie des Materials und ε_i die Energie des Zustands i , die negativ definiert ist. Anschließend wird ein neues Gitter erzeugt und ein neues Exziton hüpfet. Für den Fall, dass Hopping stattfindet, wird das Exziton je nach obiger Zufallszahl auf das Zustand j gesetzt und anschließend findet ein neuer Hoppingvorgang statt. Des weiteren ist nichtstrahlender Zerfall als Option eingebaut worden, um die Abschwächung der PL-Intensität (*PL-quenching*) mit steigender Temperatur zu modellieren [46]. Dabei wird eine nichtstrahlende Zerfallswahrscheinlichkeit p

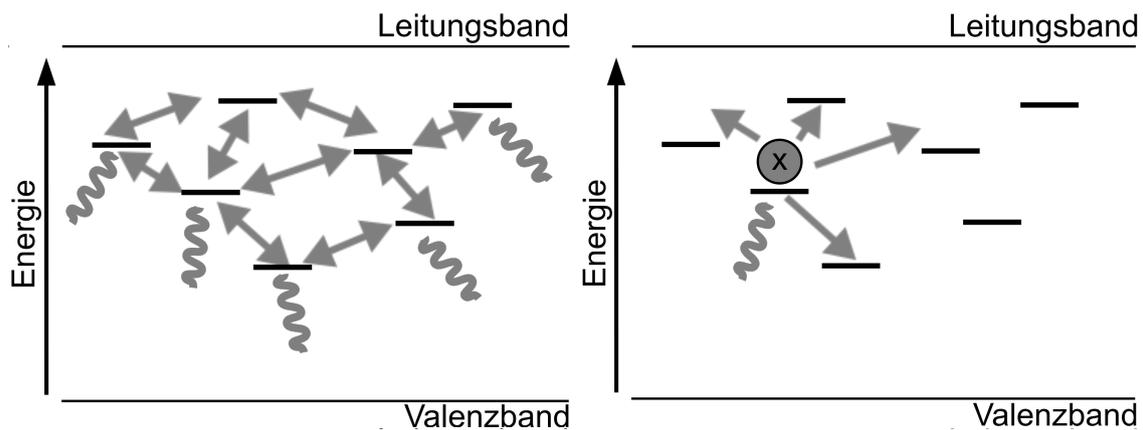


Abb. 3.1.: Veranschaulichung der Simulationsansätze: Das Ratengleichungsmodell (links) und die kinetische Monte-Carlo-Simulation (rechts) – die beteiligten Prozesse sind schematisch dargestellt: die Pfeile veranschaulichen die möglichen Übergänge (nicht alle eingezeichnet), und die geschwungenen Linien die strahlende Rekombination.

angenommen und eine Zufallszahl entscheidet, ob das Exziton strahlend oder nichtstrahlend zerfällt. Die nichtstrahlende Zerfallsrate wird an dieser Stelle als

$$\nu_{nr} = \nu_0 \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (3.3)$$

angenommen. Die KMC eignet sich hervorragend für die parallele Umsetzung, da in Niedrigdichtenäherung das Hopping eines einzelnen Exzitons unabhängig von einem anderen Exziton ist. Die Simulation wurde mit openMP und openMPI nach dem Master-Worker-Schema in [47] parallelisiert implementiert.

3.1.3. Simulationsparameter

Die Zahl der Exzitonen

Als Ergebnis der Simulation (Spektren, Zerfälle) möchte man in der Regel möglichst glatte Resultate mit wenig Rauschen bekommen. Je nach Simulationszweck muss diese Zahl individuell eingestellt werden. Für zeitunabhängige oder energieunabhängige Rechnungen verwendet man ca. 500.000 bis 1.000.000 Exzitonen (je nach gewünschter Auflösung), für die meisten energie- und zeitabhängigen Rechnungen im Bereich von 3.000.000 bis 10.000.000, um einen ausreichend glatten Verlauf der Transienten¹ zu erhalten, und für Publikationszwecke sogar noch mehr.

Die Zahl der Zustände und die Zahl der Nachbarzustände

Soweit nicht anders angegeben, wurden die Simulationen mit 40.000 Sites mit Nachbarwechselwirkung mit den $N = 32$ nächsten Sites in einer 2-dimensionalen Struktur durchgeführt. Ein Exziton kann sich – vor allem bei hohen Temperaturen – vor dem Zerfall über große Bereiche eines Festkörpers hinweg bewegen. Da diese nicht identisch sind, ist es nicht ausreichend, mit wenigen Sites und periodischen Randbedingungen zu arbeiten, sondern man muss eine Struktur ausreichender Größe schaffen, um Randeffekte ausschließen zu können.

Die Zahl der wechselwirkenden, nächsten Nachbarn kann auf 32 begrenzt werden, weil die Übergangsraten exponentiell vom Abstand abhängen. Dadurch ist die Wechselwirkung mit den umliegenden nächsten Nachbarn dominant. In zweidimensionalen, ungeordneten Strukturen hat man i.d.R. weniger als zehn nächste Nachbarn, weshalb man mit 32 Nachbarn auf Nummer sicher geht. Die Ergebnisse wurden mit den 64 nächsten Nachbarsites abgeglichen und keine Unterschiede in den Simulationsergebnissen festgestellt.

Die Modellparameter ν_0 , τ_0 und $N_0\alpha_0^n$

Die Modellparameter ν_0 , τ_0 und $N_0\alpha_0^n$ beeinflussen den Hoppingprozess direkt. Die Debye-Frequenz beeinflusst, wie schnell das Exziton hüpfet und liegt in Festkörpern in der Regel

¹In dieser Arbeit sind Transienten Zerfallsreihen in einem bestimmten Energieintervall.

3. Aufbau der Simulation

zwischen 10^{12} bis 10^{14} Hz und die Rekombinationszeit τ_0 beträgt für Exzitonen einige Nanosekunden. Das Produkt $\nu_0\tau_0$ bestimmt die Eigenschaften der zeitunabhängigen Photolumineszenz [48] und ist ein Maß für die Anzahl der Hops vor der Rekombination. Es kann a priori beliebig gewählt werden, wobei die physikalischen Grenzen für jeden einzelnen Parameter ν_0 und τ_0 eingehalten werden müssen.

$N_0\alpha_0^n$ legt die Dichte der Zustände fest. Je größer der Parameter $N_0\alpha_0^n$ ist, d.h. je dichter die Zustände im Ortsraum liegen, desto stärker ist das Hopping in Ortsrichtung. Dieser Parameter darf aber 1 nicht überschreiten, weil dann die Wellenfunktionen der Zustände zu stark überlappen und das Exziton nicht mehr auf einem Zustand lokalisiert ist, sondern sich über mehrere Zustände erstreckt. Damit ist eine Grenze des Modells erreicht.

Im Allgemeinen ist die Zerfallszeit eine energieabhängige Größe, wird aber im Rahmen dieser Arbeit als konstant angenommen. Der Einfluss einer energieabhängigen Zerfallszeit kann jedoch als klein angenommen werden. In gleicher Weise ist die Lokalisierungslänge eine Funktion der Energie, wird hier aber ebenfalls konstant angenommen.

Temperatur

Die Temperatur spielt eine zentrale Rolle beim Übergang der ungeordneten Zustände, wie es in Gleichung (2.36) ersichtlich ist. Im wesentlichen spielt der Parameter $\varepsilon_0/k_B T$ die entscheidende Rolle, wobei ε_0 der Mittelwert der Energieverteilung ist. Für höhere Temperaturen kann man sich das System so vorstellen, als würden die Zustände im Energieraum komprimiert.

Berücksichtigung von Multiphononprozessen

Sollte die charakteristische Energieskala ε_0 größer sein als die Phononenergie des betrachteten Materials, so kann ein Hüpfprozess um ε_0 nicht mit einem Phonon realisiert werden, sondern man benötigt mehrere. Dabei wird die Übergangsrate in Gleichung (2.36) mit

$$\nu_{ij}^{\text{multi}} = \nu_{ij} \exp\left(-\gamma \frac{\Delta E}{\hbar\Omega}\right) \quad (3.4)$$

multipliziert. Die Phononenergie ist $\hbar\Omega$ und γ ist ein Skalierungsfaktor, der in der Nähe von 1 liegt [31]. ΔE ist die vorzeichenlose Energiedifferenz zweier Zustände. Für GaAs z.B. beträgt die Energie akustischer Phononen 36 meV [49].

Diese Formel ist eine phänomenologische Erweiterung des Modells, d.h. Multiphononprozesse sind vom theoretischen Standpunkt aus gesehen in zweiter Quantisierung zu behandeln. Bspw. unterscheiden sich Zwei- und Dreiphononprozesse sehr stark in der Wahrscheinlichkeit, sodass es auf Grundlage der reinen Theorie nicht ohne Weiteres möglich ist, einen geschlossenen analytischen Ausdruck wie Gleichung (3.4) für Vielphononprozesse anzugeben. Jedoch funktioniert die Näherung in der Simulation sehr gut und wurde bereits in Ref. [31] verwendet.

Anteil nichtstrahlender Rekombinationszentren

Der Anteil nichtstrahlender Rekombinationszentren bestimmt, wie stark die Photolumineszenz mit steigender Temperatur gequenchet, d.h. unterdrückt wird. Nichtstrahlende Rekombination ist eine Art der Rekombination, die über energetisch tief liegende Störstellen erfolgt und

dadurch nicht zur Photolumineszenz, sondern zur Erwärmung des Materials beiträgt. Dieser Vorgang ist auch in Abb. 3.2, (7) abgebildet.

Verteilungsfunktion für Zustände

Die Lokalisierungsenergie der Exzitonen wird durch die Verteilungsfunktion der Zustandsdichte und die charakteristische Energieskala ε_0 (= Mittelwert der Verteilungsfunktion) bestimmt. Es wurden Gauß- und Exponentialverteilungen verwendet, weil sie auch im Experiment zu beobachten sind.

Das Zweiskalenmodell

Das Zweiskalenmodell ist eine Erweiterung des oben beschriebenen Algorithmus [50, 51]. Dieses Modell wird der *Legierungsunordnung*, d.h. großflächigen Schwankungen der Konzentration eines Legierungsmaterials (z.B. Bi in Ga(AsBi)) gerecht. D.h. zuerst findet ein Hoppingvorgang in den großräumigen Strukturen statt und anschließend in den Cluster-Sites. Die Cluster-Zustände entstehen durch kleine Bi-Cluster, die in etwa 2-5 Atome groß sind. Das Modell stellt in Abb. 3.2 schematisch dar, welche Vorgänge mit einem Exziton passieren können:

Nach der Anregung (Abb. 3.2, (1)) findet ein Hoppingvorgang auf der Skala der Legierungsunordnung (auch *Alloy-Skala* genannt) statt (2), der mit dem Index 1 gekennzeichnet ist, d.h. die Parameter für diese Skala lauten ν_1 für die Debye-Frequenz, τ_1 für die mittlere Lebensdauer dieser Zustände für die Relaxation auf die Cluster-Zustände sowie $N_1\alpha_1^n$, welches proportional zum mit Sites bedeckten Anteil der n -dimensionalen Struktur ist. Aufgrund der Unregelmäßigkeit der Dichtefluktuationen in der Alloy-Skala erhält man eine Verteilung der zugehörigen energetischen Zustände, die mit dem Mittelwert ε_1 gekennzeichnet ist. Da eine Größenverteilung meist ein komplexer, stochastischer Prozess mit sehr vielen Einflüssen ist, nimmt man dafür meist gaußverteilte Zustände an. Ist das Exziton auf einen Cluster relaxiert, schließt sich das Hopping auf den Cluster-Sites an (3) und danach findet erst die Rekombination statt (4). Für die Cluster-Zustände werden die Hopping-Parameter analog mit ν_2 , τ_2 und $N_2\alpha_2^2$ gekennzeichnet und die energetische Verteilung mit ε_2 charakterisiert.

Dieses Zweiskalenmodell wurde motiviert durch das Materialsystem Ga(AsBi), in dem die Wismutatome zur Clusterbildung neigen [50, 51]. Ein weiteres Zweiskalenmodell wurde auch in [52] verwendet, wobei mit diesem Ansatz der Verteilung der Quantenfilmbreite in Ga(NAsP)/GaP-Strukturen Rechnung getragen wurde. Es handelt sich um ein anderes Zweiskalenmodell als hier, da z.B. in diesen Proben die Legierungsunordnung von Stickstoff ausgeschlossen ist. Nitride neigen nicht zu Legierungsunordnung und können an sich erfolgreich in einem Einskalenmodell beschrieben werden [53, 7].

Direkte Rekombination von der Alloy-Skala und Backhopping

Schließlich sind noch zwei weitere Prozesse denkbar, die in Verbindung mit den beiden Skalen auftreten können: a) die direkte Rekombination der Exzitonen (Abb. 3.2, (5)) und b) das sog. *backhopping* (Abb. 3.2, (6)), also das Zurückhüpfen der Exzitonen von der Cluster-Skala auf die Alloy-Skala. Die direkte Rekombination von der ersten Skala stellt – neben der Relaxation

3. Aufbau der Simulation

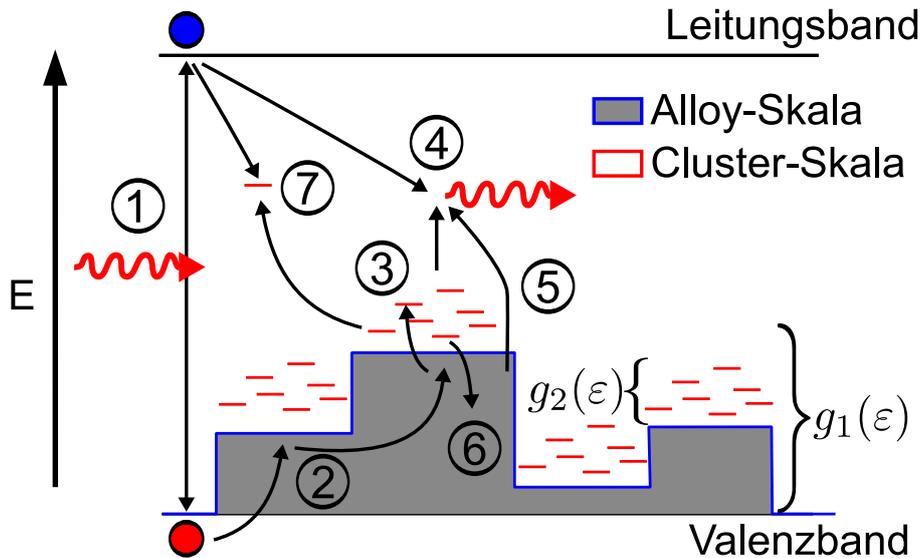


Abb. 3.2.: Das Zweiskalenmodell: Dargestellt ist die Alloy-Skala (*Alloy-Disorder*, blau mit grauem Hintergrund), die eine Abstraktion der Cluster ist und die Cluster-Skala mit der *Substitutional Disorder* – (1) Anregung eines Exzitons, (2) Relaxation und Hopping auf die Alloy-Skala, (3) Relaxation und Hopping auf die Cluster-Skala, (4) Exzitonische Rekombination, (5) direkte Rekombination von der ersten Skala, (6) Backhopping von der zweiten auf die erste Skala, (7) Rekombination über tiefe Störstellen.

auf die Cluster-Sites – einen weiteren Zerfallskanal dar, der in gleicher Weise wie der strahlende Zerfall implementiert ist. Dazu wird eine Zerfallszeit τ_{rec} eingeführt, die eine strahlende Rekombinationsrate von der Alloy-Skala induziert.

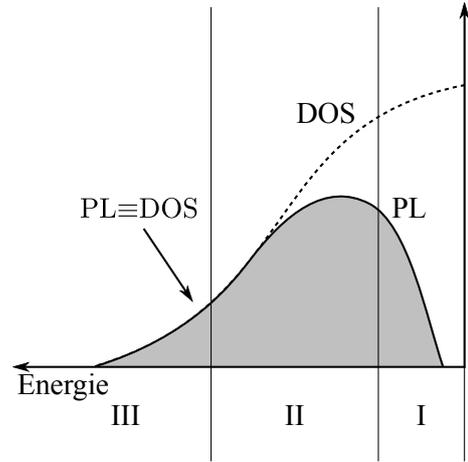
Das Backhopping wurde parameterfrei auf folgende Art und Weise in der Simulation implementiert: Das Exziton kann bei der Rekombination entweder strahlend zerfallen oder hüpfen. Im Programm wird dieser Prozess unabhängig voneinander ausgewählt, d.h. zuerst wird abgefragt, ob das Exziton zerstrahlt und anschließend, ob es hüpfen. Die Summe der Wahrscheinlichkeiten für alle Hüpfprozesse und der Rekombination ist auf eins normiert, sodass die Wahrscheinlichkeit für reines Hopping auf die N Nachbarsites kleiner als eins ist. Damit besteht noch ein Freiraum, in dem nicht definiert ist, was das Exziton tun soll. An dieser Stelle kann es entweder nichtstrahlend zerfallen, falls dieser Effekt in der Simulation berücksichtigt wird, oder zurückhüpfen. Falls keiner von beiden Effekten berücksichtigt wurde, wird die Energieverteilung neu ausgewürfelt und das Exziton fängt von neuem an zu hüpfen. Die auftretenden Effekte werden in Kapitel 3.2.4 auf Seite 42 detaillierter beschrieben.

3.2. Einfluss der Modellparameter auf die simulierten PL-Spektren

Im Folgenden soll der Einfluss der Simulationsparameter auf das zeitintegrierte Simulationsergebnis in zwei Dimensionen untersucht werden. In der Hauptsache werden Gauß- und Expo-

3.2. Einfluss der Modellparameter auf die simulierten PL-Spektren

Abb. 3.3.: Die PL und die Zustandsdichte – (I) Im höherenergetischen Teil dominiert das Abwärtshüpfen in Richtung (II) – der Energiebereich, in dem die meisten Ladungsträger aus (I) rekombinieren. In (III) findet kaum Hopping mehr statt, da die Nachbarsites in der Regel energetisch höher liegen.



ponentialfunktion verwendet. Zuerst wird die gaußsche und die exponentielle Skala separat auf ihre Eigenschaften bezüglich der dimensionslosen Parameter $\nu_0\tau_0$, $N_0\alpha^2$ und $\varepsilon_0/k_B T$ untersucht. Bei tiefen Temperaturen und für eine exponentielle Zustandsdichte gibt es analytische Abschätzungen für die Abhängigkeit des Maximums über den Parametern $\nu_0\tau_0$ und $N_0\alpha^2$, jedoch nicht bei höheren Temperaturen [45, 48, 54]:

$$E_{\max} \approx -E_0 \ln \left(\frac{\pi N_0 \alpha^2}{4} \ln^2(\nu_0 \tau_0) + X \right) \quad (3.5)$$

X ist eine numerische Konstante, die in [54] mit 0,567 angegeben ist. Beim Hoppingprozess spielen die dimensionslosen Parameter $\nu_0\tau_0$, $N_0\alpha^2$ und $\frac{k_B T}{\varepsilon_0}$ eine Rolle. Das zugehörige Photolumineszenzspektrum wird in Abhängigkeit von diesen Parametern dargestellt. Da die Photolumineszenz vor allem bei tiefen Temperaturen gut beobachtet werden kann, werden wir den Parametereinfluss auch bei diesen Temperaturen untersuchen. Da die analytische Theorie in der Regel nur Abwärtshüpfen annimmt, gilt die Analytik auch nur für tiefe Temperaturen, wie leicht aus Gleichung (2.36) einzusehen ist.

In den Bereichen (III) und (II) auf der niederenergetischen Flanke bildet das PL-Spektrum die Zustandsdichte nach, was in Abb. 3.3 dargestellt ist. Das liegt daran, dass die Zustände in diesem Bereich (III) (siehe Abbildung) sehr weit auseinanderliegen und die nächsten Nachbarn im Ortsraum energetisch höher liegen, sodass der Zerfallskanal das Hopping dominiert. Damit hat das Hopping keinen maßgeblichen Einfluss mehr auf das PL-Spektrum. Das kann man sich z.B. im Experiment zunutze machen, um zu entscheiden, ob dem PL-Spektrum eine exponentielle oder eine gaußsche Zustandsdichte zugrunde liegt. Dieser Fakt spielt bei der Parameteranpassung ans Experiment eine sehr große Rolle.

Es stellt sich die grundlegende Frage, wie die Ergebnisse der Einskalenrechnung die Resultate der Zweiskalenrechnung beeinflussen. Das Simulationsergebnis ist eine Verteilungsfunktion in Energie und Zeit. Zerfallsenergie und -zeit werden für jedes Exziton auf der ersten und der zweiten Skala unabhängig voneinander ermittelt² und schließlich summiert. Die Verteilung der Summe zweier unabhängiger Zufallsvariablen ist die Faltung der beiden Einzelverteilungen.

²Ausnahme: Backhopping koppelt die beiden Skalen aneinander – da dieser Effekt jedoch vernachlässigbar ist, spielt das hier keine Rolle. Strahlende Rekombination auf der ersten Skala superponiert lediglich Simulationsergebnisse der ersten Skala unter die Zwei-Skalen-Ergebnisse.

3. Aufbau der Simulation

Damit ist das resultierende (zeitabhängige) Spektrum der Zwei-Skalen-Rechnung die Faltung der (zeitabhängigen) Spektren der Einskalenrechnung. Das kann man sich zur Parameterabschätzung zu Nutze machen, z.B. kann man den Verlauf des PL-Maximums über der Temperatur durch den Verlauf der beiden PL-Maxima der Ein-Skalen-Rechnung abschätzen. Gleiches gilt für die Halbwertsbreite der PL.

Das Maximum des Faltungsergebnisses bei zwei symmetrischen Funktionen ist die Summe der Maxima der zu faltenden Funktionen. Bei asymmetrischen Funktionen – wie bei den PL-Spektren – kann man das als grobe Abschätzung verwenden. Aus diesem Grund werden die exponentielle Skala und die gaußsche Skala zuerst unabhängig voneinander betrachtet.

Schließlich wird das zeitliche Verhalten des Systems untersucht. In [53] wird festgestellt, dass das zeitliche Verhalten der Gesamtintensität über der Zeit nicht von der Wahl der Zustandsdichte abhängt, weshalb wir auf die nach Skala getrennte Betrachtung der zeitaufgelösten Photolumineszenz verzichten. Jedoch hängt das transiente Verhalten einzelner spektraler Bereiche von der Zustandsdichte ab [48]. Dieser Fakt wird beim Angleichen der Simulationsparameter an das Experiment näher beleuchtet. Auch für die Dynamik gilt diese Faltungshypothese, sodass die resultierende Zerfallszeitreihe eine Faltung der Einskalenzerfälle ist.

3.2.1. Exponentielle Skala

Die Zustandsdichte der exponentiellen Skala lautet

$$g(\varepsilon) = \frac{N}{\varepsilon_0} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right) . \quad (3.6)$$

Der Parameter $\nu_0\tau_0$

Das Produkt $\nu_0\tau_0$ ist ein Maß für die Anzahl der Sprünge der Exzitonen vor der Rekombination. In Abb. 3.4 sind resultierende PL-Spektren (rechts) und der zugehörige Verlauf der Kenngrößen der Spektren über dem Parameter $\nu_0\tau_0$ bei unterschiedlichen $N_0\alpha^2$ (Mitte) dargestellt. In der Abbildung wird quantifiziert, was qualitativ klar ist: je mehr Sprünge das Exziton bei tiefen Temperaturen macht, desto tiefere Energien kann es erreichen. Das gilt für alle $N_0\alpha^2$. Die analytische Theorie in Ref. [45] wurde in Abb. 3.4 (links) eingearbeitet und dabei der Wert für $X = 0,567$ aus der Originalquelle verwendet [54].

Für die Breite der Spektren gibt es jedoch keinen analytisch geschlossenen Ausdruck. Diese variiert bei wachsendem $\nu_0\tau_0$ im Rahmen der Energieauflösung und bei großen $N_0\alpha^2$ nicht und hat einen konstanten Wert von ca. $(2,6 \pm 0,1) \varepsilon_0$. Bei kleineren $N_0\alpha^2$ liegen die Spektren jedoch nah an der Bandkante und werden deshalb z.T. abgeschnitten. Dieser Einfluss macht sich vor allem bei $N_0\alpha^2 = 0,01$ bemerkbar. Nichtsdestoweniger ist der Verlauf der Spektren über dem Parameter $\nu_0\tau_0$ abhängig von $N_0\alpha^2$: Bei $N_0\alpha^2 = 0,05$ bildet sich ein Maximum der Halbwertsbreite bei $\nu_0\tau_0 = 10^4$ heraus.

Bei tiefen Temperaturen skalieren alle Größen mit der charakteristischen Energieskala ε_0 . Deshalb ist es nicht notwendig, dafür separate Untersuchungen anzustellen. Bei höheren Temperaturen ist das nicht mehr der Fall – das Temperaturverhalten wird jedoch an anderer Stelle (Abschnitt 3.2.1) besprochen.

3.2. Einfluss der Modellparameter auf die simulierten PL-Spektren

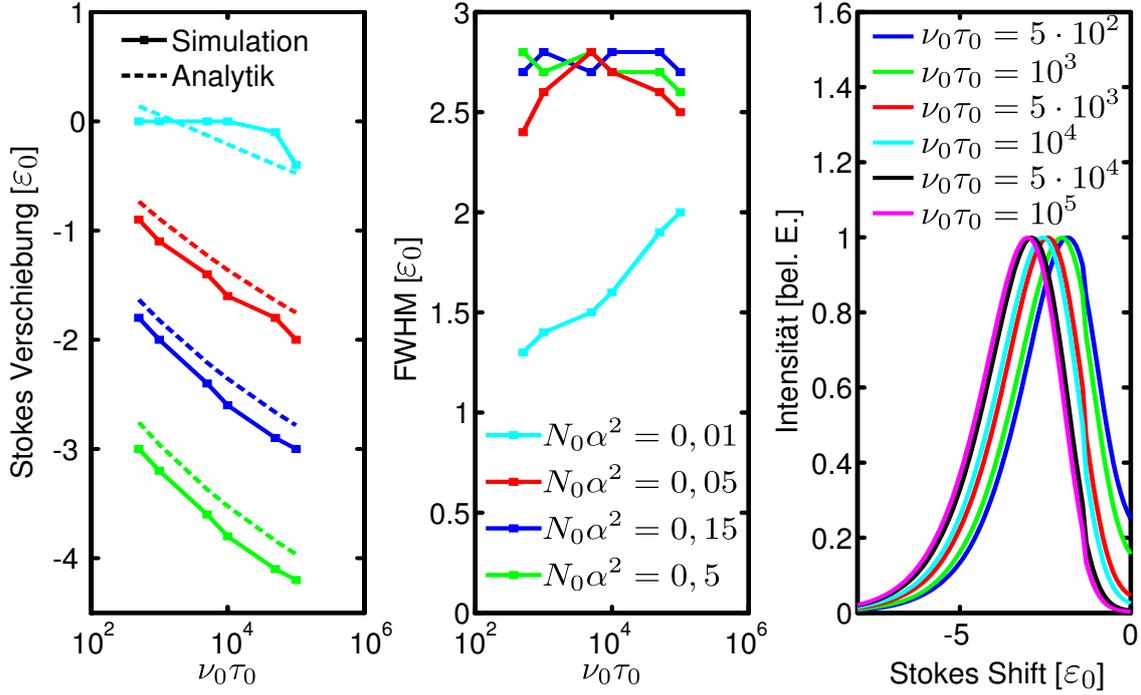


Abb. 3.4.: Links: Die Abhängigkeit des Stokes-Shifts und der Breite über $\nu_0 \tau_0$ – man erkennt die qualitative gute Übereinstimmung mit der analytischen Theorie und der Simulation. Für steigende $\nu_0 \tau_0$ verschieben die Spektren immer weiter weg von der Bandkante.

Mitte: Die Breite der Spektren hängt bei hohen $N_0 \alpha^2$ (im Rahmen der Energieauflösung) nicht von $\nu_0 \tau_0$ ab. Bei kleinen $N_0 \alpha^2$ weicht das Verhalten stark davon ab, wobei man an dieser Stelle das Abschneiden des Spektrums an der Bandkante berücksichtigen muss. (siehe Text)

Rechts: Die Photolumineszenzspektren der exponentiellen Skala bei variablem $\nu_0 \tau_0$ und $N_0 \alpha^2 = 0,15$, $T = 10$ K und $\varepsilon_0 = 10$ meV. Je größer das Produkt $\nu_0 \tau_0$ wird, desto tiefer springen die Exzitonen auf der Energieskala.

Der Parameter $N_0 \alpha^2$

$N_0 \alpha^2$ gibt an, wie dicht die lokalisierten Zustände beieinander liegen. Je dichter sie sind, desto stärker ist das Hopping im Raumbereich und desto tiefere Energien können mit zunehmender Dichte der Zustände erreicht werden. Das sieht man in Abb. 3.5 (links) am Stokes-Shift, der in Abhängigkeit von $N_0 \alpha^2$ dargestellt ist. Dieses Verhalten ist für alle $\nu_0 \tau_0$ das Gleiche.

Die Halbwertsbreite der PL-Spektren und der Stokes-Shift sind in der Mitte von Abb. 3.5 dargestellt. Wiederum fällt auf, dass die Halbwertsbreite der PL für größere $N_0 \alpha^2$ gegen den konstanten Wert $(2,6 \pm 0,1) \varepsilon_0$ geht. Der Parameter $N_0 \alpha^2$ ist wichtig, um die Beweglichkeit der Ladungsträger auf dem Gitter zu beeinflussen.

3. Aufbau der Simulation

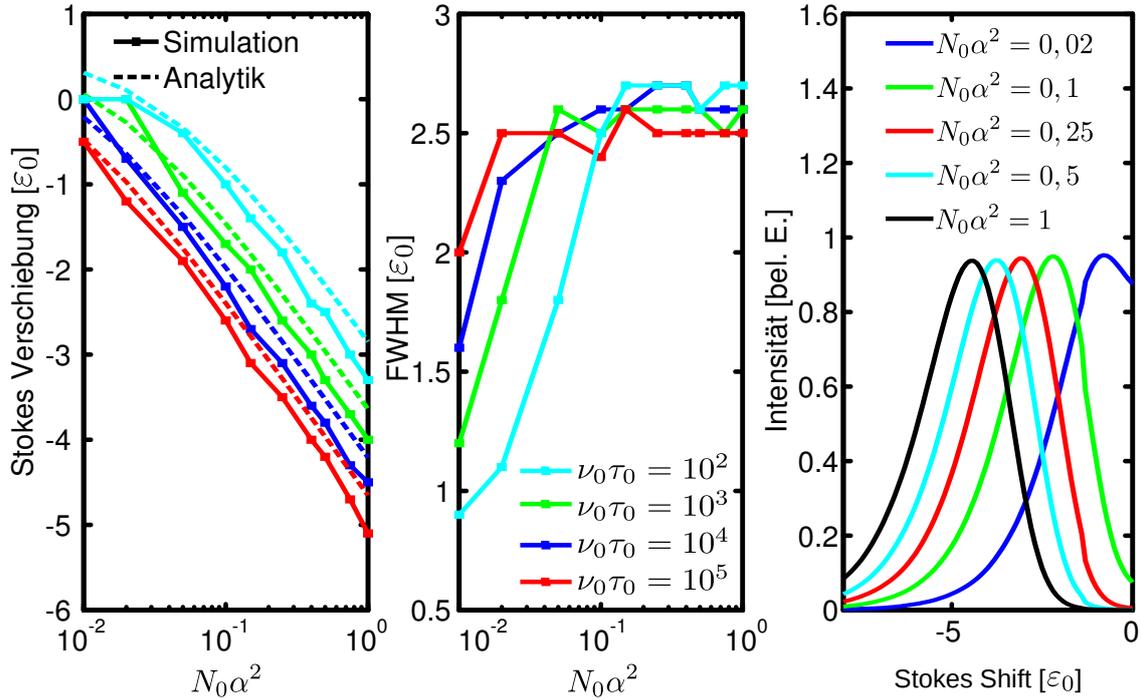


Abb. 3.5.: Links: Die Abhängigkeit des Stokes-Shifts und der Breite über $N_0 \alpha^2$ – man erkennt, dass der Stokes-Shift für wachsende $\nu_0 \tau_0$ immer größer wird. Die Übereinstimmung der analytischen Theorie mit der Simulation ist sehr deutlich.

Mitte: Die Breite ändert sich nur für kleine $N_0 \alpha^2$ und kleine $\nu_0 \tau_0$, wobei man auch den Effekt des Abschneidens berücksichtigen muss, wenn die PL an der Bandkante noch größer als $1/2$ ist.

Rechts: Die Photolumineszenzspektren der exponentiellen Skala bei variablem $N_0 \alpha^2$ und dem Parameterset $\nu_0 \tau_0 = 10^4$, $T = 10$ K und $\epsilon_0 = 10$ meV. Je größer $N_0 \alpha^2$ wird, desto mehr mögliche Wege gibt es für das Exziton, zu tiefer liegenden Zuständen zu gelangen.

Das Temperaturverhalten

Das Temperaturverhalten ist *das* Charakteristikum ungeordneter Systeme. Normalerweise folgt die Bandkante bei Halbleitern dem Varshni-Verhalten (siehe Gleichung (4.1) in Abschnitt 4.3.2 auf Seite 47). Bei unordnungsdominierten Halbleitern erhält man jedoch ein anderes Verhalten der Bandkante – für kleine Temperaturen verläuft die PL mit zunehmender Temperatur in den roten Bereich, bei einer „Übergangstemperatur“ verschiebt sie sich in Richtung blau, um anschließend wieder rotzuverschieben. Dieses Verhalten bezeichnet man als *S-shape*. Die Frage ist, ob man das mit der Simulation nachbilden kann – quantitative Vergleiche zwischen Simulation und Theorie, speziell für Ga(AsBi), erfolgen in Kapitel 4.5.3 auf Seite 55.

In Abb. 3.6 sieht man, dass das Maximum der PL genau dieses Verhalten zeigt. Das bedeutet, dass die Simulation grundsätzlich geeignet ist, um diese Art von Temperaturverhalten zu modellieren. Man erkennt einige interessante Eigenschaften: Ist z.B. $k_B T$ gerade gleich der

3.2. Einfluss der Modellparameter auf die simulierten PL-Spektren

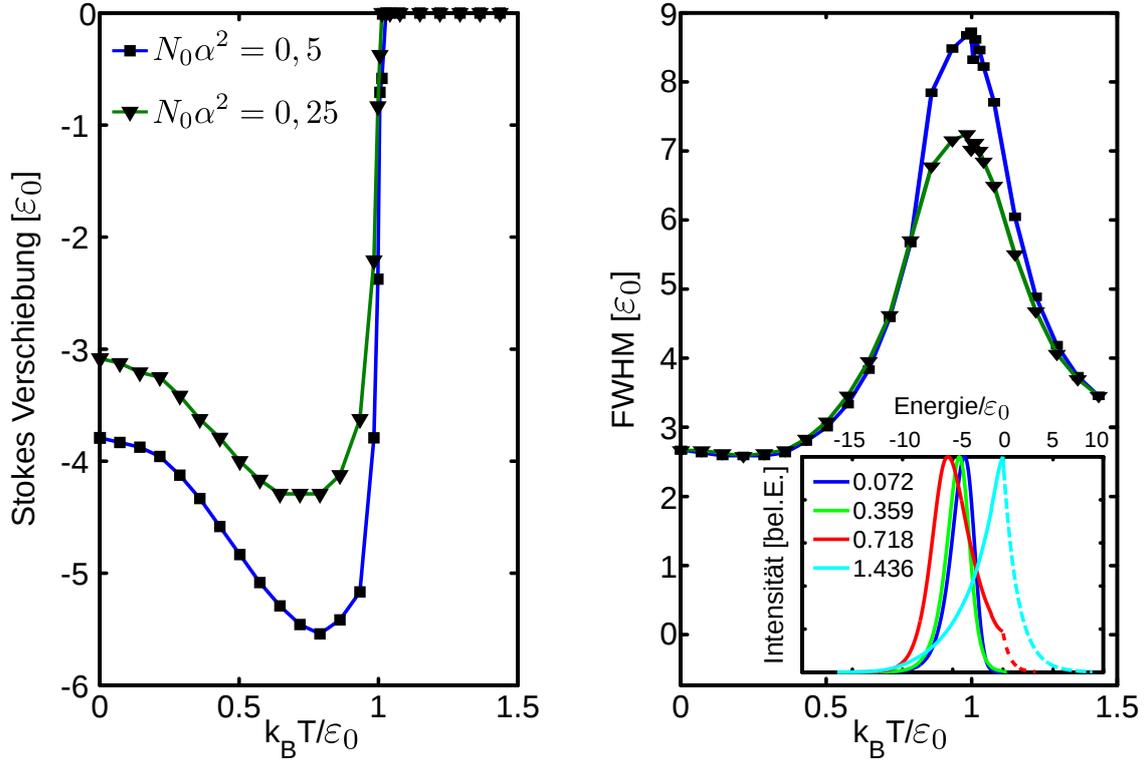


Abb. 3.6.: Die Stokes-Verschiebung und die Halbwertsbreite des PL-Spektrums über der Temperatur: man erkennt sowohl den Sprung bei $k_B T = \varepsilon_0$ als auch eine Abhängigkeit von $N_0 \alpha^2$, die konsistent mit dem Experiment ist.

Inset: PL-Spektren bei verschiedenen Temperaturen (10 K, 50 K, 100 K, 200 K bei $\varepsilon_0 = 12$ meV) bzw. $\frac{k_B T}{\varepsilon_0}$ (Legendeneintrag) – für $\nu_0 \tau_0 = 10^4$ und $N_0 \alpha^2 = 0,5$. Die gestrichelte Linie ist die Emission oberhalb der Bandkante, die proportional zu $\exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$ angenommen wird.

charakteristischen Energieskala, findet eine Art „Phasenübergang“ statt und das Maximum springt an die Bandkante. Das bedeutet, dass die PL bei hohen Temperaturen die Zustandsdichte nachbildet, so wie es zu erwarten ist. Dann spielen die Energieunterschiede in der Energielandschaft eine untergeordnete Rolle und die Exzitonen zerfallen in etwa gleichverteilt auf den Sites. Weiterhin sollte man mit Simulationsergebnissen oberhalb der kritischen Temperatur vorsichtig sein, weil dann der Übergang auf die Mobilitätskante möglich und die zugehörige Wellenfunktion delokalisiert ist. Aus diesem Grund wurde ein Beitrag zur PL oberhalb der Bandkante hinzugenommen (siehe Abb. 3.6, Inset).

In Abb. 3.6 sieht man den Einfluss des Parameters $N_0 \alpha^2$, der dazu verwendet wird, um das Auffüllen der Zustände bei höheren Pumpleistungen zu simulieren. Dieses Auffüllen führt zu einer geringeren Beweglichkeit der Ladungsträger, was gleichbedeutend damit ist, dass weniger Zustände für das Hopping zur Verfügung stehen. Das erreicht man in der Simulation dadurch, indem man den Parameter $N_0 \alpha^2$ verringert. Dadurch ist die in Kapitel 4.5.3 auf Seite 55 durchgeführte Anpassung an das Experiment möglich.

3. Aufbau der Simulation

3.2.2. Gaußsche Skala

Die Zustandsdichte der gaußschen Skala lautet

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\varepsilon_0}} \exp\left(-\frac{\varepsilon^2}{2\varepsilon_0^2}\right) \quad (3.7)$$

Hier ist nur der Bereich $\varepsilon < 0$ relevant, d.h. genauer genommen ist es eine 1/2-Gauß-Skala.

Der Parameter $\nu_0\tau_0$

Wie bei der exponentiellen Skala sind mit steigendem $\nu_0\tau_0$ die energetisch tiefer liegenden Zustände erreichbar. In Abbildung 3.7 (links) ist dieses Verhalten für eine gaußförmige Zustandsdichte sichtbar gemacht worden. Genauso wie bei der exponentiellen Skala ist dieses Verhalten unabhängig von dem gewählten $N_0\alpha^2$. Die zugehörigen PL-Spektren sind für $N_0\alpha^2 = 0, 15$ rechts in dieser Abbildung zu sehen, deren Halbwertsbreite in der Mitte. Da die Zustände jedoch dichter liegen als bei der exponentiellen Skala, ist der Effekt nicht so stark ausgeprägt.

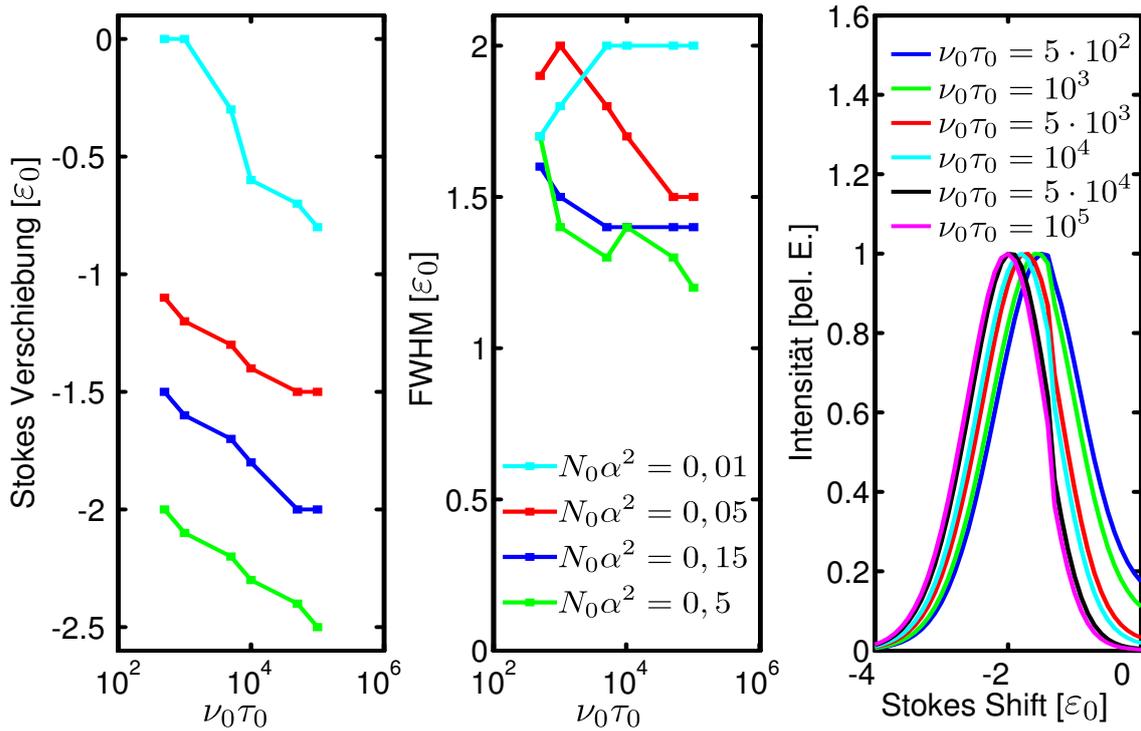


Abb. 3.7.: Die Abhängigkeit des Stokes-Shifts und der Halbwertsbreite über $\nu_0\tau_0$. Ähnlich wie bei der exponentiellen Skala verschiebt sich das Maximum bei steigendem $\nu_0\tau_0$ zu tieferen Energien, jedoch ist der Effekt deutlich schwächer. Im Gegensatz zur exponentiellen Skala ändert sich die Breite für kleine $\nu_0\tau_0$.

Rechts: Die Photolumineszenzspektren der gaußschen Skala bei variablem $\nu_0\tau_0$ und dem Parameterset $N_0\alpha^2 = 0, 15$, $T = 10$ K und $\varepsilon_0 = 10$ meV. Je größer das Produkt $\nu_0\tau_0$ wird, desto tiefer springen die Exzitonen auf der Energieskala.

3.2. Einfluss der Modellparameter auf die simulierten PL-Spektren

Die Breite (Abb. 3.7, Mitte) ist aber stärker von $\nu_0\tau_0$ abhängig als bei der exponentiellen Skala und zeigt bei kleinem $N_0\alpha^2$ ein anderes Verhalten als bei großem $N_0\alpha^2$. Bei kleinem $N_0\alpha^2$ steigt die Breite mit zunehmendem $\nu_0\tau_0$, was allerdings auf die Randeffekte des Spektrums zurückzuführen ist, denn der zu den betreffenden Parametern gehörige Stokes-Shift verschwindet. Bei größeren $N_0\alpha^2$ dagegen sinkt die Breite mit wachsendem $\nu_0\tau_0$. Dieses Verhalten ist essentiell, wenn man versucht, Spektren mit gewünschten Eigenschaften (Breite bzw. Stokes Shift) anhand der Parameter zu generieren, da sich die Kenngrößen abhängig von dem gewählten $N_0\alpha^2$ anders verhalten. Man benötigt mehr als eine Linie im Parameterraum, um das Verhalten des PL-Spektrums bezüglich dieses Parameters zu charakterisieren.

Der Parameter $N_0\alpha^2$

Das grundlegende Verhalten des Stokes-Shifts ist hier das gleiche wie bei der exponentiellen Skala, jedoch sind die Effekte auch hier deutlich schwächer als bei der exponentiellen Skala (Abbildung 3.8, links). Die Darstellung enthält wiederum die Breite der Photolumi-

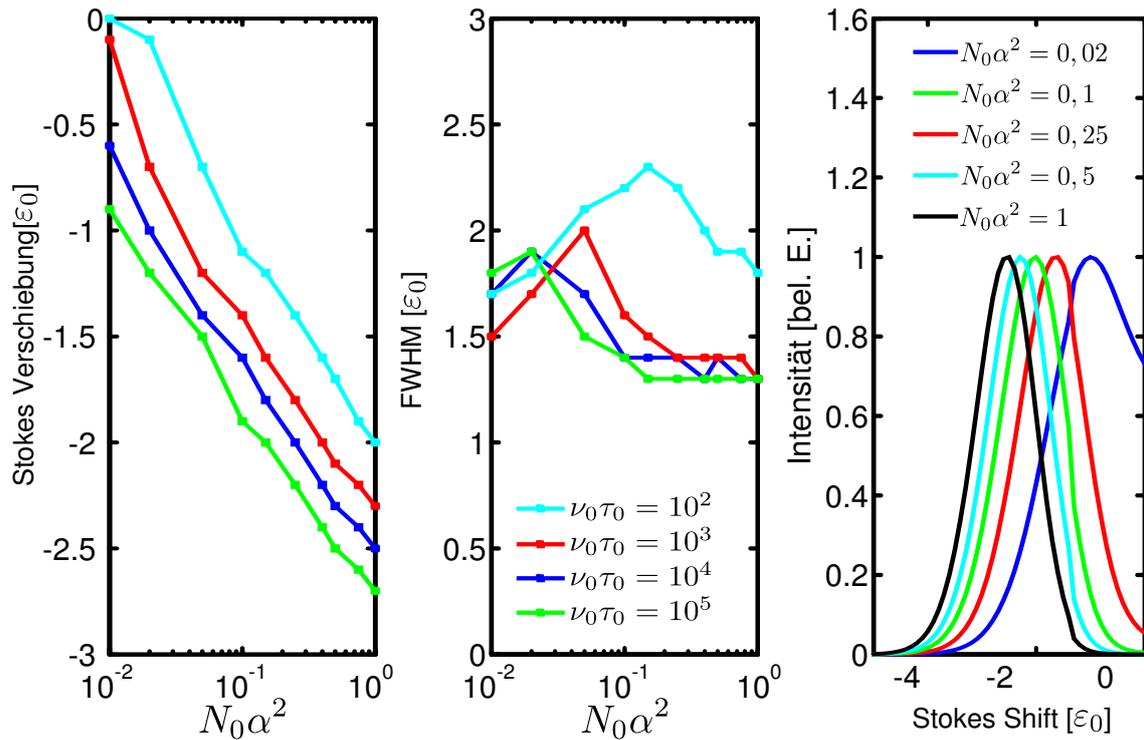


Abb. 3.8.: Links: Die Abhängigkeit des Stokes-Shifts über $N_0\alpha^2$ – es ergeben sich die gleichen Effekte wie bei der exponentiellen Skala, jedoch mit schwächerer Ausprägung. Der Stokes-Shift verschwindet hier nur für $N_0\alpha^2 = 0,01$ und $\nu_0\tau_0 = 10^2$.

Mitte: Die Breite verhält sich anders als bei der exponentiellen Skala und das Verhalten hängt zusätzlich stark von $\nu_0\tau_0$ ab.

Rechts: Die Photolumineszenzspektren der gaußschen Skala bei variablem $N_0\alpha^2$ und dem Parameterset $\nu_0\tau_0 = 10^4$, $T = 10$ K und $\varepsilon_0 = 10$ meV. Im Unterschied zur exponentiellen Skala erreicht die PL nie die Bandkante.

3. Aufbau der Simulation

neszenzspektren (in der Mitte) sowie den Stokes-Shift (links). Die Variation des Maximums überstreicht nur $2,5 \varepsilon_0$ im Vergleich zu $5 \varepsilon_0$ bei der exponentiellen Skala.

Die zugehörige Breite der Spektren verhält sich etwas anders als bei der exponentiellen Skala. Es bildet sich in Abhängigkeit von $\nu_0\tau_0$ ein Maximum heraus, das vor allem bei kleinen $\nu_0\tau_0$ signifikant ist. Grundsätzlich ist die Breite hier etwas geringer als bei der exponentiellen Skala, wo sie sich im Bereich von $2 - 2,6 \varepsilon_0$ befindet.

Das Temperaturverhalten

Im Temperaturverhalten unterscheiden sich gaußsche und exponentielle Skala grundlegend, was wichtig für die Anpassung an das Experiment ist. In Abb. 3.9 ist das Temperaturverhalten der Breite der PL und Stokes Shift aufgetragen und – genauso wie bei der exponentiellen Skala – wurden die Übergänge ins Leitungsband mit $\exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$ angenommen (sichtbar an den Spektren im Inset). Man sieht, dass der Verlauf der PL bei der Sprungtemperatur $\varepsilon_0 = k_B T$ (Abb. links) wesentlich weicher ist. Die PL erreicht auch bei hohen Temperaturen nicht die

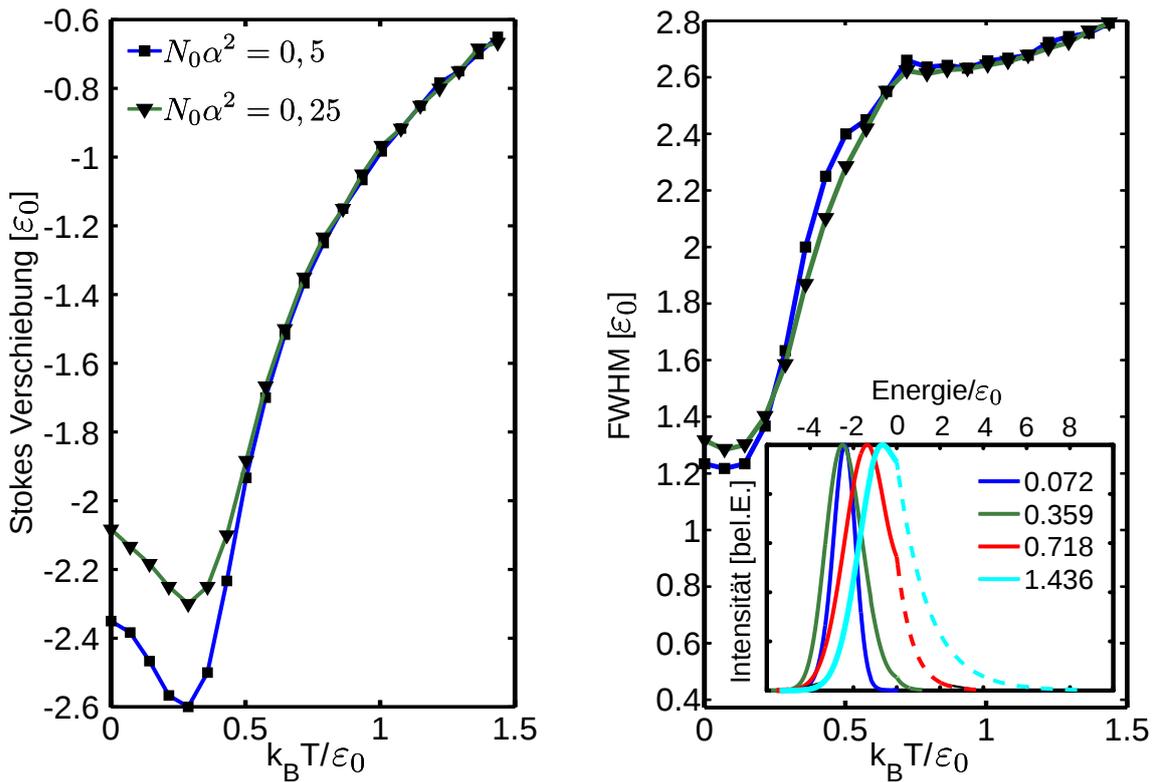


Abb. 3.9.: Der Stokes-Shift und die Halbwertsbreite des PL-Spektrums über der Temperatur: man erkennt den Sprung bei $k_B T = \varepsilon_0$ als auch eine Abhängigkeit von $N_0\alpha^2$ – die konsistent mit dem Experiment ist).

Inset: PL-Spektren bei verschiedenen Temperaturen (10 K, 50 K, 100 K, 200 K bei $\varepsilon_0 = 12$ meV) bzw. $\frac{k_B T}{\varepsilon_0}$ (Legendeneintrag) – für $\nu_0\tau_0 = 10^4$ und $N_0\alpha^2 = 0,5$. Die gestrichelte Linie ist die Emission oberhalb der Bandkante.

3.2. Einfluss der Modellparameter auf die simulierten PL-Spektren

Bandkante. Die Breite der PL (Abb. rechts) steigt anfangs mit der Temperatur, so wie im Fall der exponentiellen Skala, jedoch verringert sie sich nicht für hohe Temperaturen, sondern bleibt konstant. Die Abhängigkeit von $N_0\alpha^2$ ist vergleichbar mit der exponentiellen Skala. Für geringere $N_0\alpha^2$, was im Experiment höherer Leistung entspricht, wird der S-shape kleiner.

3.2.3. Die Zeitabhängigkeit

Die Zeitabhängigkeit ist im Einkalenmodell durch den Parameter τ_0 gegeben. Dieser legt die Zerfallszeit des monoexponentiellen Zerfalls fest – dieser ist in Abbildung 3.10 (links) dargestellt. In dieser Abbildung erkennt man die Übereinstimmung des Fits (rot) mit der simulierten Zerfallskurve (blau) und die gefittete Zerfallszeit $\tau = (0,999 \pm 0,007)$ ns stimmt mit der vorgegebenen Zerfallszeit τ_0 überein.

Für das Zweiskalenmodell ergeben sich in der Dynamik noch einige zusätzliche Effekte. Diese sind auf der rechten Seite in Abb. 3.10 dargestellt. Strahlende Rekombination trägt zum Spektrum bei, wenn man bei tiefen Temperaturen einen biexponentiellen Zerfall der PL-Intensität über der Zeit beobachtet. τ_2 und τ_1 kann man mit einem biexponentiellen Fit der Form

$$I(t) = A_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (3.8)$$

mit den Amplituden $A_{1,2}$ aus dem Zerfall bei tiefen Temperaturen extrahieren. Überraschend ist, dass die Zeit τ_r nicht direkt beobachtet werden kann, sondern indirekt aus dem Verhältnis

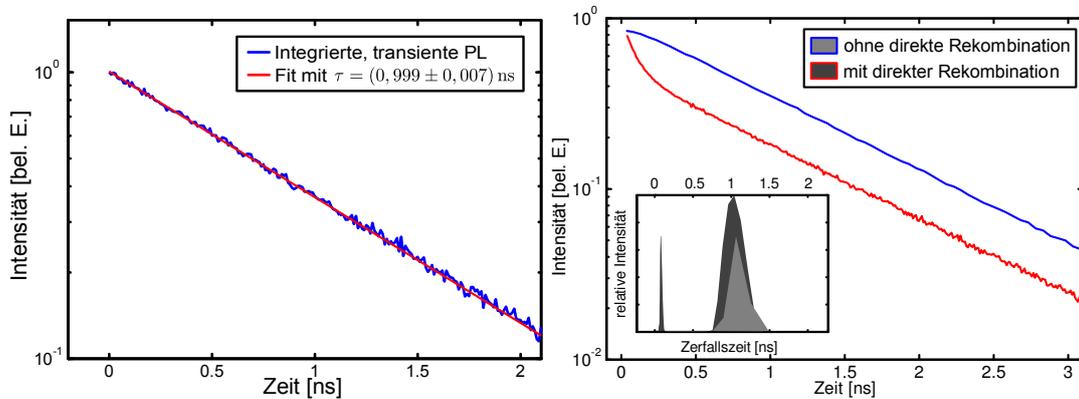


Abb. 3.10.: Links: Die Gesamtintensität der integrierten, transienten PL im Einkalenmodell. Die Zerfallszeit τ_0 wurde zu 1 ns festgelegt und führt zur dargestellten Zerfallskurve (blau). Der Fit (rot) ergibt $\tau = (0,999 \pm 0,007)$ ns.

Rechts: Die Intensität der integrierten, transienten PL im Zweiskalenmodell mit und ohne direkte strahlende Rekombination: Es wurden die Zeiten $\tau_1 = 0,1$ ns, $\tau_2 = 1$ ns und $\tau_r = 0,5$ ns verwendet.

Inset: Die Zerfallszeitenspektren der Zerfälle im Zweiskalenmodell: Ohne die Verwendung direkter Rekombination sieht man nur einen etwas verzögerten Zerfall mit der Zerfallszeit τ_2 . Wird direkte Rekombination mit einbezogen, sieht man einen biexponentiellen Zerfall mit den Zerfallszeiten $\tau_1 = 0,1$ ns und $\tau_2 = 1$ ns.

3. Aufbau der Simulation

der Amplituden A_1/A_2 des Fits, das proportional zum Verhältnis τ_1/τ_r ist, geschlussfolgert werden kann. τ_1/τ_r ist gleich dem Verhältnis der charakteristischen Zeiten von direktem strahlenden Zerfall und der Relaxation auf die Cluster-Skala. Im Rahmen dieses Verfahrens kann man die Parameter in etwa grob abschätzen. Im Beispiel, das in Abb. 3.10 (rechts) dargestellt ist, erhält man ein Amplitudenverhältnis von etwa $A_1/A_2 \approx 1$ ($\tau_r/\tau_1 = 5$) und für die Zeiten bekommt man $\tau_1 = (0,083 \pm 0,001)$ ns bzw. $\tau_2 = (0,997 \pm 0,003)$ ns.

Bei endlichen Temperaturen und unter Einbezug nichtstrahlender Rekombination treten multiexponentielle Zerfälle auf [46], die biexponentiell aussehen können, sodass das Modell an dieser Stelle nicht angewendet werden sollte. Wird das zeitintegrierte Spektrum korrekt ohne Berücksichtigung strahlender Rekombination reproduziert und sieht man einen biexponentiellen Zerfall eben beschriebener Art, dann ist dieser Effekt als sehr klein anzusehen (evtl. ist der gewöhnliche Fit auch zu grob, um zwei Zeiten zu extrahieren) und die Rekombinationszeit τ_r der Exzitonen auf der Alloy-Skala ist wesentlich länger als die Relaxationszeit τ_1 .

Für diesen Fall kann man die Zerfallszeitenanalyse in Anhang C auf Seite 95 verwenden, wie es in Abbildung 3.10, Inset getan wurde. Diese Analyse funktioniert für reine Zerfälle, d.h. die zu analysierende Kurve muss konkav und monoton fallend sein. Jedoch ist hier das Amplitudenverhältnis nicht so sicher bestimmbar bzw. von den Übergabeparametern der Analyse abhängig. Grundsätzlich kann man das Verhältnis der Amplituden aus dem Höhenverhältnis der Zerfallszeitenpeaks bestimmen (nicht aus der sichtbaren Fläche in dieser Zerfallszeitanzeige – das liegt an der logarithmischen Skalierung). Die Nachweisgenauigkeit hängt von den zu analysierenden Zerfallszeiten an sich und von dem Regularisierungsparameter ab. Details werden im Anhang C auf Seite 95 diskutiert.

Die spektral aufgelöste Zerfallszeit

Ein weiteres interessantes Merkmal eines ungeordneten Halbleiters ist die Abhängigkeit der Zerfallszeit von der Energie. Diese ist nicht konstant wie bei einem regulären, verbreiterten Zerfall, sondern hängt von der spektralen Position ab. Das ist über einen Hoppingprozess über lokalisierte Störstellen zu erklären. Liegen diese Zustände sehr dicht im Orts-Energie-Raum nebeneinander, dann sind die Übergangsraten zwischen ihnen sehr groß. Damit strahlender Zerfall in diesem Energiebereich konkurrieren kann, muss er sehr schnell erfolgen, d.h. die Zerfallszeit wird im Bereich hoher Zustandsdichte kürzer als die vorgegebene Zerfallszeit τ_0 sein, während sie im Bereich niedriger Zustandsdichte, wo es kaum Nachbarzustände gibt, sehr langlebig ist.

Die typische Form dieser Abhängigkeit ist in Abbildung 3.11 dargestellt: In der Abbildung links ist ein Falschfarbenplot der Intensität über der Energie und der Zeit mit den spektralen Bereichen, über die integriert wurde, um die Transienten zu erhalten, dargestellt. In dem oberen Teil der Abbildung ist die $1/e$ -Zerfallszeit für die zugehörige Transiente dargestellt. Die rechte Abbildung zeigt die zu den Energiereichen gehörigen Transienten.

Das dargestellte Ergebnis ist das Resultat einer Einskalenrechnung mit $\tau_0 = 4$ ns, $\nu_0 = 2,5 \cdot 10^{-12}$ Hz und $N_0\alpha^2 = 0,15$. Hier wurde eine exponentielle Zustandsdichte mit 25 meV Breite zugrunde gelegt. In Bereichen hoher Zustandsdichte, d.h. direkt unterhalb der Bandkante, ist der Zerfall sehr schnell, während er für Bereiche niedriger Zustandsdichte sehr langsam ist. Das ist deutlich im oberen Teil der linken Abbildung sichtbar. Dieser Zerfall wird im

3.2. Einfluss der Modellparameter auf die simulierten PL-Spektren

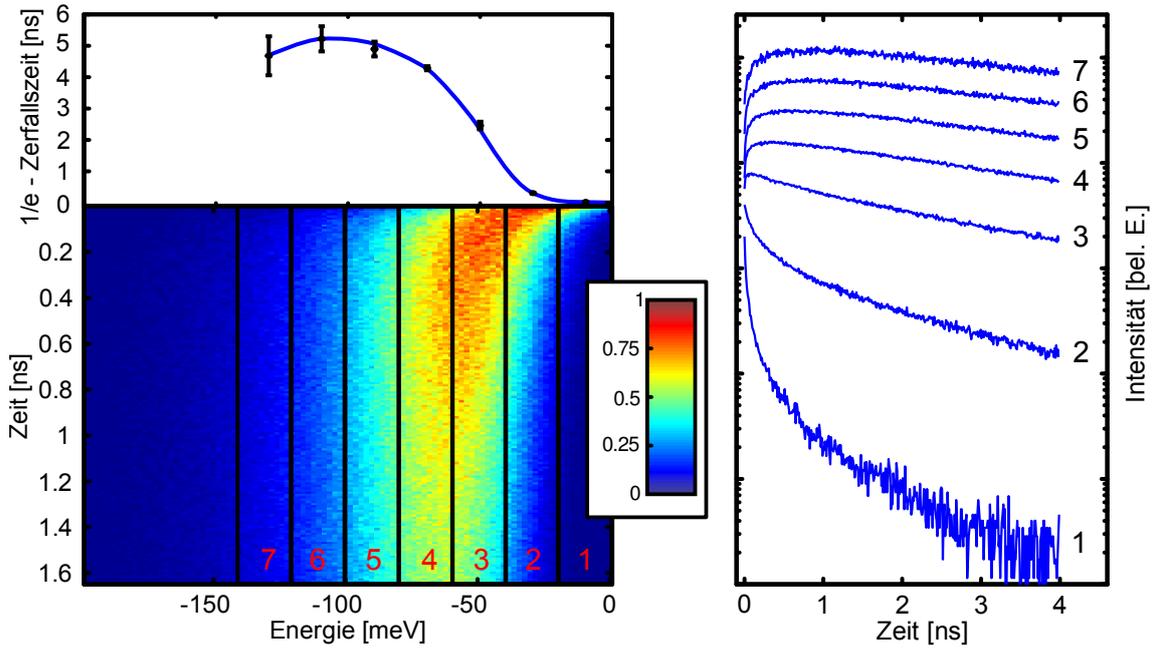


Abb. 3.11.: Links: Die zeitaufgelöste Photolumineszenz in Falschfarben und den zu den Transienten gehörigen, spektralen Bereichen. Simuliert wurde im Einkalenmodell mit dem Parametersatz $\tau_2 = 4 \text{ ns}$, $\nu_0 = 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ Hz}$ und $N_0\alpha^2 = 0,15$ und einer exponentiellen Skala mit 25 meV Breite bei $T = 10 \text{ K}$.
 Oben links: Die spektral aufgelöste Zerfallszeit. Diese steigt mit zunehmendem Abstand von der Bandkante.
 Rechts: Die Transienten zu den zugehörigen Energiebereichen. Der Zerfall wird zur Bandkante hin nicht nur schneller, sondern enthält viele, multiexponentielle Komponenten.

Mittel sogar langsamer als die mittlere Zerfallszeit τ_2 , was durch Nachfütterungsprozesse im niederenergetischen Bereich zu erklären ist.

Die temperaturabhängige Zerfallszeit

Im Abschnitt über das PL-quenching (Abschnitt 3.1.3 auf Seite 26) wurde bereits erwähnt, dass nichtstrahlende Rekombinationszentren über tief liegende Störstellen für diesen Effekt verantwortlich sind [50]. Da diese Art der Rekombination einen zusätzlichen Zerfallskanal darstellt, kommt es in der PL zu einer Zerfallszeitverkürzung. Das wird in Abbildung 3.12 gezeigt, der die Parameter $\nu_1 = 10^{13} \text{ Hz}$, $\tau_0 = 1 \text{ ns}$, $\varepsilon_0 = 20 \text{ meV}$ (exponentielle Skala) und $N_0\alpha^2 = 0.5$ zugrunde liegen. Gleichzeitig ist der Zerfall bei hohen Temperaturen sehr stark multiexponentiell, sodass die 1/e-Zerfallszeit als Charakteristikum dient. Der Grund dafür ist Gleichung (3.3) aus Ref. [46]:

Die effektive Zerfallszeit τ_{eff} bei der Konkurrenz von strahlender (τ_r) und nichtstrahlender Zerfallszeit τ_{nr} beträgt

3. Aufbau der Simulation

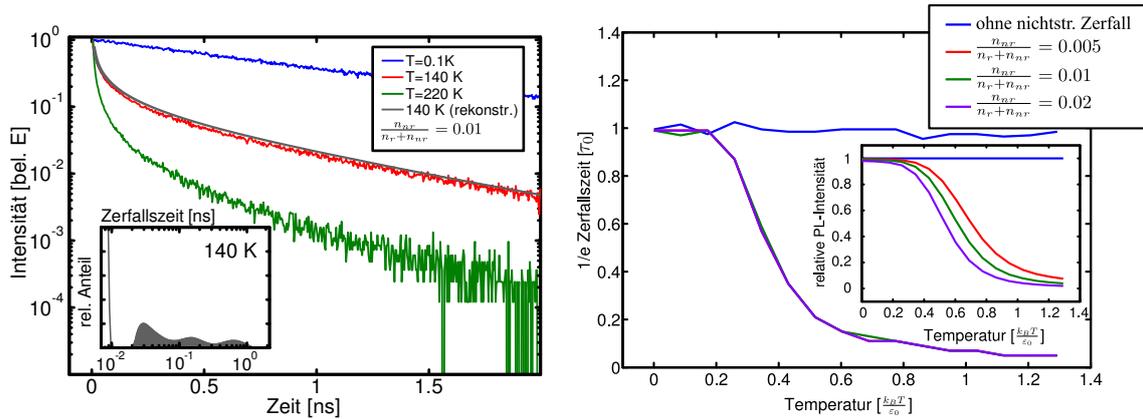


Abb. 3.12.: Links: Die Zerfallskurven unter Berücksichtigung der nichtstrahlenden Rekombination bei verschiedenen Temperaturen. Man sieht stark multiexponentielle Zerfälle, denen eine komplizierte Zerfallszeitenverteilung zugrunde liegt (Inset, für 140 K – der kurzlebige Peak am linken Ende des Spektrums wurde aus Darstellungsgründen auf 1/4 abgeschnitten.). Die graue Kurve dient zur Überprüfung, ob das Zerfallszeitenspektrum auch alle Anteile berücksichtigt.

Rechts: Der Einfluss nichtstrahlender Rekombination führt zu einer mit der Temperatur zunehmenden Zerfallszeitenverkürzung, die unabhängig vom Parameter $\frac{n_{nr}}{n_{nr}+n_r}$ ist. Im Inset sieht man die Bedeutung dieses Parameters: Er ist für das unterschiedlich starke PL-quenching verantwortlich.

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} . \quad (3.9)$$

Die nichtstrahlende Zerfallszeit ist eine exponentielle Funktion der Zerfallsenergie (Gleichung (3.3)) – jedes lokalisierte Energieniveau trägt damit zur nichtstrahlenden Rekombinationsrate bei. Dementsprechend liegt dem resultierenden, simulierten Zerfall ein kompliziertes Zerfallszeitenspektrum zugrunde. Dieses ist beispielsweise für 140 K im Inset von Abb. 4.13 mit der zugehörigen, rekonstruierten Zerfallskurve als graue Linie in der linken Abbildung dargestellt. Das einfachste Charakteristikum einer solchen Zerfallskurve ist somit die 1/e-Zerfallszeit, die in der zugehörigen, rechten Darstellung abgebildet ist. Diese verkürzt sich stark mit steigender Temperatur. Das wird später (Kap. 4.5.6 auf Seite 61) auch im Experiment beobachtet.

In der Gleichung (3.3) ist die Zerfallsrate unabhängig vom Verhältnis der nichtstrahlenden Zerfallsraten zur Summe der Zerfallsraten $\frac{n_{nr}}{n_{nr}+n_r}$, sodass in gleicher Weise die 1/e-Zerfallszeit unabhängig davon ist. Das ist in der rechten Abbildung deutlich zu erkennen. Im zugehörigen Inset ist der Effekt des PL-quenchings dargestellt – hier erkennt man die Bedeutung des Parameters $\frac{n_{nr}}{n_{nr}+n_r}$, der für zunehmendes Verhältnis von nichtstrahlender zu strahlender Rekombination die PL für hohe Temperaturen immer weiter unterdrückt.

3.2.4. Zeitintegrierte Ergebnisse im Zweiskalenmodell

Die erschöpfende Diskussion des Einfluss eines jeden Parameters im Zweiskalenmodell ist nicht möglich, da es unendlich viele Parameterkombinationen gibt und das Skalierungsverhalten

3.2. Einfluss der Modellparameter auf die simulierten PL-Spektren

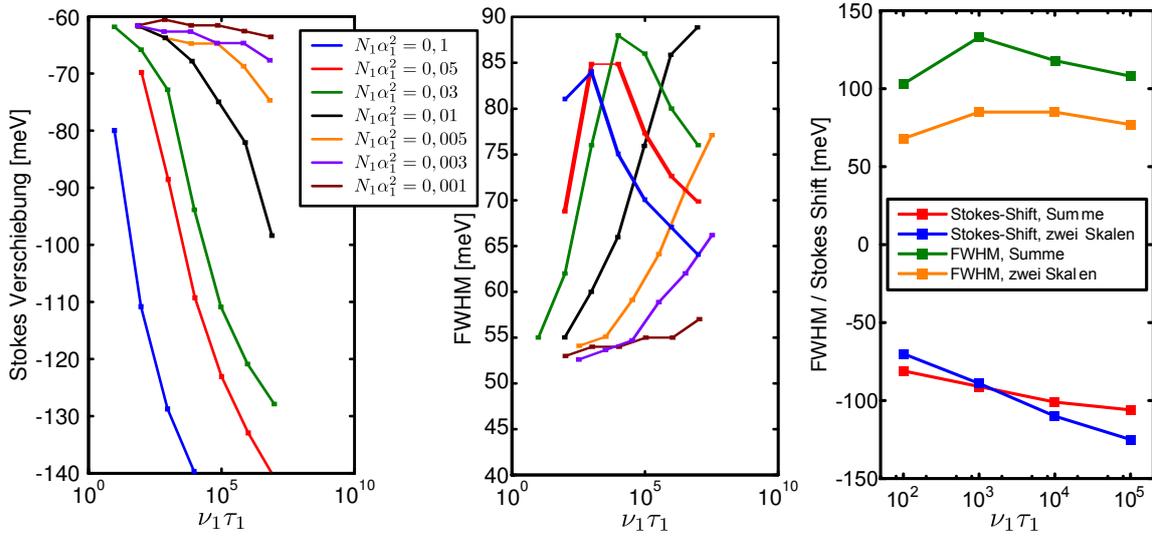


Abb. 3.13.: Links: Die Stokes-Verschiebung in Abhängigkeit von $\nu_1 \tau_1$ bei verschiedenen $N_1 \alpha_1^2$: Sie ist umso stärker, je größer $N_1 \alpha_1^2$ und $\nu_1 \tau_1$ sind. Mitte: Die Halbwertsbreite der PL in Abhängigkeit von $\nu_1 \tau_1$ bei verschiedenen $N_1 \alpha_1^2$: Die Breite des PL-Spektrums hängt kompliziert von $N_1 \alpha_1^2$ und $\nu_1 \tau_1$ ab. Rechts: Vergleich der Summe der Einkalenmomente mit den Zweiskalenmomenten: Man sieht, dass die Einkalenmomente gut zum Abschätzen der Parameter im Zweiskalenmodell verwendet werden können, jedoch ist die quantitative Übereinstimmung nur selten gegeben.

bezüglich der Energieskala nicht mehr gegeben ist. Es wurde jedoch bereits auf den Zusammenhang der Einkalenergebnisse mit denen des Zweiskalenmodells über die Faltung hingewiesen. Aufgründessen kann man z.B. für die Anpassung der Spektren an das Experiment die Ergebnisse der Einkalenergebnisse für Abschätzungen verwenden. Es soll nun an einem herausgegriffenen Beispiel diskutiert werden, inwiefern sich die Skalen beeinflussen und wie gut die Abschätzung der Momente des PL-Spektrums im Zweiskalenmodell über die Summe der Momente im Einkalenmodell ist.

Dazu wird die erste Skala mit den Parametern $\varepsilon_1 = 50$ meV und einer gaußförmigen Zustandsdichte verwendet. Die zweite Skala ist eine exponentielle Skala mit $\varepsilon_2 = 12$ meV, $N_2 \alpha^2 = 0,5$ und $\nu_1 \tau_1 = 10^4$. Die Momente der PL werden über dem Parameter $\nu_1 \tau_1$ dargestellt und in Abhängigkeit von $N_1 \alpha_1^2$ in Abbildung 3.13 betrachtet:

Man erkennt, dass der Stokes Shift (Abbildung links, vergleiche mit Abb. 3.7 auf Seite 34, links) mit steigendem $N_1 \alpha_1^2$ und steigendem $\nu_1 \tau_1$ stetig ansteigt. Dieses Verhalten ist qualitativ aus dem Einkalenmodell bekannt. Nun stellt sich die Frage, wie gut die quantitative Übereinstimmung der Faltung mit der Summe der Kenngrößen ist. Dazu wurde die Summe der Stokes-Shifts im zugehörigen Einkalenmodell (rote Linie) mit dem Stokes-Shift im Zweiskalenmodell (blaue Linie) in der Abbildung rechts gegenübergestellt. Man erkennt, dass die Abschätzung z.T. die richtigen Werte liefert, jedoch steigt die Abweichung für größere $\nu_1 \tau_1$. Das liegt daran, dass die Schiefe des Photolumineszenzspektrums im Einkalenmodell für steigende $\nu_0 \tau_0$ zunimmt und damit die Näherung immer schlechter wird.

3. Aufbau der Simulation

Mit der Breite der PL sieht es im Zweiskalenmodell qualitativ auch ähnlich aus wie im Einkalenmodell (Abbildung in der Mitte, vergleiche mit Abb. 3.7 auf Seite 34, Mitte) – für kleine $N_1\alpha_1^2$ steigt die Breite mit zunehmendem $\nu_1\tau_1$, für größere $N_1\alpha_1^2$ gibt es ein Maximum dieser Breite und für noch größere $N_1\alpha_1^2$ sinkt sie. Vergleicht man die Summe aus den zugehörigen Einkalenmodellrechnungen quantitativ mit den Ergebnissen des Zweiskalenmodells, dann wird die Breite der Gesamt-PL in diesem Fall um etwa 50% überschätzt, jedoch ist der Verlauf in etwa identisch. Das wurde auch für andere Parametervariationen beobachtet, d.h. möchte man die PL mit einer bestimmten Breite erzeugen, dann sollte man für einen Parametersatz das Verhältnis der Abschätzung zur vollen Zweiskalenrechnung analysieren, anschließend sollten die ersten, präziseren Parameterabschätzungen erfolgen. Nach wenigen Iterationen kann man damit die gewünschte Breite der PL anhand der Parameter einstellen.

Man kann also sagen, dass sich das Zweiskalenmodell ähnlich verhält, wie man es erwartet und man kann sich bei der Anpassung des Photolumineszenzspektrums an das Experiment mit dem Einkalenmodell viel Arbeit ersparen. Dennoch kommt man nicht umhin, die Simulation für verschiedene Parametersätze zu vergleichen, um ein Spektrum anzupassen. Anschließend muss dieses Parameterset noch weitere Messkurven wiedergeben, was den Raum der für das spezielle Experiment gültigen Parameter weiter einschränkt.

Backhopping

Das Backhopping ist ein hypothetischer Effekt, der zu mehr Hüpfprozessen auf der Alloy-Skala führt. Dabei nimmt man an, dass das Exziton mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit von der Cluster-Skala auf die Alloy-Skala zurückhüpfen kann. Für höhere Temperaturen ist zu vermuten, dass dieser Effekt deutlich zunimmt, sodass man für die Untersuchung des Effekts am besten die temperaturabhängigen ersten und zweiten Momente des PL-Spektrums untersucht.

Des Weiteren wird der Parameter $\nu_1\tau_1$ einen großen Einfluss auf die Spektren bei hohen Temperaturen haben, denn durch das Backhopping finden weitere Hüpfprozesse auf der Alloy-Skala statt, deren Anzahl mit $\nu_1\tau_1$ skaliert. Deshalb wird dieser Parameter in Abbildung 3.14 variiert. Zusätzlich wurden die Parameter $N_1\alpha_1^2 = 0.07$ und $\varepsilon_1 = 50$ meV für die Alloy-Skala verwendet und $\nu_2\tau_2 = 10^4$, $N_2\alpha_2^2 = 0,05$ und $\varepsilon_2 = 12$ meV.

Aufgrund der fast exponentiell mit der Temperatur ansteigenden Rechenzeit unter Berücksichtigung von Backhopping konnten in Abb. 3.14 nicht alle Wertepaare eingezeichnet werden. Dennoch ist der Trend in dieser Abbildung – unabhängig von $\nu_1\tau_1$ – klar: Das Backhopping zerstört den S-shape und führt zu einer stärker ausgeprägten Rotverschiebung des Spektrums. Auf der großen Energieskala ε_1 dominiert nach einem Backhoppingprozess das Abwärtshüpfen, sodass das Spektrum stärker in den roten Bereich verschoben wird – dieser Effekt überkompensiert das Aufwärtshüpfen in der Cluster-Skala bei höheren Temperaturen und führt zum Verschwinden des S-shapes.

Die Breite des Spektrums wird dahingegen weniger stark beeinflusst. Es gibt einige Anomalien im Bereich von etwa 100 K und die maximale Breite ist etwas geringer. Im Hochtemperaturbereich deutet sich im Unterschied zur Rechnung ohne Backhopping, nachdem die Breite ihr Maximum erreicht hat, ein weiterer Anstieg an.

Backhopping ist also ein Effekt, der das Verschwinden eines S-shapes in stark ungeordneten Systemen mit Alloy-Disorder und kompositioneller Unordnung erklären kann. Das wurde in den in dieser Arbeit auftretenden Materialsystemen jedoch nicht beobachtet.

3.2. Einfluss der Modellparameter auf die simulierten PL-Spektren

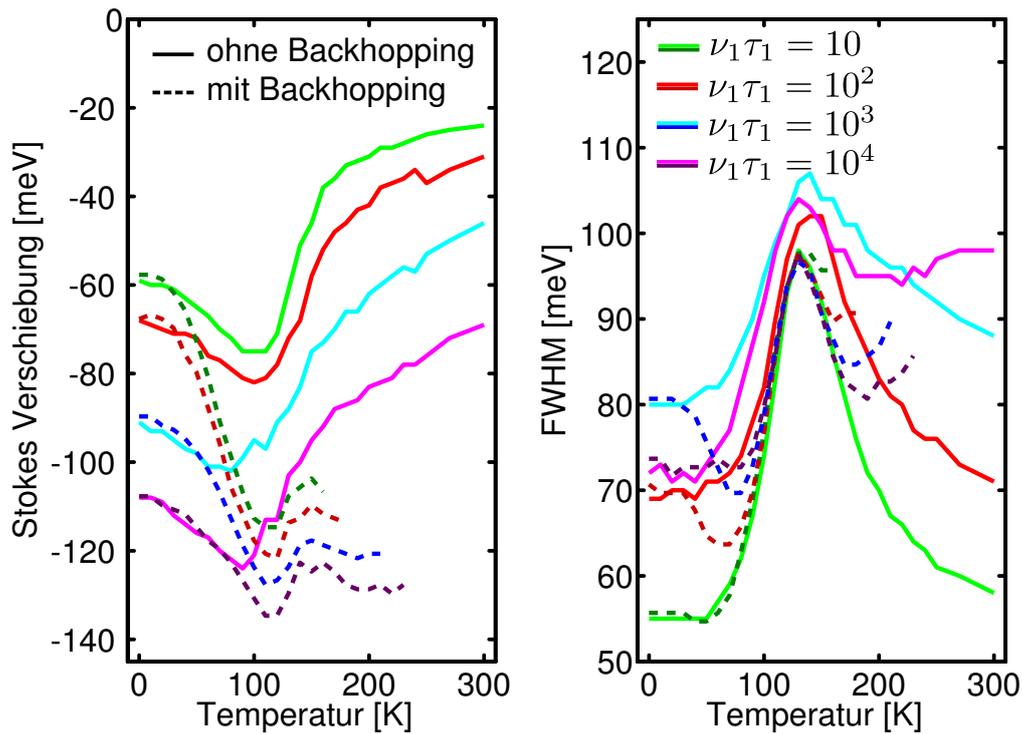


Abb. 3.14.: Der Einfluss von Backhopping auf das Photolumineszenzspektrum (fehlende Datenpunkte sind in dem extremen Rechenzeitverbrauch des Backhoppings bei hohen Temperaturen begründet):

Links: Der Stokes-Shift wird aufgrund des Abwärtshüpfens auf der Alloy-Skala bei endlichen Temperaturen verstärkt und lässt den S-shape verschwinden.

Rechts: Die Halbwertsbreite des Spektrums wird bei endlichen Temperaturen weniger durch das Backhopping beeinflusst.

4. Das Materialsystem Ga(AsBi)

4.1. Einsatzgebiete von Ga(AsBi)

Ga(AsBi) ist ein vielseitig anwendbares Materialsystem. Aufgrund der Bandkantenreduktion von ca. 80-90 meV pro Prozent Wismut in GaAs [7, 8, 55, 56, 57, 9, 58] ist es als vielversprechender Kandidat für Laserdioden im Nahinfrarotbereich geeignet. In diesem Bereich sind vor allem die sog. „Telekommwellenlängen“ (für Telekommunikationsanwendungen) im Bereich von 1310 nm/1550 nm von Interesse. Außerdem absorbiert dieses Material mit geeigneter Wismutkonzentration sehr gut im infraroten Bereich, was für die Anwendung in Solarzellen [9, 10] von großem Nutzen ist.

In der Literatur wird auch die Anwendung für Terahertzemitter diskutiert [59, 60], da man beim Niedertemperaturwachstum von Ga(AsBi) sehr kurze Ladungsträgerlebensdauern erhält. In Ref. [59] wird eine Lebensdauer von ca. 1 ps für die Elektronen angegeben. Es wird damit auch als Material für ultraschnelle optische Schalter interessant. Man kann dementsprechend auch Ladungsträgerbeweglichkeiten mit THz-Spektroskopie vermessen, wie es in Ref. [61] beschrieben wird.

Im Patent [62] wird Ga(AsBi) (bzw. Wismutide i.A.) als Material für einen Transistor vorgesehen – es ist geeignet, weil es ein höheres Valenzbandoffset als GaAs besitzt und eine relativ hohe Lochbeweglichkeit aufweist.

Zusätzlich zur Bandkantenreduktion weist Ga(AsBi) ein recht großes Spin-Bahn-Splitting auf, das sich mit zunehmendem Wismutgehalt vergrößert. Bei etwa 10-15 % Wismutgehalt ist der Split-Off-Abstand größer als die Bandkante. Dieses Verhalten wünscht man sich für Spintronic-Anwendungen [63, 64].

4.2. Herstellung

Ga(AsBi) wird mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) hergestellt, wie es für (III-V) Halbleiter in der Regel der Fall ist. Der Wuchsprozess ist nicht einfach zu beherrschen, da Wismut dazu neigt, sich bei sehr hohen Temperaturen an der Oberfläche abzuscheiden [65]. Gründe dafür sind a) GaBi ist ein Halbmetall und weist eine größere Gitterkonstante auf als GaAs und b) es besitzt eine viel geringere Elektronegativität als GaAs. Deshalb neigt es dazu, sich von GaAs zu separieren. Um das zu unterdrücken, ist eine sehr starke Kühlung des Substrates (meist GaAs) notwendig. Die Wuchstemperaturen betragen ca. 280°C – 400°C (Substrattemperatur), wobei in [65] herausgearbeitet wird, dass für Proben mit höherem Wismutgehalt die Temperatur so niedrig wie möglich gewählt werden muss. Stand der Technik ist die Herstellung von Proben mit bis zu 10,9% Wismutgehalt [9, 65, 66, 67, 68]. Weiterhin neigen Wismut-Atome zur Clusterbildung, wie in [50, 51] aus PL-Spektren geschlussfolgert wurde und in [69] direkt gemessen wurde.

4. Das Materialsystem Ga(AsBi)

Bevor die Molekularstrahlepitaxie als Herstellungsverfahren für Wismutide etabliert war, wurden Proben mit metallorganischer Dampfphasenabscheidung (MOVPE) hergestellt, weil dadurch die Oberflächenanreicherung durch Bi unterdrückt wurde [55]. Damit ließen sich jedoch nur relativ geringe Wismutanteile bis 3,5 % erzeugen. Beispiele kann man dafür in [8, 70] finden.

4.3. Schichtcharakterisierung

Zur Charakterisierung der Schichten gibt es verschiedene Verfahren. In der Regel möchte man Aussagen über die Schichtqualität treffen, z.B. wie groß die Abweichung von einer regulär kristallinen Struktur ist, wie rein und wie verspannt die Probe ist. Dabei kann man versuchen, die Probe direkt oder indirekt abzubilden (Elektronenmikroskop [66], Atomkraftmikroskop, kristallographische Methoden wie Röntgenbeugung [55]) oder mit Spektroskopiemethoden (Terahertz, Photolumineszenz (PL), Photoabsorption oder Photorefektion) indirekte Rückschlüsse auf die Probenstruktur ziehen.

Die abbildenden Verfahren sind für Strukturuntersuchungen geeignet, z.B. um die Gitterkonstante des Materials zu bestimmen oder die Probenreinheit bzw. die Homogenität der Probe. Die spektroskopischen Methoden erlauben Rückschlüsse auf die energetische Beschaffenheit des Materials, wie z.B. die Bandlückenbestimmung mittels Absorption, Reflektion oder auch Photolumineszenz, wobei die Methoden Signaturen exzitonischer Rekombination enthalten, die u.U. keine genaue Bandlückenbestimmung zulassen. Um dem Ziel des Lasers näher zu kommen, muss man zusätzlich den Gain, also die Verstärkung eines Lichtsignals durch die Probe, messen. Mittels Terahertzspektroskopie kann man z.B. auch die Ladungsträgerbeweglichkeit messen [61].

Die für diese Arbeit relevanten Untersuchungen sind sowohl Absorptionsmessungen als auch Photolumineszenzspektren, aus denen man Kenntnis über die Varshni-Parameter und die Natur der Unordnung erlangen kann. Die Messungen wurden von der Marburger Gruppe um Prof. Martin Koch und Dr. Sangam Chatterjee, namentlich Alexej Czernikov, Kolja Kolata und Nico S. Köster vorgenommen und die zugehörigen Proben von Xiangfeng Lu, Shane R. Johnson und Daniel Beaton in der Gruppe von Prof. T. Tiedje hergestellt. Soweit nicht anders angegeben, wurde eine 30nm-dicke, MBE-gewachsene Probe mit einem Wismutgehalt von 4–5% verwendet, an der die Theorie getestet wurde.

4.3.1. Absorptionsmessung

Mit Hilfe eines Absorptionsspektrums kann man die elektronische Zustandsdichte der Probe vermessen. Dazu wird die Probe mit einer Weißlichtquelle bestrahlt und das zugehörige Absorptionsspektrum hinter der Probe aufgenommen. Unter Vernachlässigung exzitonischer Effekte ist die Absorption linear von der Zustandsdichte abhängig und man kann man diese direkt aus der Messung ablesen. Zusätzlich dazu treten exzitonische Linien im Absorptionsspektrum auf und in ungeordneten Materialien eine Reihe exzitonischer Zustände. Für einen Quantenfilm (2D) ist die Zustandsdichte eine Stufenfunktion $\theta(E_{\text{Gap}})$ (E_{Gap} ist die Bandkantenenergie, gültig für eine einfache Bandkante). Das Ergebnis der Messung ist in Abb. 4.1 dargestellt.

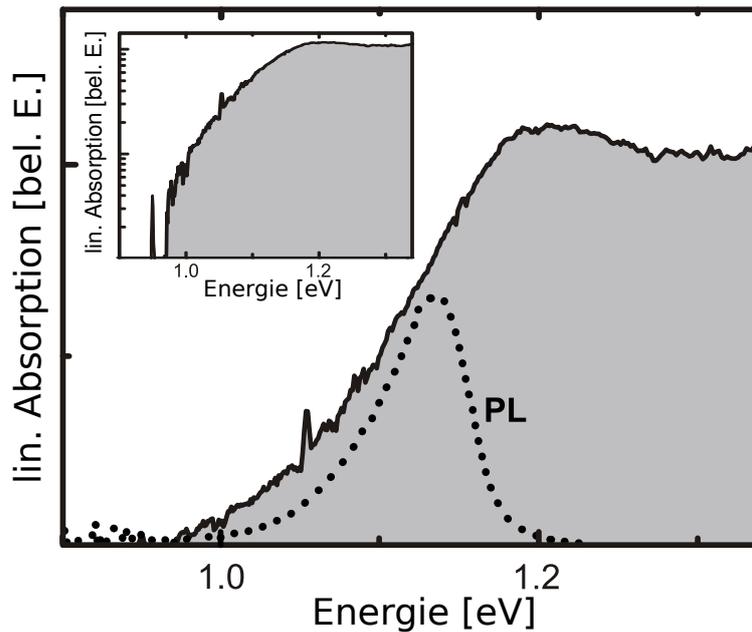


Abb. 4.1.: Das Absorptionsspektrum einer 4,5%-igen GaAsBi-Probe mit 30 nm Dicke und zugehörigem Photolumineszenz-Spektrum (blaue Punkte) bei 10K – man sieht einen deutlichen Bandausläufer (gaußförmig, erkennbar in logarithmischer Skalierung im Inset) als auch die Bandlücke bei ca. $1,20 \pm 0,01$. (Messung von N. Köster und K. Kolata)

Die Messung zeigt keine harte Stufenfunktion, sondern eine Stufe mit einem Bandausläufer und einer Überhöhung. Dieser Ausläufer kann mit ungeordneten, exzitonischen Niveaus unterhalb der Bandkante erklärt werden. Weiterhin sieht man im Inset dieser Abbildung, wo das Absorptionsspektrum auf einer logarithmischen Skala abgetragen ist, dass dieser Bandausläufer 1/2-Gaußförmig ist. Anhand der Überhöhung kann man das erste Exziton erkennen – es ist nur sehr stark verbreitert. Anhand des Photolumineszenzspektrums kann man die Bandkante aufgrund des das Absorptionsmaximums auf $1,20 \pm 0,01$ eV festlegen. Die Bandkante kann innerhalb der Probe auch leicht fluktuieren, da die Wismutverteilung innerhalb der Probe nicht homogen ist und die Bandkante stark vom Wismutgehalt abhängt.

4.3.2. Photolumineszenzspektren und S-shape

Photolumineszenz ist ein etabliertes Messverfahren, um die Bandkante oder andere elektronische Eigenschaften von Halbleitern zu untersuchen. Dazu regt man das Material mit einem Laserpuls an und detektiert das Licht, das dieses Material emittiert. In kristallinen Systemen mit scharfer Bandkante kann man damit direkt die Bandlücke bestimmen. In Halbleitern hat man oftmals exzitonische Niveaus mit wasserstoffartigen Bindungsenergien vorliegen, d.h. die Emission erfolgt mit der Energie der Bandlücke, reduziert um die Exzitonbindungsenergie. Die exzitonische Zustandsdichte sind Delta-Peaks bzw. homogen verbreiterte Peaks. Bei den Photolumineszenzspektren fällt auf, dass sie asymmetrisch sind (siehe Abb. 4.2, links). Das ist für eine exzitonische Linie außergewöhnlich. In Verbindung mit dem Absorptionsspektrum

4. Das Materialsystem Ga(AsBi)

Bi-Gehalt & Quelle	E_0 [eV]	α [meV/K]	β [K]
0% [49]	1,517...1,519	0,55	200...225
0% [57]	1,51	0,42*	
0,5% [57]	1,40	0,24*	
1,2% [56]		0,4	
1,3% [57]	1,35	0,23*	
1,9% [72]		0,36	
2,6% [57]	1,31	0,15*	
3,5% [70]		0,30	
4-5% [50]	1,19	0,274	468

Tab. 4.1.: Die Varshni-Parameter für verschiedene Bi-Anteile des Ga(As_{1-x}Bi_x), die mit * gemessenen Werte weichen signifikant ab - in [70] wird dafür das Auswertungsverfahren, um die Bandkante aus Photoreflektionsspektren zu bestimmen, verantwortlich gemacht.

kommt man zum Schluss, dass es sich um exzitonische Bandausläufer handelt.

Normalerweise folgt die Bandkante eines Halbleiter(verbund-)materials dem sog. Varshni-Verhalten [71]:

$$E_g = E_0 - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (4.1)$$

E_g ist die Bandlücke des Halbleiters bei der Temperatur T , E_0 die Bandlücke bei 0 K und T die Temperatur. α und β sind Parameter, die für jedes Material angepasst werden müssen. Für Ga(AsBi) ist der Varshni-Fit für verschiedene Wismutanteile durchgeführt worden, siehe Tabelle 4.1. Man erkennt, dass der Parameter α mit steigendem Wismutanteil sinkt, d.h. die Bandkante wird immer unempfindlicher gegen thermische Einflüsse. Das wünscht man sich z.B. für Halbleiterbauelemente.

Bei tiefen Temperaturen beobachtet man ein seltsames Temperaturverhalten, genannt S-shape (siehe Abbildung 4.2). In dieser Abbildung sind links die Photolumineszenzspektren bei einer bestimmten Temperatur aufgetragen. Der Verlauf des PL-Maximums ist als schwarze Linie eingezeichnet und zeigt den typischen, S-förmigen Verlauf, d.h. die Energie, bei der die PL maximal wird, reduziert sich zunächst mit steigender Temperatur, bevor sie ab etwa 150 K wieder ansteigt. Rechts sieht man in dieser Abbildung die S-shapes für verschiedene Pumpleistungen.

Das Maximum des Photolumineszenzspektrums verschiebt also für geringe Temperaturen in den roten Bereich, bei einer charakteristischen Temperatur in Richtung blau und oberhalb dieser Temperatur wieder in den roten Bereich (siehe Abb. 4.2, rechts). Dieses Verhalten ist ein klares Indiz für Unordnung, die sich in lokalisierten Zuständen unterhalb der Bandkante äußert. Zusätzlich sieht man, dass dieses Verhalten stark von der Pumpleistung abhängt. Bei höherer Pumpleistung ist der S-shape weniger stark ausgeprägt. Das führt man in der Regel auf die Sättigung der lokalisierten Zustände unterhalb der Bandkante zurück.

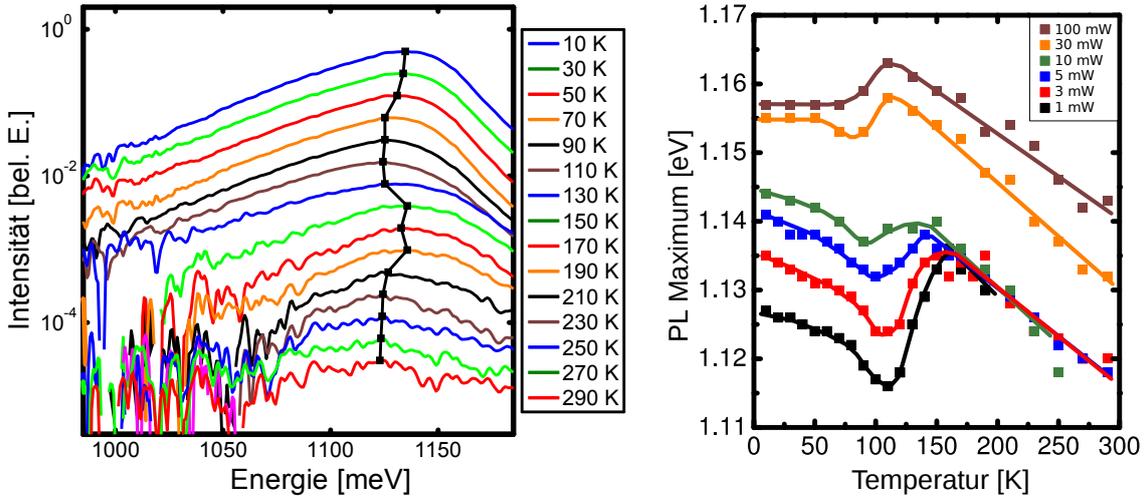


Abb. 4.2.: Links: Photolumineszenzspektren der Ga(AsBi)-probe mit 4,5% Bi-Gehalt bei verschiedenen Temperaturen (Anregung: 2,5 mW) und der zugehörige S-shape (schwarze Linie). Rechts: Der S-shape in Abhängigkeit von der Pumpleistung. (Messungen von Alexej Czernikov)

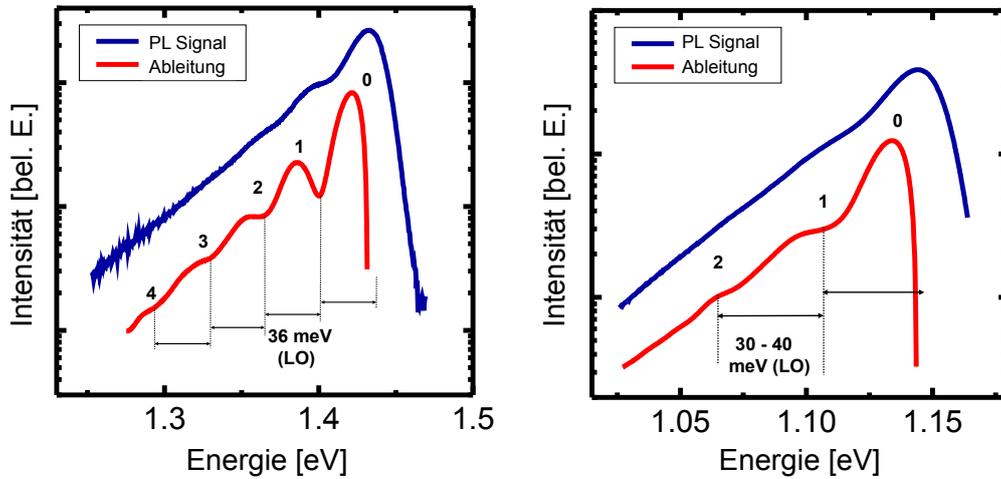


Abb. 4.3.: Links: Die Photolumineszenz der Probe mit 1,1% GaBi – man beobachtet 4 Phononrepliken mit jeweils 36 meV Energiedifferenz
 Rechts: Das PL-Spektrum der Probe mit 5,5% GaBi – man beobachtet 2 Phononrepliken mit ca. 30–40 meV Energiedifferenz
 (Messungen und Abbildungen von Alexej Czernikov, mit freundlicher Genehmigung)

Phononen und Phononreplika in ausgewählten Proben

Bei einigen Quantenfilmen (Dicke: 4,5 nm, 1,1% und 5,5% GaBi-Anteil) sind sog. „Phononrepliken“ zu beobachten – das PL-Spektrum ist dann eine Superposition des Grundspektrums (0.

4. Das Materialsystem Ga(AsBi)

Ordnung) mit sich selbst, jeweils um die Energie eines longitudinal optischen (LO) Phonons verschoben, wie es in Abb. 4.3 gezeigt wird. Bei diesen Proben sind die PL-Spektren auch signifikant schmaler (ca. 20-30 meV Breite im Vergleich zu 50-70 meV) als bei den übrigen, sodass dieser Effekt überhaupt beobachtbar ist. Die Frage, ob in den übrigen Spektren Phononrepliken enthalten sind und diese für eine zusätzliche Verbreiterung sorgen oder ob die Repliken in diesen Proben gar nicht vorhanden sind, ist bislang offen. Die Ursache für diese Replika ist eine verstärkte Kopplung der Ladungsträger an die longitudinal optischen Phononen, die durch die Lokalisierung derselben um die Bi-Atome zustande kommt, d.h. die lokal erhöhte Ladungsträgerdichte und Phononaufenthaltswahrscheinlichkeit führt zu verstärkter Kopplung von Elektronen und Phononen. Damit sind Prozesse höherer Ordnung (Absorption/Emission), d.h. Mehrphononenprozesse denkbar. Dieser Effekt wird sehr gut an der 1.1%-Bi-Probe in Abb. 4.3 sichtbar.

Man kann aus den Spektren ablesen, dass die Energie der longitudinal-optischen Phononen 36 meV beträgt – das ist die Phononenergie in GaAs [49]. Des Weiteren kann man den Huang-Rhys-Faktor¹ aus dieser Probe bestimmen – er beträgt ca. 0,1 – 0,3, d.h. im Mittel werden 0,1 – 0,3 Phononen bei einem Elektronenübergang emittiert. Ähnliche Werte werden auch für Beryllium-dotiertes GaAs/(AlGa)As berichtet und auf die Berylliumstörstellen zurückgeführt [74].

Des Weiteren werden in Ref. [75] die Phononenmoden mit Ramanstreuung vermessen (Proben mit 1,2% und 3,1% Wismut) und zwei relevante Linien ermittelt – eine Linie bei 186 cm^{-1} ($\equiv 37\text{ meV}$) und eine Linie bei 214 cm^{-1} ($\equiv 42\text{ meV}$), wobei letztere Linie dem Wismut zugeordnet wird. Die Intensität dieser Linie steigt auch mit zunehmendem Wismutgehalt. Durch das Hinzufügen von Wismut entsteht also eine zweite Phononenmode, die Phononreplika im Bereich von ca. 40 meV erklären kann.

4.3.3. Zeitaufgelöste Photolumineszenz

Durch die Vermessung der zeitaufgelösten PL erhält man Informationen über die Exzitonlebensdauer und deren spektrale Verteilung. In Abbildung 4.4 ist diese Zerfallszeit mit den zugehörigen Transienten dargestellt.

Es fällt auf, dass die Lebensdauer sehr stark von der spektralen Position abhängt und dass die Zerfälle multiexponentiell sind, während die Gesamtintensität monoexponentiell abfällt. Das kann man nur mit einem PL-Zerfall erklären, der aus vielen verschiedenen rekombinierenden Zuständen herrührt, was bei dem verwendeten Modell der Fall ist.

4.4. Mikroskopische Materialeigenschaften

4.4.1. Gitterstruktur von Ga(AsBi)

Ga(AsBi) wächst in der Regel als Zinkblendestruktur, dargestellt in Abb. 4.5 – dabei ersetzt das Wismut das Arsen zufällig und führt zu den bereits in den Grundlagen erwähnten

¹Dieser Faktor ist ein Maß für die Kopplungsstärke zwischen Elektronen und Phononen – genauer genommen ist er das Verhältnis von Phononseitenbande zu Stokes-Verschiebung und wurde ursprünglich von Huang und Rhys in Farbstoff-Zentren in Molekülen nachgewiesen [73]. Er ist gleichbedeutend mit der im Mittel emittierten Phononen pro Elektronenübergang.

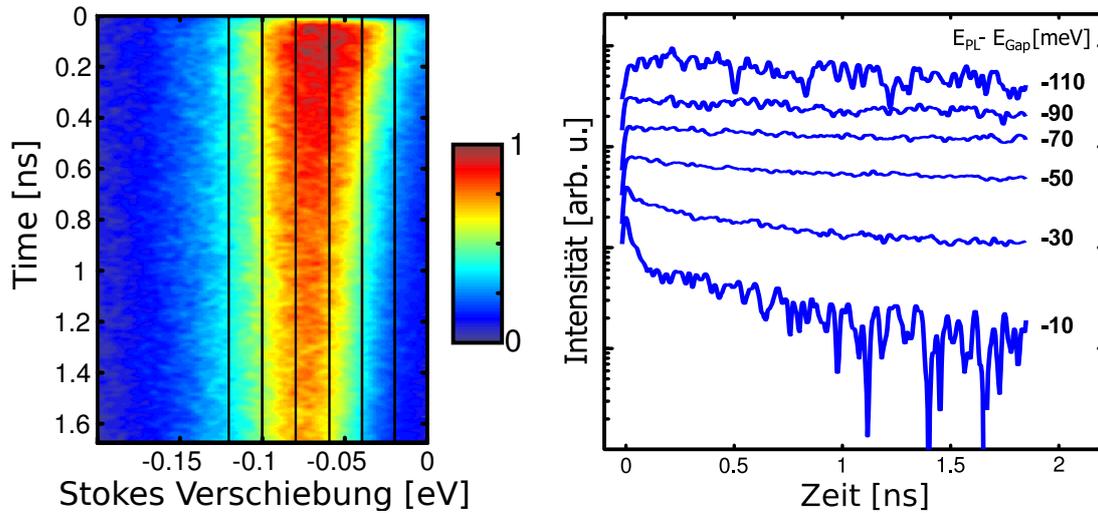


Abb. 4.4.: Links: Die zeitaufgelöste Photolumineszenz in Falschfarbendarstellung – die Intensität ist über der Zeit (senkrechte Achse) und die Stokes-Verschiebung (waagrecht) abgetragen. Die schwarzen Linien sind die Bereiche, über die integriert wurde, um die Transienten zu erhalten.

Rechts: Die Transienten in den im linken Bild eingezeichneten spektralen Bereichen. Man erkennt sowohl den multiexponentiellen Zerfall als auch die stark unterschiedliche Ausprägung des Zerfalls in den verschiedenen spektralen Bereichen.

lokalisierten Zuständen. Bei der Berechnung der Gitterstruktur von III-V-Halbleitern treten entweder Zinkblende oder Wurtzitstruktur auf. GaAs wächst in Zinkblendestruktur [49]. Gleichmaßen hat man für GaBi Zinkblende als stabile Struktur errechnet [76, 77], jedoch wurde es noch nicht hergestellt. Das bedeutet, dass a) für hohe As-Anteile oder b) für hohe Bi-Anteile die Gitterstruktur die Zinkblende sein wird.

In Abb. 4.5, rechtes Bild ist die Abhängigkeit der Gitterkonstante über dem Wismutanteil angegeben. Die Messdaten von Proben mit geringem Wismutanteil aus [8] wurden nach dem Vegard-Gesetz linear extrapoliert, damit wurde dann auf die Gitterkonstante von GaBi geschlossen. Die erhaltene Gitterkonstante stimmt gut mit den aus Simulationen und Messungen gewonnenen Daten überein, weshalb die Vermutung nahe liegt, dass der Materialverbund dieses Gesetz erfüllt. In [80] werden die Gitterkonstanten für Zinkblende Ga(AsBi) mit 0%, 25%, 50%, 75% und 100% GaBi ausgerechnet und ein empirischer Fit nach folgender Gleichung durchgeführt:

$$a(x) = xa_{\text{GaBi}} + (1 - x)a_{\text{GaAs}} - x(1 - x)b . \quad (4.2)$$

a ist hier die Gitterkonstante, x der Anteil GaBi im Ga(AsBi) und b ein Fitparameter, der zu $b = -0.19$ bestimmt wurde. Dieses Modell weicht leicht vom Vegard-Gesetz ab und stellt eine Korrektur dar. In Veröffentlichung [80] werden die Gitterkonstanten für gemessene Daten systematisch überschätzt, sodass diese Aussage weiterer Verifikation bedarf.

4. Das Materialsystem Ga(AsBi)

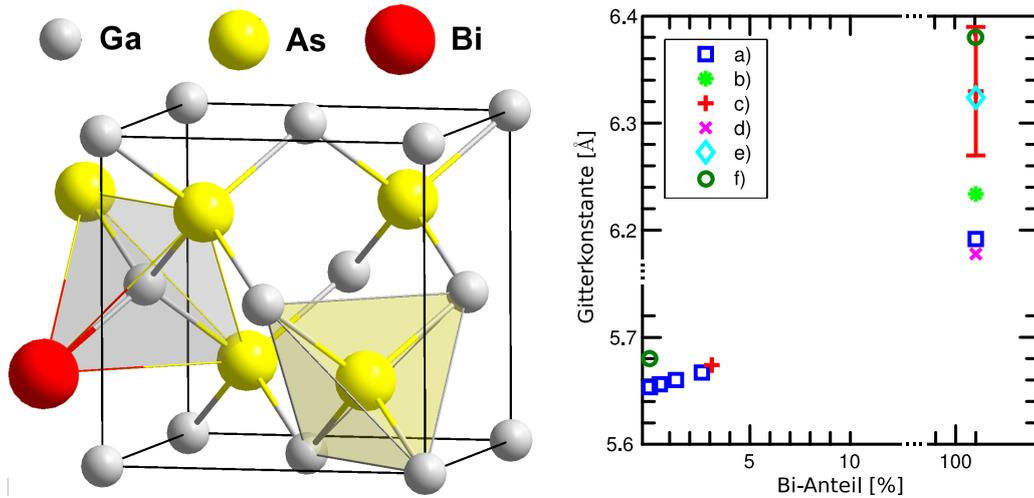


Abb. 4.5.: Links: Die Zinkblendestruktur (aus [78])– die meisten III-V-Halbleiter wachsen in Zinkblendestruktur, u.a. GaAs – grau: Ga, gelb: As. Diese Struktur wird bei der Einlagerung von Bi beibehalten, wobei Bi das As substituiert.

Rechts: Die Gitterkonstante von $\text{Ga}(\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x)$ über dem Wismutanteil

- a) [8], Messung & Extrapolation
- b) [8], Zitat einer unzugänglichen Quelle, DFT-Rechnung
- c) [55], Messung (extrapoliert)
- d) [79], DFT-Rechnung
- e) [10], DFT-Rechnung
- f) [80], DFT-Rechnung, Mittelung der angeg. Werte

4.4.2. Bandstruktur im VBAC-Modell

Die Bandstruktur von Ga(AsBi) wird erfolgreich durch das Valenzband-Anticrossing-Modell (VBAC) beschrieben [58, 81, 82]. Die Wismutniveaus liegen im Bereich des Valenzbandes von GaAs, deshalb wird im Wesentlichen nur die Bandkante von GaAs beeinflusst. Das Bandschema von Ga(AsBi) kann man im Rahmen der $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Theorie in Übereinstimmung mit dem Experiment beschreiben. Es gibt den Verlauf der Bandkante über dem Wismutanteil in Übereinstimmung mit den aktuellen verfügbaren Proben wieder, z.B. in Ref. [81]. Das normale Bandschema ist in Abb. 4.6 dem vom Bi-beeinflussten Bandschema gegenübergestellt.

Die Valenzbänder des Wismuts (Schwerloch- und Leichtlochband) spalten jeweils in ein E_+ - und ein E_- -Band auf. Durch diese Aufspaltung kommt es a) zu einer Verringerung der Bandkante in Übereinstimmung mit dem Experiment (siehe Ref. [81]) und b) zu einem zunehmenden Abspalten des Split-Off-Bandes, (siehe Ref. [81]), was für Spintronic-Anwendungen interessant ist.

Obwohl dieses Modell die Bandlücke sehr gut beschreibt, sind die PL-Spektren, die in Ref. [58] errechnet werden, nicht identisch mit den gemessenen. Das bedeutet, dass im VBAC-Modell nicht alle mikroskopischen Eigenschaften des Ga(AsBi) enthalten sind. Diese Abweichung kann man sich mit der auftretenden Unordnung erklären, da man im VBAC-Modell ideale Kristalle annimmt. Das ist ein Grund dafür, weshalb man diese kinetische Monte-Carlo-Simulation durchführt.

4.5. Ergebnisse der Simulation im Vergleich mit dem Experiment

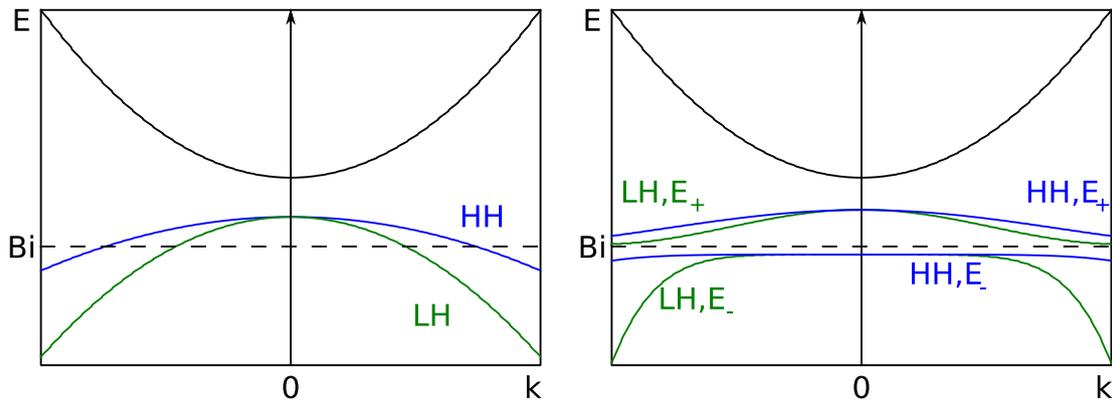


Abb. 4.6.: Links: Das Bandschema von GaAs mit den Bi-Defektenergien
 Rechts: Das Bandschema von Ga(AsBi) mit geringem Bi-Anteil – die Bänder splitten jeweils in ein E_+ - und ein E_- -Band auf und es kommt zur Verkleinerung der Bandkante.

4.5. Ergebnisse der Simulation im Vergleich mit dem Experiment

Im Folgenden wird beschrieben, mit welchen Parametern die kinetische Monte-Carlo-Simulation, die in Kapitel 3.1.2 auf Seite 24 beschrieben wird, geeignet ist, um die Photolumineszenz im ungeordneten Ga(AsBi) zu beschreiben. Zuerst wird ein Ansatz mit einer Zustandsdichte gemacht, der eine einzige Energieskala zugrunde liegt und festgestellt, dass dieses Modell nicht ausreicht, um das Experiment konsistent zu beschreiben. Deshalb wird ein Zwei-Skalen-Modell entwickelt, das die Probleme des Ein-Skalen-Modells behebt. Es zeigt sich, dass dieses Modell darüberhinaus sogar die zeitliche Entwicklung der Photolumineszenz quantitativ beschreiben kann.

4.5.1. Das Einskalenmodell

Das Einskalenmodell, das im Kapitel 3.1.2 auf Seite 24 beschrieben wird, wurde bspw. erfolgreich auf (GaIn)(AsN) angewendet [53]. Dieser Ansatz wurde zuerst auch für Ga(AsBi) versucht, wobei das Modell an dieser Stelle inkonsistent ist [51]. Betrachtet man z.B. die Abhängigkeit der Halbwertsbreite des PL-Spektrums über der Temperatur in Abb. 4.7, dann gibt es zwei charakteristische Effekte, die im Modell auftauchen müssen. Zum einen ist das Maximum bei der charakteristischen Temperatur, der in der Abbildung im Experiment (links) und in der exponentiellen Skala (rechts) zu sehen ist. Bei der gaußschen Zustandsdichte ist dieses Maximum nicht zu sehen, weshalb diese Skala nicht infrage kommt. Der zweite Effekt ist die Halbwertsbreite bei $T = 0\text{ K}$. Die Temperatur, bei der sich das Maximum befindet, lässt Rückschlüsse auf die charakteristische Energieskala zu. Dieses befindet sich bei Ga(AsBi) bei ca. 140 K (Abb. 4.7, links), was zu einer Energieskala $\varepsilon_0 \approx 10 - 12\text{ meV}$ führt. Die initiale Halbwertsbreite bei einer exponentiellen Zustandsdichte bei $T = 0\text{ K}$ beträgt etwa $2,4 \cdot \varepsilon_0$ (Abb. 4.7, rechts) – das entspricht ca. 24–30 meV. Im Experiment sieht man jedoch, dass es knapp 70 meV sind (Abb. 4.7, links). Da diese charakteristischen Größen unabhängig von allen anderen Parametern sind (siehe Kapitel 3.2.1 auf Seite 32), ist die exponentielle Zustandsdichte

4. Das Materialsystem Ga(AsBi)

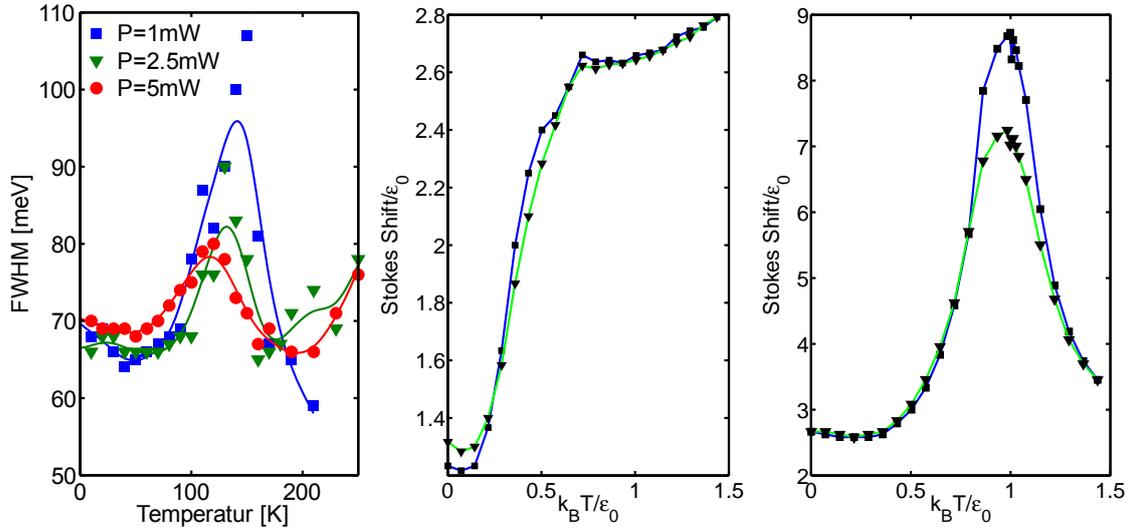


Abb. 4.7.: Links: Die Halbwertsbreite des Ga(AsBi) (gemessen)

Mitte: Die Halbwertsbreite, simuliert mit einer Gauß'schen Skala mit $N_0\alpha^2 = 0.15$ bzw. 0.25 (grün bzw. blau)

Rechts: Die Halbwertsbreite, simuliert mit einer exponentiellen Skala mit $N_0\alpha^2 = 0.15$ bzw. 0.25 (grün bzw. blau)

ungeeignet, um das Experiment zu beschreiben. Bei der Gauß'schen Skala verschwindet dieser Peak sogar, sodass auch diese Skala ungeeignet zur Beschreibung des Experimentes ist. Selbst eine Zustandsdichte mit einem anderen Verhältnis $\exp\left(-\frac{\varepsilon\gamma}{\varepsilon_0}\right)$, wobei γ eine reelle Zahl ist, wird diese grundlegenden Probleme nicht auflösen, zumal eine solche Zustandsdichte physikalisch schwierig zu rechtfertigen ist.

Des weiteren beobachtet man, dass die Proben bei höheren Temperaturen eine signifikante Stokes-Verschiebung aufweisen (siehe Abb. 4.8, rechts), was mit einer exponentiellen Skala nicht zu erklären ist, sondern nur mit einer Gauß-Skala (siehe Abbildungen 3.6 auf Seite 33 und 3.9 auf Seite 36, jeweils links).

4.5.2. Das Zweiskalenmodell

Man vermutet jedoch, dass Wismut dazu neigt, Cluster zu bilden, was im Jahr 2011 in Ref. [83] (erst nach Etablierung des Modells) sogar direkt mit dem Elektronenmikroskop gemessen wurde. Aus diesem Fakt resultiert die Idee, zwei Energieskalen einzuführen, die die Zustandsdichte beschreiben [50, 51]. Dieses Modell wurde bereits in Abschnitt 3.1.3 auf Seite 27 eingeführt. Genauer genommen wird für die Alloy-Skala eine gaußsche Zustandsdichte angenommen, da die Zustandsdichte in der Absorptionsmessung (Abb. 4.1) gaußförmig ist:

$$g_1(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\varepsilon_1}} \exp\left(-\frac{\varepsilon^2}{2\varepsilon_1^2}\right) \quad (4.3)$$

Da sich die mittlere Energie dieser Skala als sehr groß herausgestellt hat, wurden für die Simulation Multiphononprozesse mit einbezogen. Dabei wurde lediglich die Phononenergie

4.5. Ergebnisse der Simulation im Vergleich mit dem Experiment

von GaAs mit 36 meV in Betracht gezogen, da der Einfluss bei 4,5 % GaBi-Gehalt als gering eingestuft werden kann.

Für die Cluster-Skala nimmt man weiterhin die exponentielle Skala an, die auch dazu benötigt wird, den Peak bei der Halbwertsbreite über der Temperatur (siehe Abb. 4.7, links) zu modellieren. Dieses Zweiskalenmodell wurde inkl. der Definition der Parameter bereits in Kapitel 3.1.3 auf Seite 27 eingeführt. Dort befindet sich auch eine grafische Darstellung (Abb. B.1).

$$g(\varepsilon) = \frac{N}{\varepsilon_2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\varepsilon_2}\right) . \quad (4.4)$$

Dieses Modell soll dazu geeignet sein, die zeitintegrierten Simulationsergebnisse (S-shape, spektrale Breite der Lumineszenz) wiederzugeben. Dabei gibt es einige Einschränkungen im Parameterraum:

Die Debyefrequenz wird in der Literatur für Festkörper in der Größenordnung von 10^{12} bis 10^{14} Hz angegeben [44, 53] bzw. ist indirekt durch das Produkt $\nu\tau$ gegeben [45, 54] – Frequenzen im Bereich von über 10^{14} Hz sind im Bereich des sichtbaren optischen Spektrums und von daher nicht sinnvoll. Die Lebensdauer der Exzitonen τ_2 ist in der Regel im Nanosekundenbereich – dieser Parameter kann aus dem Experiment durch die Zerfallszeit der PL-Intensität extrahiert werden. τ_1 bestimmt den Aufbau der Photolumineszenz und kann daher aus dem Experiment grob abgeschätzt werden. Das Produkt $\nu_i\tau_i$ ist ein Maß für die Anzahl der Exzitonensprünge auf der i -ten Skala.

Des Weiteren können $N_1\alpha_1^2$ bzw. $N_2\alpha_2^2$ als beliebig zwischen 0 und 1 gewählt werden. Für Werte größer als eins überlappen die Nachbarzustände so stark, dass die Gültigkeit der Miller-Abrahams-Raten verletzt wird (siehe Kapitel 2.2.3 auf Seite 15). $N_1\alpha_1^2$ und $N_2\alpha_2^2$ sind dabei als unabhängig zu betrachten, da die Dichte der Zustände im Cluster unabhängig von der Dichte der Cluster an sich ist.

Das Parameterset hat die Aufgabe, folgende Kenngrößen zu simulieren:

- Die konsistente Temperaturabhängigkeit der Kenngrößen der Spektren, d.h. der Breite und der Position.
- Den zeitlichen als auch den spektralen Zerfall der PL (transientes Verhalten).

Erweitert man das Modell um nichtstrahlende Rekombination tief liegender Störstellen, kann man das *Quenching*² der PL über der Temperatur modellieren [7]. Dabei tritt ein weiterer Effekt auf – die Verkürzung der PL-Lebensdauer bei höheren Temperaturen, die ohne die nichtstrahlende Rekombination nicht im Modell steckt [46, 84], jedoch gemessen wird. Mehr dazu im Abschnitt 4.5.6 auf Seite 61.

4.5.3. Temperatur- und Leistungsverhalten des zeitintegrierten PL-Spektrums

Charakteristisch für die Photolumineszenz bei 0 K ist eine sehr hohe Halbwertsbreite. Ausgehend von der charakteristischen Temperatur, bei der sich das Maximum in der Halbwertsbreite

²Als Quenching bezeichnet man die Senkung der PL-Intensität, in diesem Fall mit steigender Temperatur.

4. Das Materialsystem Ga(AsBi)

befindet, erhält man eine Energieskala von 10-12 meV. Eine solche Skala führt zu einer anfänglichen Halbwertsbreite von ca. 24 – 30 meV. (Abb. 4.7) Berücksichtigt man, dass das resultierende PL-Spektrum eine Faltung aus dem resultierenden Spektrum der ersten Skala und der zweiten Skala ist (siehe Kapitel 3.2 auf Seite 30), dann kann man die Breite der ersten Energieskala in etwa auf 40–50 meV für eine Gauß'sche Skala abschätzen³.

Um die Pumpleistungsabhängigkeit der Spektren abzuschätzen, verwendet man den Parameter $N_2\alpha_2^2$, da durch verstärktes Pumpen immer mehr Zustände besetzt werden und durch das Pauliprinzip die Beweglichkeit der Exzitonen im Ortsraum reduziert wird. Das ist in etwa gleichbedeutend mit der Reduktion der Dichte der Zustände im Ortsraum. Stärkeres Pumpen wird auf die Alloy-Skala einen sehr geringen Einfluss haben, weshalb man den Parameter $N_1\alpha_1^2$ konstant halten kann und man ihn aus der PL bei 0 K extrahieren kann.

Aus dem Fit der PL-Zerfallszeit (in Kapitel 4.5.4 auf Seite 58) erhält man $\tau_2 \approx 4 ns$ und für ν_2 hat man den bereits diskutierten Spielraum. Da man auf der Cluster-Skala sehr viele Hüpfprozesse im Vergleich zur Alloy-Skala vermutet, ist die intuitive Herangehensweise, dass das Produkt $\nu_2\tau_2$ größer sein sollte als $\nu_1\tau_1$. Das verträgt sich mit einer sehr kurzen Einfangszeit der Cluster τ_1 , die aus dem quasi instantanen PL-Anstieg in Abb. 4.10, Inset in Kapitel 4.5.4 geschlossen werden kann. Da man ν_1 nicht größer als 10^{14} Hz setzen kann und die Zeitauflösung der gemessenen Spektren 4 ps beträgt, was demnach in etwa eine obere Grenze für τ_1 ist, ist der Parameter $\nu_1\tau_1$ kleiner als 400, während $\nu_2\tau_2$ im Bereich von 4'000 bis 400'000 liegen kann.

Aus den genannten Grenzen und dem Anpassungsverfahren kann man verschiedene Parametersets für die erste Skala extrahieren. Für die zweite Skala erhalten wir $\tau_2 = 4 ns$, $\nu_2 = 2,5 \cdot 10^{12}$ Hz, $N_2\alpha_2^2$ je nach Leistung (siehe Abbildung 4.8) und $\varepsilon_2 = 11 meV$. Der Fit für die Zerfallszeiten, wie in Abschnitt 3.1.3 auf Seite 27 erläutert, wird im Kapitel 4.5.4 durchgeführt. In der zugehörigen Grafik wurde das Varshni-Verhalten der Bandkante berücksichtigt. Für hohe Temperaturen nimmt man an, dass das PL-Maximum der Bandkante folgt und erhält die Varshni-Parameter $\alpha = 0,274 meV/K$ bzw. $\beta = 468 K$. Aufgrunddessen unterscheidet sich die Abbildung 4.8 von Abbildung 4.2, rechts.

Bei der Interpretation des Vergleichs in Abb. 4.8 sollte man beachten, dass man annimmt, dass die Bandkante dem Varshni-Verlauf folgt. Die Abweichungen oberhalb 150 K lassen sich auf die Temperaturverschiebung des Spektrums auf der ersten Skala zurückführen. Des weiteren ergeben sich in der Theorie oberhalb der charakteristischen Temperatur auch wesentliche Fragen, z.B. in wie weit die Miller-Abrahams-Raten noch gültig sind.

In Abbildung 4.9 wird die Breite der PL in Abhängigkeit von der Temperatur verglichen, die Simulation auf der linken Seite und die Messung an der Referenzprobe auf der rechten Seite. Dort sieht man eine gute Übereinstimmung der Halbwertsbreite für tiefe Temperaturen, die bei Temperaturen oberhalb von 150 K den Verlauf nur noch qualitativ wiedergibt. Ein Grund kann natürlich die Einschränkung der Miller-Abrahams-Indizes auf lokalisierte Zustände mit kleinem Überlapp sein. Es ist auch möglich, dass die Beweglichkeit der Exzitonen bei hoher Temperatur steigt, da die mittlere Lokalisierungslänge zunimmt, die in der Simulation konstant angenommen wird. Streng genommen ist diese eine Funktion der Energie (siehe Kapitel 2.2.2 auf Seite 13). Für steigende $N\alpha^2$ sieht man z.B. in Abb. 4.9, links, dass die Breite für steigende $N_2\alpha_2^2$ schneller mit der Temperatur fällt. Das kann ein Grund sein, weshalb die Breite der PL

³Bei der Faltung zweier Gauß-Funktionen erhält man eine Gaußfunktion, deren Breite die Summe der Breiten der einzelnen Gauß-Funktionen ist. Da die PL-Spektren keine Gauß-Spektren sind, aber ähnlich aussehen, kann man das als grobe Abschätzung verwenden.

4.5. Ergebnisse der Simulation im Vergleich mit dem Experiment

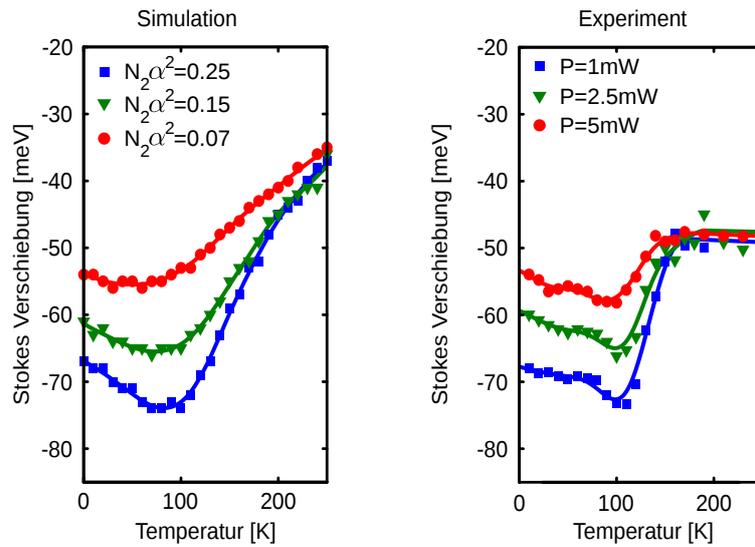


Abb. 4.8.: Der simulierte S-shape (links) und der gemessene (rechts). Man erkennt eine sehr gute Übereinstimmung im Bereich bis 150 K. Oberhalb dieser Temperatur stellt sich die Frage, ob das PL-Maximum der Bandkante folgt und die Theorie aufgrund der Näherungen nicht mehr anwendbar ist. Ein weiterer Grund für die Abweichung kann auch die Zustandsdichte sein, die nicht exakt gaußförmig bzw. exponentiell verteilt ist. Weitere Erläuterungen im Text.

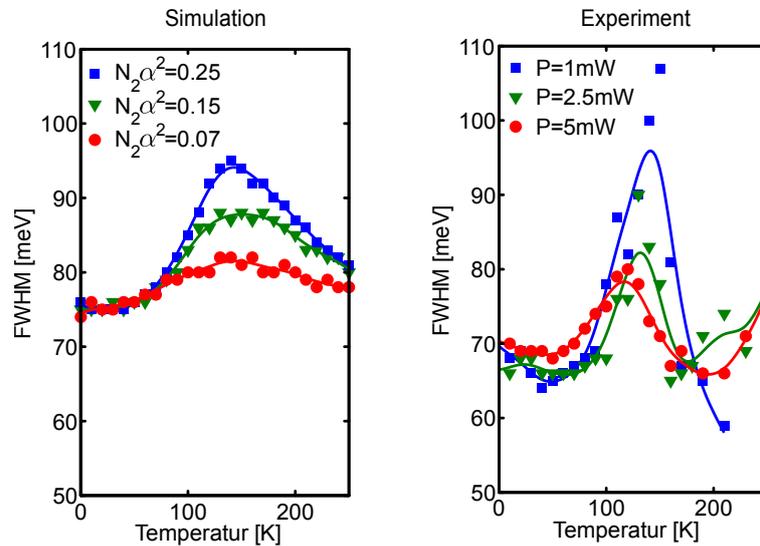


Abb. 4.9.: Die simulierte PL-Halbwertsbreite (links) und die gemessene (rechts). Man erkennt eine sehr gute Übereinstimmung im Bereich bis ca. 150 K. Bei höheren Temperaturen fällt die Breite im Experiment schneller ab.

in Abbildung 4.9, die unabhängig von all diesen Bandkanteneinflüssen ist, oberhalb von 150 K nicht mehr so gut mit dem Experiment übereinstimmt. Eine weitere Ursache kann auch sein, dass die wahre Verteilung der Cluster von der idealisierten in der Simulation abweicht.

4. Das Materialsystem Ga(AsBi)

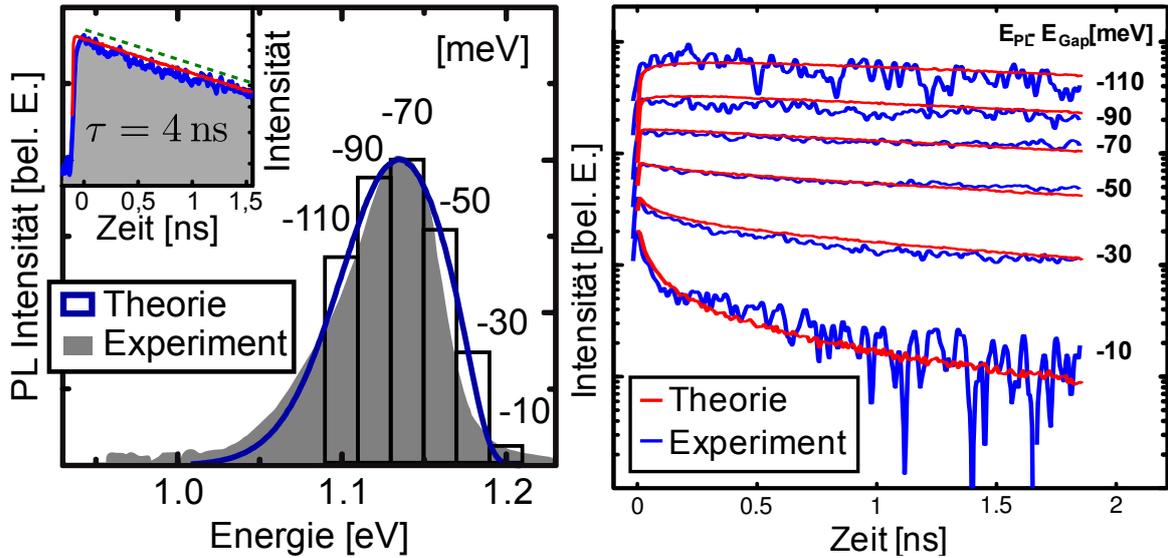


Abb. 4.10.: Der Vergleich zwischen Theorie und Experiment bei $T=10\text{K}$ und $2,5\text{ mW}$ Pumpleistung: Das zeitintegrierte PL-Spektrum (links), der Fit der Zerfallszeit (Inset, grüne Linie, verschoben) mit dem Ergebnis $\tau_2 \approx (4.25 \pm 0.23)\text{ ns}$, die simulierte Zerfallszeit (Inset, rote Linie) und der Messung (Inset, blaue Linie) und die zugehörigen spektralen Bereiche (schwarze Boxen, links), in denen die Transienten (rechts) dargestellt wurden.

Im Endeffekt erhält man aber mit dem Zweiskalenmodell eine zufriedenstellende und konsistente Erklärung für die offenen Punkte im Einkalenmodell und die Vermutung der Bi-Cluster hat sich sogar im Experiment bestätigt [69].

4.5.4. Zeitabhängige Simulationsergebnisse

Durch die Messung der Zeitabhängigkeit der Photolumineszenz ist es möglich, nicht nur das Produkt $\nu\tau$ zu bestimmen wie z.B. in [50], sondern auch die Dynamik auf den einzelnen Skalen zu untersuchen. Sie ist sowohl durch die Zeiten $\tau_1 < 5\text{ ps}$ und $\tau_2 \approx 4\text{ ns}$ gegeben als auch durch die Debye-Frequenzen von $\nu_1 = 10^{14}\text{ Hz}$ und $\nu_2 = 2.5 \cdot 10^{12}\text{ Hz}$.

Wie bereits in Abschnitt 3.1.3 auf Seite 27 erläutert, wird der Fit der Gesamtintensität über der Zeit durchgeführt (siehe Inset Abb. 4.10, grüne Linie). Man erhält das Ergebnis $\tau_2 \approx (4.25 \pm 0.23)\text{ ns}$, was in Zukunft mit $\tau_2 \approx 4\text{ ns}$ identifiziert wird. Für die Simulation ist das ausreichend genau, um eine sehr gute Übereinstimmung des zeitlichen Verlaufs der PL-Intensität zu bekommen (siehe Inset Abb. 4.10, rote Linie). In gleicher Weise stimmt auch das PL-Spektrum in Abb. 4.10 mit der Theorie überein.

Der Kreuztest für die Dynamik sind jedoch die Transienten. Diese sind in Abb. 4.10, rechts dargestellt. Die Transienten sind die in den zeitaufgelösten Spektren (Abb. 4.4) über einen spektralen Bereich integrierten Zeitreihen. Die Integration erstreckt sich über jeweils $\pm 10\text{ meV}$. Diese spektralen Bereiche sind in der Abbildung 4.10 links durch schwarze Rahmen eingezeichnet und die angegebenen Werte in meV (jeweils links und rechts in der Abbildung) entsprechen der zugehörigen Stokes-Verschiebung, die jeweils von der Bandkante mit $E_{\text{gap}} = 1,21\text{ eV}$ ge-

4.5. Ergebnisse der Simulation im Vergleich mit dem Experiment

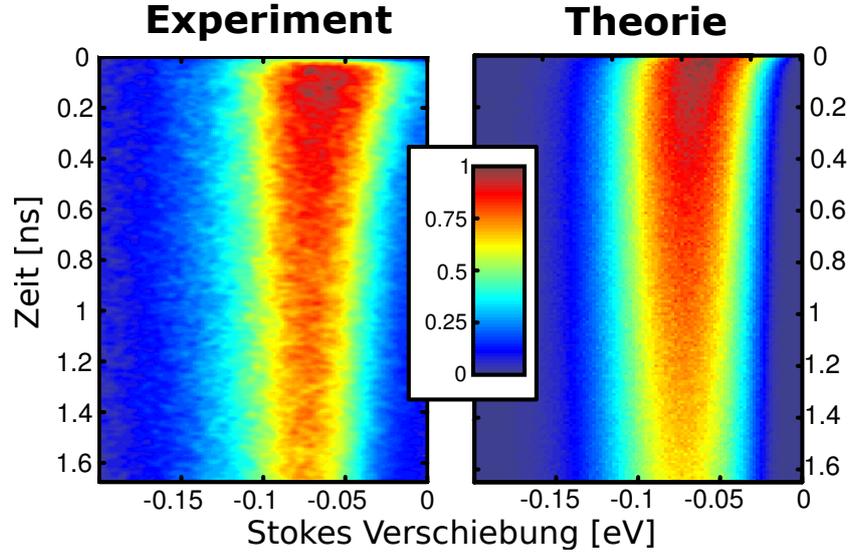


Abb. 4.11.: Ein Falschfarbenplot der gemessenen und simulierten PL von Ga(AsBi) bei 10 K. Die Pumpleistung beträgt 2,5 mW bzw. $N_2\alpha_2^2=0.15$. Die horizontale Achse ist die Stokes-Verschiebung und die vertikale die Zeit nach der Anregung.

messen wurde. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ist nahezu perfekt und wird mit den Parametern $N_1\alpha_1^2 = 0,07$ und $\varepsilon_1 = 45$ meV [85] erzielt. Die zugehörige Messung ist bei 2,5 mW Pumpleistung durchgeführt worden, was dem über dem Temperaturverlauf angeftteten $N_2\alpha_2^2 = 0,15$ entspricht.

In Abb. 4.11 sind sowohl die zeitaufgelösten Spektren der Simulation (links) als auch des Experiments (rechts) dargestellt. Die PL-Intensität wird in einer Falschfarbendarstellung als Funktion der Energie (horizontale Achse) und der Zeit (vertikale Achse) gezeigt. Auch hier ist die Übereinstimmung offensichtlich. Zusammenfassend lässt sich also aussagen, dass mit einem physikalisch relevanten Parameterset das Temperaturverhalten, die Dynamik und auch die Spektren an sich mit dem gegebenen Modell in sehr gute Übereinstimmung gebracht werden können.

Es gibt auch noch andere Parametersätze, die das zeitintegrierte Spektrum bei 10 K in gleicher Weise wiedergeben, jedoch ist da die Übereinstimmung der PL-Breite und der Transienten nicht in der gleichen Qualität wie für das diskutierte Parameterset gegeben. Die Parameter in Tabelle 4.2 sind ohne Rücksicht auf physikalische Grenzen angegeben und die zugehörigen Spektren sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Weil das zeitintegrierte Spektrum vom Produkt der Parameter $\nu_1\tau_1$ bzw. $\nu_2\tau_2$ abhängt, kann man unter Beobachtung einer um ein bis zwei Größenordnungen langsameren Dynamik auf der ersten Skala die Debye-Frequenz entsprechend anpassen, sodass die physikalischen Grenzen für diese Frequenz wieder eingehalten werden. Obwohl die Kenngrößen (Position, Breite) in etwa gleich sind, ist die Form und die Schiefe der PL leicht verschieden.

4. Das Materialsystem Ga(AsBi)

Erste Skala	Set 1	Set 2	Set 3	Set 4	Set 5
ν_1 [s ⁻¹]	$5 \cdot 10^{17}$	$5 \cdot 10^{13}$	$5 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^{14}$	$5 \cdot 10^{16}$
τ_1 [ps]	2	2	2	2	2
$N_1\alpha_1^2$	0.01	0.1	0.03	0.05	0.01
E_1 [meV]	42	50	41	43	58
Verteilung	Gauß'sch	Gauß'sch	Gauß'sch	Gauß'sch	Gauß'sch

Tab. 4.2.: Überblick über die verschiedenen möglichen Parametersets für die erste Energieskala. Man beachte, dass die Parameter nicht alle physikalisch relevant sind. Das betrifft insbesondere die Debye-Frequenz ν_1 , die nicht größer als 10^{14} Hz sein darf.

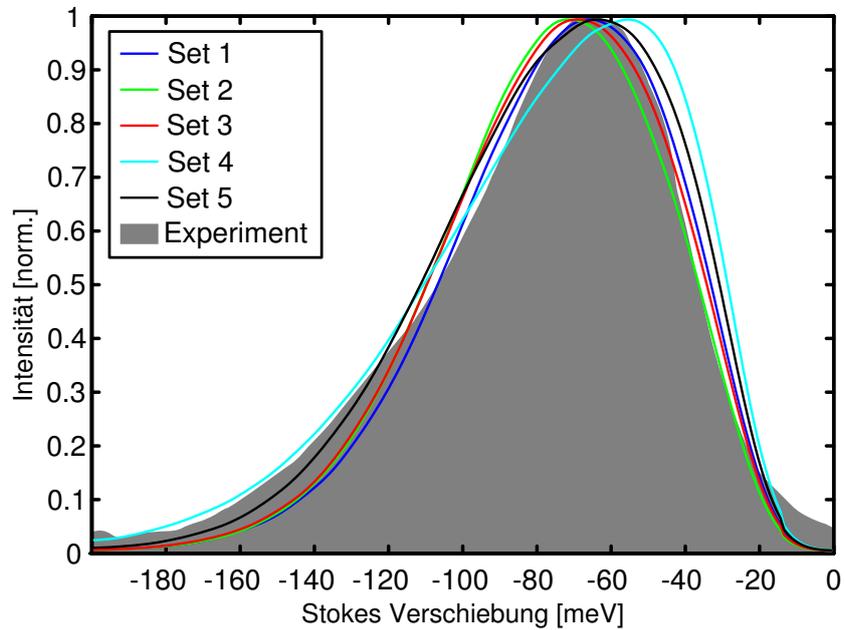


Abb. 4.12.: Verschiedene PL-Spektren mit verschiedenen ersten Skalen:

- Set 1: $E_1 = 42$ meV, $\nu_1 = 5 \cdot 10^{17}$ Hz, $N_1\alpha_1^2 = 0.01$
- Set 2: $E_1 = 41$ meV, $\nu_1 = 5 \cdot 10^{15}$ Hz, $N_1\alpha_1^2 = 0.03$
- Set 3: $E_1 = 43$ meV, $\nu_1 = 5 \cdot 10^{14}$ Hz, $N_1\alpha_1^2 = 0.05$
- Set 4: $E_1 = 50$ meV, $\nu_1 = 5 \cdot 10^{13}$ Hz, $N_1\alpha_1^2 = 0.1$
- Set 5: $E_1 = 58$ meV, $\nu_1 = 5 \cdot 10^{16}$ Hz, $N_1\alpha_1^2 = 0.01$

4.5.5. Backhopping und strahlende Rekombination von der ersten Skala

Effekte wie backhopping oder nichtstrahlende Rekombination von der ersten Skala haben sich nicht als notwendig erwiesen bzw. führen zu keiner besseren Übereinstimmung. Deshalb sind sie für das Materialsystem ohne Relevanz. Für andere Materialsysteme, die auch Unordnung zeigen, kann es jedoch sein, dass sie einen Einfluss haben.

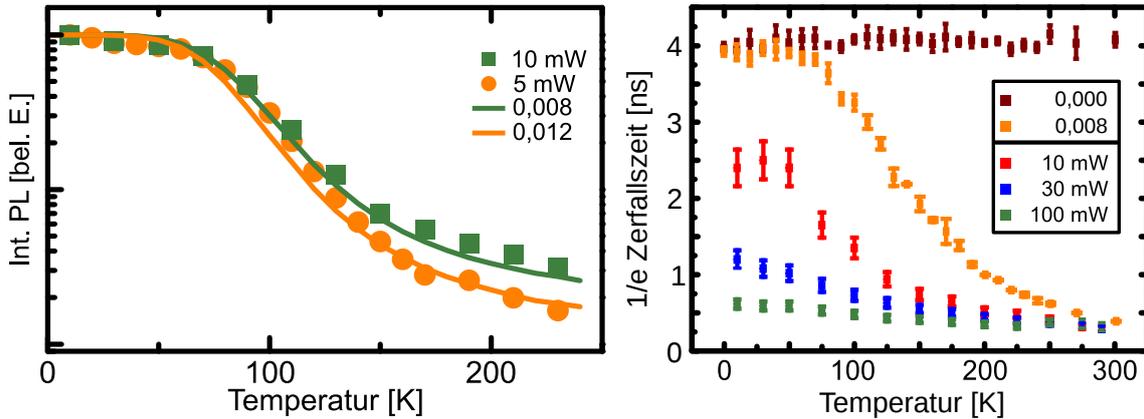


Abb. 4.13.: Links: Die Abhängigkeit der Gesamtintensität der PL über der Temperatur, entnommen aus [50], mit freundlicher Genehmigung.
 Rechts: Die Abhängigkeit der 1/e–Zerfallszeit der PL über der Temperatur bei Berücksichtigung nichtstrahlender Rekombination (orange) und ohne nichtstrahlender Rekombination (braun) und die experimentellen Messungen bei verschiedenen Anregungen (blau, rot und grün).

4.5.6. Nichtstrahlende Rekombination

Nichtstrahlende Rekombination hat Folgen im Bezug auf die Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz: Zum einen führt es zum PL-quenching, zum anderen zu einer Verkürzung der Zerfallszeiten. Diese Effekte sind in Abbildung 4.13 dargestellt. In der linken Grafik ist das PL-quenching dargestellt, das bei verschiedenen starken Pumpleistungen im Experiment verschieden stark ausfällt (Quadrate bzw. Kreise in der Grafik). Das kann man in der Simulation unter dem Einbezug nichtstrahlender Rekombination nachvollziehen (durchgezogene Linien). Der zugehörige Parameter in der Legende ist das Verhältnis der nichtstrahlend zerfallenden Exzitonen zu der Gesamtzahl der Exzitonen $n_{nr}/(n_r + n_{nr})$, wobei n_r der Anteil strahlend zerfallender Exzitonen ist und n_{nr} der Anteil nichtstrahlend zerfallender Exzitonen.

In der rechten Abbildung sind die 1/e–Zerfallszeiten über der Temperatur mit und ohne nichtstrahlende Rekombination (braun und orange) und die experimentellen Zerfallszeiten der Ga(As_{0,955}Bi_{0,045}) dargestellt. Man erkennt, dass die Verkürzung der Zerfallszeit auf die nichtstrahlende Rekombination zurückzuführen ist (vergleiche die Simulation für $n_{nr}/(n_r + n_{nr}) = 0,000$ bzw. $0,008$). Das kann man damit erklären, dass die nichtstrahlende Rekombination einen weiteren Zerfallskanal darstellt, der bei höheren Temperaturen immer wahrscheinlicher wird. Da man nur den strahlenden Zerfall detektieren kann und nichtstrahlende Rekombination nicht detektierbar ist, erscheint dieser zeitlich verkürzt.

Für die 10 mW-Messung wurde $n_{nr}/(n_r + n_{nr}) = 0,008$ als Anteil nichtstrahlender Rekombination identifiziert und führt zu einer sehr guten Übereinstimmung von Simulation und Experiment (siehe Abbildung links). Diese quantitative Übereinstimmung betrifft jedoch nicht die Zerfallszeit der PL (Abbildung rechts), jedoch stimmt der Trend überein. Die Ursache ist die, dass bei 10 mW Pumpleistung die Niedrigdichtenäherung unabhängiger Exzitonen nicht mehr gerechtfertigt ist. Deshalb ergibt sich experimentell eine Verkürzung der Zerfallszeit von 4 ns bei 3 mW (Niedrigdichtenäherung gültig, wie man an der Übereinstimmung von Simula-

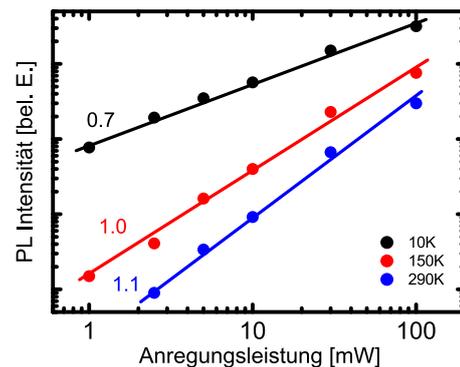
4. Das Materialsystem Ga(AsBi)

tion und Experiment in Kapiel 4.5.4 auf Seite 58 sieht) auf 2,5 ns bei 10 mW. Dieser Effekt verstärkt sich für noch höhere Leistungen, bis das PL-Quenching und die damit verbundene Zerfallszeitenverkürzung bei 100 mW Anregungsleistung fast verschwindet.

Eine Vermutung für dieses Verschwinden des PL-quenchings ist, dass es auch leistungsaktiviert ist, d.h. je stärker die Probe gepumpt wird, desto mehr Exzitonen zerfallen nichtstrahlend. Diesen Zusammenhang kann man anschaulich verstehen: Je mehr lokalisierte Störstellen besetzt sind, desto weniger Hopping findet zwischen den Zuständen statt und desto größer ist die Wahrscheinlichkeit für Rekombination und dementsprechend auch für nichtstrahlende Rekombination. In diesem Fall fällt der zusätzliche Einfluss des Quenchings durch die Temperatur nicht mehr so sehr ins Gewicht.

Das könnte man anhand des Zusammenhangs zwischen Pumpleistung und PL-Leistung feststellen. Steigt die PL-Leistung im gleichen Verhältnis wie die Pumpleistung (1:1), ändert sich das Verhältnis von Rekombination über die lokalisierten Störstellen und strahlendem Zerfall nicht in Abhängigkeit von der Leistung. Steigt sie jedoch langsamer an, dann ist die Rekombination über die Störstellen leistungsabhängig. Dieses Verhalten wurde sogar gemessen: in Abbildung 4.14 steigt die PL-Intensität mit zunehmender Pumpleistung bei niedrigen Temperaturen schwächer an als bei hohen Temperaturen, d.h. der Kanal für nichtstrahlende Rekombination wird bei tiefen Temperaturen hauptsächlich leistungsaktiviert, bei höheren Temperaturen spielt die Pumpleistung eine untergeordnete Rolle.

Abb. 4.14.: Die Darstellung der relativen PL-Intensitätszunahme bei steigender Pumpleistung: Bei tiefen Temperaturen ist der Anstieg der PL-Intensität geringer als bei hohen. Das kann durch eine pumpleistungsinduzierte Aktivierung des nichtstrahlenden Zerfallskanals erklärt werden.



Es scheint die Zerfallszeit von 0,4 ns ($\approx \tau_2/10$) ein unteres Limit für hohe Anregung resp. hohe Temperatur zu sein, gegen die auch die theoretische Kurve mit nichtstrahlender Rekombination verläuft.

Könnte man diese Messung für noch kleinere Anregungsleistungen durchführen (z.B. 3 mW, für die das verwendete Parameterset gültig ist), dann ergibt sich unter Umständen sogar quantitative Übereinstimmung, denn (1) die Zerfallszeit beträgt bei 10 K in etwa 4 ns (siehe Kapiel 4.5.4) und (2) die Breite des Plateaus der Zerfallszeit bei tiefen Temperaturen und bei kleiner Anregungsleistung nimmt mit zunehmender Leistung ab. Das bedeutet, dass man für geringere Leistungen eine Zunahme dieser Plateaubreite erwartet und die Simulation ($n_{nr}/(n_r + n_{nr}) = 0,008$ gegen 10 mW) erzeugt ein breiteres Plateau als die 10 mW-Messung offenbart.

Es wird jedoch schwierig sein, diese Voraussage experimentell zu überprüfen, denn das PL-quenching nimmt bei geringerer Leistung zu. Zusätzlich hat man aufgrund der geringeren Leistung auch weniger PL-Ausbeute. Damit kann man abschätzen, dass bei 5 mW Laserleistung nur ca. 20–25% der PL-Intensität im Vergleich zu 10 mW bei etwa 200 K und darüber

4.5. *Ergebnisse der Simulation im Vergleich mit dem Experiment*

zur Verfügung steht. Durch das aufkommende Rauschen lässt sich dann die $1/e$ -Zerfallszeit nicht mehr zuverlässig bestimmen.

Die Abhängigkeit der Zerfallszeit von der Temperatur wäre ein interessanter, weiterer Punkt dieser Simulation, sodass man mit einem Parametersatz alle hier diskutierten Effekte mit dem Experiment in Übereinstimmung bringen kann. Es erfordert jedoch weitere Messungen, um diese Aussage mit Sicherheit treffen zu können.

5. Die CdSe/ZnS-Halbleiternanokristalle

5.1. Einleitung

Im folgenden Kapitel sollen Hoppingprozesse auf der Oberfläche vom CdSe-ZnS *Core-Shell Quantenpunkten* betrachtet werden – das sind Halbleiternanokristalle, die aus einem CdSe-Kern (Core) und einer ZnS-Hülle (Shell) bestehen. Man vermutet einen Einfluss dieser Hüpfprozesse auf die optischen Eigenschaften des Quantenpunktes. Daraus lässt sich ableiten, wie die Defektdichte auf der Oberfläche des Quantenpunktes aussieht und evtl. Klarheit darüber schaffen, ob sich im *Trapping-Modell* von Verberk [14] die Ladungsträger auf der Oberfläche des Quantenpunktes befinden. Selbst wenn Quantenpunkte in den Grundlagen schon zu großen Teilen verstanden sind, z.B. in Ihrer elektronischen Struktur [86], gibt es noch Uneinigkeit, wo genau das Blinking von Quantenpunkten herrührt bzw. an welcher Stelle sich die Ladungsträger befinden [16, 87]. In gleicher Weise werden bi- bis multiexponentielle Zerfälle beobachtet, die man noch nicht vollständig erklären kann. In der Diplomarbeit von Robert Schmidt [88] wurden diese Blinkstatistiken genauer untersucht und ein Modell vorgeschlagen, mit dem man nicht-exponentielles Verhalten der der „An“- und „Aus“-Zeiten erklären kann, das auf dem Tunneln von Ladungsträgern in lokalisierten Störstellen beruht. Dieses Modell soll auf ein Hopping-Modell erweitert werden.

Die Arbeit von Petrov [16] beschreibt vier verschiedene exzitonische Zustände, von denen drei bereits öfter beobachtet wurden. Die vierte, äußerst langlebige Komponente, die aufgrund ihrer spektralen Verschiebung besondere Aufmerksamkeit erregte, wird in dieser Arbeit eingehender betrachtet. Es wird ein Hoppingmodell zugrunde gelegt.

5.2. Verwendung von Halbleiternanokristallen

Halbleiternanokristalle – zur Gruppe der Quantenpunkte zugehörig – sind Kristalle der Größe von rund einigen nm aus einem halbleitenden (Verbund-)Material, z.B. Cadmiumselenid (CdSe), Zinksulfid (ZnS), um nur zwei Beispiele aus der Gruppe der II-VI-Halbleitermaterialien zu nennen. Aufgrund ihrer Größe haben Nanokristalle andere elektronische und optische Eigenschaften als das zugehörige Volumenmaterial und sind damit für viele Anwendungen interessant.

Da Absorption und Emission von Licht in Quantenpunkten von deren Größe abhängt und diese bei der Herstellung in gewissen Grenzen eingestellt werden kann, können aus einem einzigen Material Objekte mit stark unterschiedlichen optischen Eigenschaften hergestellt werden. Gleichmaßen ist die hohe Absorptionrate bzw. Quantenausbeute von Quantenpunkten (bis zu über 80% in z.B. [87]) im Fokus vieler Anwendungen. Dazu gehören z.B. Bildsensoren für Kameras [89], Solarzellen, Photomarker in der Biologie, Laser, Einzelphotonquellen, Lichtquellen

5. Die CdSe/ZnS-Halbleiternanokristalle

mit abstimmbaren Farbanteilen (u.a. LEDs mit unterschiedlichen Weißtönen, hocheffiziente LEDs, Bildschirme) und viele andere mehr.

5.3. Herstellung der CdSe-Halbleiterkristalle

Um Nanokristalle herzustellen, gibt es mehrere Möglichkeiten. Man kann sie auf Oberflächen abscheiden, wobei die hauptsächlichsten Herstellungsverfahren a) die Litografie und b) die Selbstanordnung dieser Quantenpunkte ist. Letzteres wird oftmals vorgezogen, da man dazu keine teure und aufwändige Litografiertechnik benötigt. Man dampft mittels Dampfphasenabscheidung eine dünne Schicht des gewünschten Materials auf ein kristallines Substrat auf, das an das abgeschiedene Material nicht gitterangepasst ist. Dadurch bilden sich Oberflächenspannungen zwischen den Gittern aus, sodass keine beliebig dicke, homogene Schicht wachsen kann, sondern eine nanostrukturierte Oberfläche entsteht. Die Ursache dafür ist die Minimierung der freien Oberflächenenergie beim Kristallwachstum im thermischen Gleichgewicht. Dies ist eine Aussage der ECS-Theorie (equilibrium crystal shape), die dazu führt, dass sich die Geometrie des Quantenpunktes so einstellt, dass die Oberflächenspannungen minimal werden [90].

CdSe-Nanopartikel werden oftmals in Lösung hergestellt. Dabei werden die Bestandteile Cd^{2-} und Se^{2+} in Lösung gebracht und zur Keimbildung angehalten. Um das Wachstum kontrollieren zu können, muss man die Keimbildung vom Kristallwachstum zeitlich trennen. Dazu muss man die Keimbildung, die von alleine beginnt, unterbrechen. Je nach Lösungsmittel kann man das durch die Regelung der Temperatur oder durch die Regelung des pH-Wertes erreichen. Nach der Keimbildungsphase lässt man das Kristallwachstum unter kontrollierten Parametern stattfinden. Die erhaltenen Nanokristalle werden im Anschluss durch geeignete Verfahren größensepariert und stehen zur Untersuchung zur Verfügung. Details kann man in Ref. [91] bzw. [92] nachlesen.

5.4. Aufbau der CdSe-Halbleiternanokristalle

Sowohl CdSe als auch ZnS wächst in hexagonaler Wurtzitstruktur oder Zinkblendestruktur (siehe Abbildung 5.1), die beide tetrahedrale Gitter darstellen. Je nach Herstellungsparametern kann man die eine oder andere Kristallform realisieren, wobei die Quantenpunkte in der Regel in Wurtzitstruktur wachsen. Die typischen Gitterkonstanten belaufen sich auf $a_0 = 4,3 \text{ \AA}$ bzw. $c_0 = 7,02 \text{ \AA}$ für CdSe und $a_0 = 3,811 \text{ \AA}$ bzw. $c_0 = 6,2234 \text{ \AA}$ für ZnS [93].

Die Oberflächenzustände und die damit verbundenen, unangesättigten Bindungen spielen eine wichtige Rolle für die elektronischen Eigenschaften von Quantenpunkten. Bei einem Nanokristall mit 3 nm Durchmesser liegen ca. 35% der Atome an der Oberfläche (Näherungsweise beträgt die Gitterkonstante 0,4 nm, d.h. jedes Cd-Atom nimmt im Mittel einen Platzbedarf von ca. $0,4^3 \text{ nm}^3$ ein). Dieser Anteil an Oberflächenatomen führt zu vielen freien Bindungen (sog. *dangling bonds*, die zu Fallenzuständen (*Traps*) führen), die die elektronische Struktur des Quantenpunktes mitbestimmen. Diese Bindungen führen dazu, dass sich beliebige Verunreinigungen an der Oberfläche des Quantenpunktes absetzen und auch zur Photooxidation führen können [94] und z.B. das Confinement stören, sodass optische Eigenschaften schwieriger reproduziert werden können. Diese Fallenzustände können weiterhin zu einer Lumineszenzunterbrechung der Quantenpunkte führen, wie es im späteren Kapitel 5.9 auf Seite 82 dargestellt

5.5. Elektronische und optische Eigenschaften der CdSe-Nanokristalle

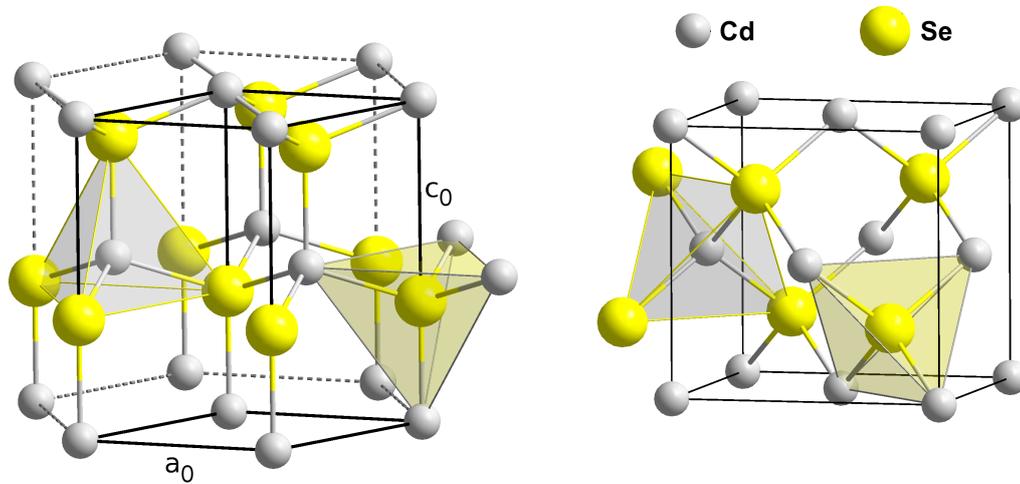


Abb. 5.1.: Beide Gitterstrukturen – hexagonale Wurtzitstruktur (links) und Zinkblendestruktur (rechts) – sind für CdSe und ZnS denkbar und realisierbar. In Experimenten wird in der Regel die hexagonale Wurtzitstruktur verwendet. Bild entnommen aus [95] bzw. [78].

wird. Zusätzlich führen sie zu energetisch tiefen Störstellen, die nichtstrahlender Rekombinationszentren darstellen und damit die Quanteneffizienz der Quantenpunkte verringern.

Um diesen Effekt gezielt zu manipulieren, sättigt man die Störstellen durch eine Hülle (*Shell*) ab, die im untersuchten Fall aus ZnS besteht, das eine größere Bandlücke als CdSe aufweist. Damit kommt dieses Modell einem 3-dimensionalen Kastenpotential sehr nahe. Gleichmaßen werden die Quantenpunkte gegenüber der Umgebung stabilisiert und die optischen Eigenschaften experimentell kontrollierbar. Beispielsweise wird die Lumineszenzausbeute drastisch erhöht, wie es in Abbildung 5.4 auf Seite 70 dargestellt ist. Hierbei spricht man von *Core-Shell-Quantenpunkten*. Das Kristallwachstum der Hülle hängt von der Gitterstruktur des Kerns ab – je nachdem, ob der Kern Wurtzit- oder Zinkblendestruktur hat, wird auch die Hülle in dieser Struktur wachsen. Da die Gitterstruktur von ZnS etwas kleiner als die von CdSe ist, kommt es unweigerlich zu Gitterverspannungen und damit auch Fehlstellen im Kristall, die zu lokalisierten Störstellen führen können.

Es gibt auch noch weitere Methoden, um Oberflächenzustände abzusättigen, z.B. mit organischen Molekülen, insbesondere Farbstoffen. Die Absättigung ist an dieser Stelle unvollständig, da sich die meist großen organischen Moleküle durch ihre Größe gegenseitig behindern. Damit sind nicht alle Zustände an der Oberfläche absättigbar und es gibt weiterhin Fallenzustände auf derselben.

5.5. Elektronische und optische Eigenschaften der CdSe-Nanokristalle

5.5.1. Allgemeine Eigenschaften von Quantenpunkten

Wie bereits im letzten Abschnitt angedeutet, ist ein Quantenpunkt dem Modell des endlichen Potentialtopfes sehr ähnlich. Aufgrund der Teilchengröße, die im Vergleich zu einem Atom sehr groß, aber für einen Festkörper viel zu klein ist, um das Blochtheorem anzuwenden, ergeben sich deutliche Unterschiede in der energetischen Landschaft. Dieser Übergang ist in Abb. 5.2 dargestellt: Für wenige Teilchen dominieren die linienartigen Zustände, während für große Teilchenzahlen die atomaren Linien in Bänder aufspalten.

Das entscheidende Kriterium, inwiefern die elektrischen Eigenschaften des Quantenpunktes vom Bulkmaterial oder von den atomaren Zuständen bestimmt werden, hängt mit dem Bohrradius des Exzitons zusammen. Dieser berechnet sich zu

$$r_B = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} \quad , \quad (5.1)$$

wobei ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante bezeichnet, μ die reduzierte Masse (aus effektiver Elektron- und Lochmasse bestimmbar) und ϵ die elektrische Permeabilität des Materials bedeutet [22], und bewegt sich im Bereich von einigen Nanometern. Je nachdem, ob die Größe der Struktur a) groß oder b) klein bzw. vergleichbar gegenüber diesem Radius ist, kann man das Exziton entweder als a) genähert frei oder b) als Teilchen in einem Kasten endlicher Länge betrachten.

Je nach Näherung sind die elektronischen und optischen Eigenschaften von a) Festkörpern bzw. b) Atomen dominant. In Festkörpern ist das Bändermodell mit erlaubten bzw. verbotenen Energiebereichen Ausschlag gebend, wohingegen Atome diskrete Niveaus besitzen. Ein

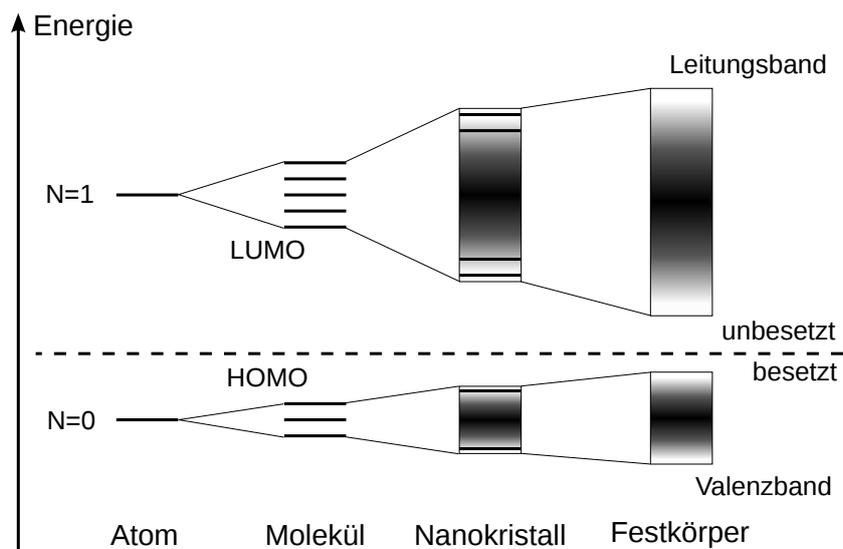


Abb. 5.2.: Veranschaulichung der elektronischen Zustände vom Atom bis zum Festkörper

5.5. Elektronische und optische Eigenschaften der CdSe-Nanokristalle

Überblick über die Zustandsdichten vom Atom bis hin zum Festkörper befindet sich in Abbildung 5.2, wobei die Quantenpunkte Eigenschaften sowohl diskreter Energiezustände aufweisen, die man bei Atomen findet als auch solche, die man bei Festkörpern findet.

Die zugehörige Energielandschaft für einen CdSe/ZnS-Quantenpunkt ist in Abbildung 5.4 (rechts) zu sehen. Für dieses Potential kann man die Schrödingergleichung zwar nicht analytisch lösen, aber die Lösungsstruktur bestimmen. Im vorliegenden Fall erhält man ein oder mehrere diskrete (je nach Potentialtiefe), eingesperrte Energieniveaus für Elektron und Löcher. Die Breite der Wellenfunktion hängt auch davon ab, wie stark der Ladungsträger „eingeschlossen“ ist. Dieses „Einschließen“ nennt man *Confinement* (zu deutsch: Beschränkung oder auch Einschluss), und darunter versteht man die Lokalisierung einer Wellenfunktion in einer so kleinen Struktur, sodass ihre quantenmechanischen Zustände zutage treten. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Wellenfunktion ist in Abbildung 5.3 gezeigt. Darin sieht man, dass es eine endliche Übergangswahrscheinlichkeit von Kern zu Hülle bzw. Oberfläche gibt und das Confinement beschränkt ist. Man erkennt weiterhin, dass die Lochwellenfunktion wesentlich stärker eingeschränkt ist als die Elektronenwellenfunktion, was dazu führt, dass die Elektronen wesentlich beweglicher sind als die Löcher und über Fallenzustände auf die Oberfläche bzw. in die Umgebung entweichen können. Das führt zu einer positiven Ladung des Quantenpunktes und aufgrund des Stark-Effektes zu einer leichten Verschiebung der Niveaus und zu einer Lumineszenzunterbrechung [96], wie sie in Abschnitt 5.9 auf Seite 82 eingehender diskutiert wird.

Regt man den inneren Zustand im Quantenpunkt an, entsteht ein Exziton, das bei der Rekombination Licht emittiert. Dieser Zerfall ist in einem einzelnen Quantenpunkt exponentieller Natur, d.h. man kann von einer gedämpften, harmonischen Oszillation des Lichtfeldes sprechen. Die Fouriertransformierte dieses Zerfalls ergibt das Spektrum, das im Fall einer Messung an einem Quantenpunkt lorentzförmig und im Fall eines idealen Confinements ein δ -Peak ist. Mit steigender Dämpfung und geringerem Confinement erhält man eine verbreiterte Resonanz. Aus diesem Grund ist die Absättigung der Oberfläche von entscheidender Bedeutung, da sie diese Breite direkt beeinflusst. Ein Maß für die Breite der Resonanz ist der *Confinement-Faktor*.

Führt man nun Messungen an einem Quantenpunktensemble durch, dann wird die Linienverbreiterung gaußförmig. Das kann man auf die Größenverteilung der Quantenpunkte zurückführen, die zu einer Verteilung der exzitonischen Zustände im Ensemble führt. Die Superposition der Spektren aller Quantenpunkte führt schließlich zu dieser homogen verbreiterten Linie.

Dieser resonante Zustand im Quantenpunkt dominiert dessen optische Eigenschaften, v.a. die Lumineszenz, und führt zum sogenannten *Quantum-Size-Effect*, wonach die Lage dieses Niveaus und damit die Absorption, Emission und die Lumineszenz von der Größe des Quantenpunktes abhängig sind. In Abbildung 5.4, links ist beispielsweise die Photolumineszenz in Abhängigkeit von der Größe des Quantenpunktes dargestellt. Um Lumineszenz anzuregen, pumpt man meist mit einem Laser in die höher angeregten Niveaus, die Ladungsträger relaxieren aufgrund von Augerprozessen, Phononemission oder Relaxation über Störstellen in das Exzitonenniveau und dort findet die Rekombination der Ladungsträger statt.

In der dargestellten Abbildung (entnommen aus [97]) sieht man das PL-Spektrum eines CdSe (gestrichelte Linie) bzw. eines CdSe/ZnS-Quantenpunktes (durchgezogene Linie). Die Dicke der ZnS-Monolage beträgt in etwa 0,31 nm. Man erkennt sehr gut den Quantum-Size-Effekt und eine Rotverschiebung, Linienverbreiterung und eine Intensitätssteigerung zwischen un-

5. Die CdSe/ZnS-Halbleiternanokristalle

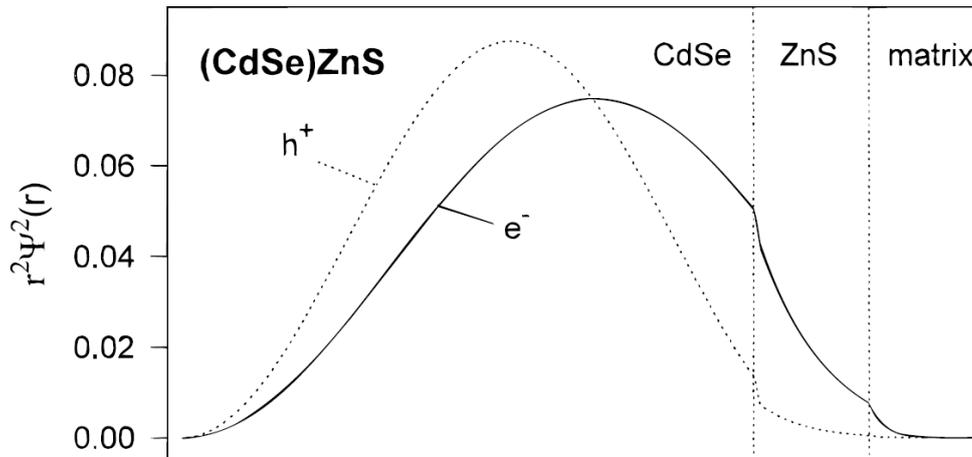


Abb. 5.3.: Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektron und Loch im CdSe/ZnS-Quantenpunkt in TOPO – wie man sieht, besteht für das Elektron als auch für das Loch im Potentialtopf eine endliche Übergangswahrscheinlichkeit in die Hülle bzw. an die Oberfläche des Quantenpunktes. Das Elektron ist dabei stärker lokalisiert als das Loch. Die Abbildung stammt aus [97].

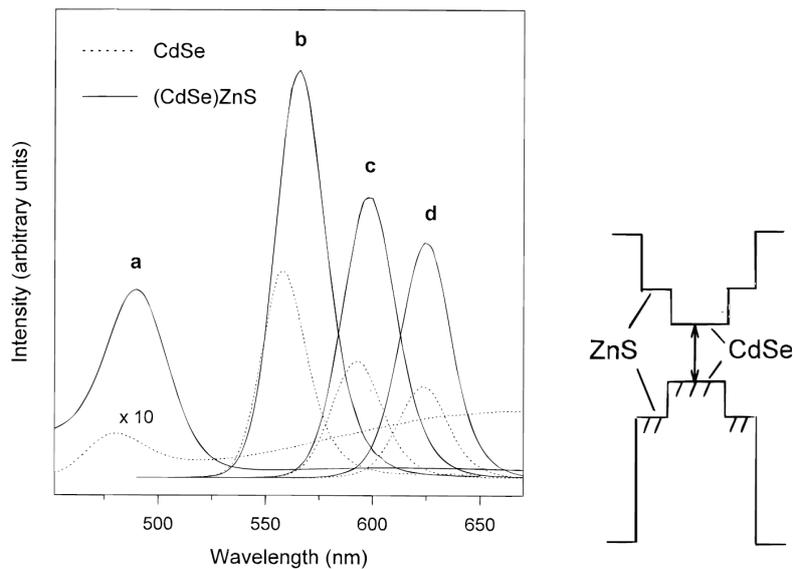


Abb. 5.4.: Links: Der Quantum-Size-Effekt: Die Photolumineszenz der Quantenpunkte hängt von Ihrer Größe ab. Die durchgezogenen Linien ist dabei die Lumineszenz der Core-Shell-Quantenpunkte und die gestrichelte Linie die der einfachen CdSe-Quantenpunkte, jeweils in TOPO. Die zugehörigen Durchmesser: a) 23 Å b) 42 Å c) 48 Å und d) 55 Å.

Rechts: Die Potentiallandschaft eines CdSe/ZnS Quantenpunktes. Der rechte/linke Bereich ist die Bandlücke der organischen Matrix (TOPO). Die Abbildungen stammen aus [97].

5.5. Elektronische und optische Eigenschaften der CdSe-Nanokristalle

passivierten, reinen CdSe-Quantenpunkten und CdSe/ZnS-Core-Shell-Quantenpunkten. Die Rotverschiebung und die gleichzeitige Linienverbreiterung lässt sich durch das schwächere Confinement durch die ZnS-Hülle erklären, da die Bandlücke von ZnS nicht so groß ist wie die der TOPO¹-Matrix, in der die CdSe-Quantenpunkte eingebettet wurden. Die Intensitätssteigerung ist eine Folge der Unterdrückung nichtstrahlender Rekombination. Nichtstrahlende Rekombination wird durch energetisch tief liegende Fallenzustände aufgrund unabgesättigter Bindungen hervorgerufen und vermindert die Quantenausbeute bei Temperaturen, die deutlich über dem Nullpunkt liegen.

5.5.2. Materialspezifische Eigenschaften von Quantenpunkten

Die Emission und Absorption wird jedoch nicht nur durch die Größe des Quantenpunktes bestimmt, sondern auch durch die Eigenschaften des halbleitenden Materials. Bei Quantenpunkten ist die Bandkante auch größenabhängig, wird aber in der Hauptsache durch die Materialien bestimmt (siehe Abbildung 5.5). In Ref. [98] wurden die elektronischen Niveaus von Cadmiumsulfid (CdS) für Nanokristalle, die zwischen 16 und 306 Cd-Atome enthalten, bestimmt und die zugehörige Bandkante eingezeichnet. Die schwarzen Linien geben Auskunft

¹Trioctylphosphinoxid, geläufige Abkürzung: TOPO

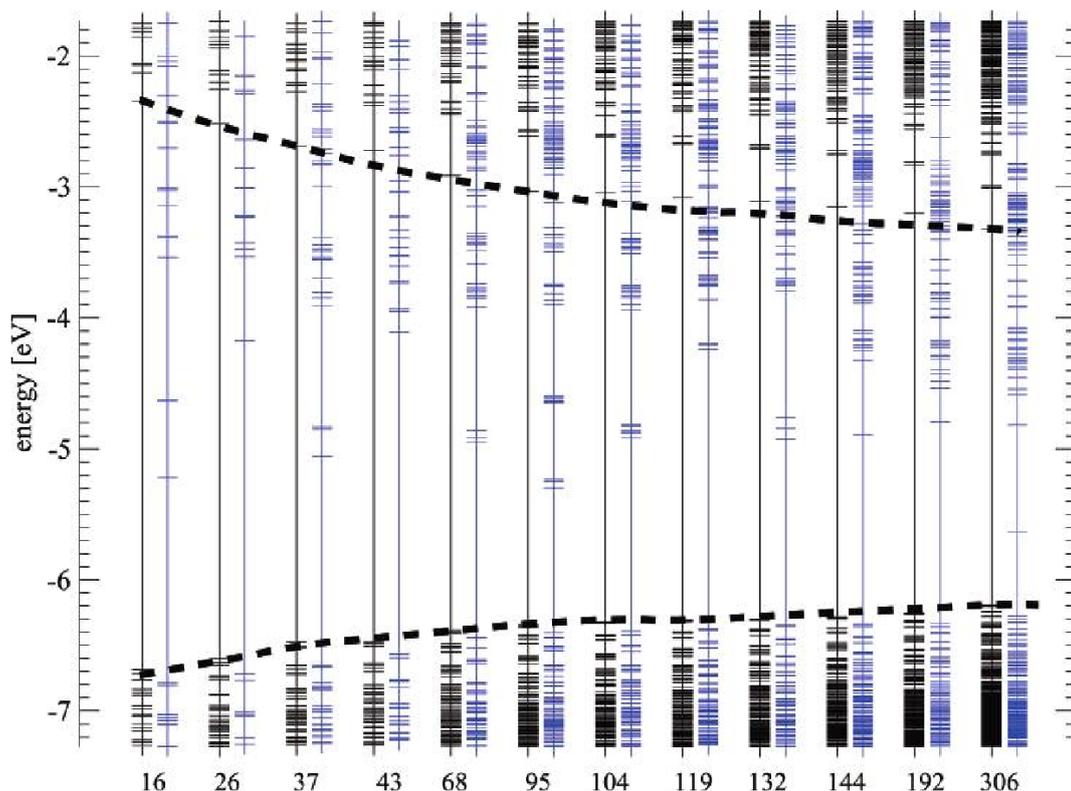


Abb. 5.5.: Die elektronischen Zustände des CdSe in Abhängigkeit von der Größe des Quantenpunktes – die schwarzen Linien sind die elektronischen Niveaus unter Absättigung der Hülle mit Wasserstoff, die blauen Linien ohne Absättigung. Die Abbildung wurde aus [98] entnommen.

5. Die CdSe/ZnS-Halbleiternanokristalle

über die elektronische Struktur der Quantenpunkte, die mit Wasserstoff abgesättigt wurden, und die blauen Linien stellen die Niveaus unabgesättigter Quantenpunkte dar. Man erkennt, dass die Zustände innerhalb der „Bandlücke“ bei Absättigung des Quantenpunktes verschwinden – aufgrund dessen sind diese Zustände der Oberfläche zuzuordnen. Viele dieser Zustände liegen in der Nähe der Bandkante, auf die ein angeregtes Exziton relaxieren kann. In diesem energetischen Bereich können Hoppingvorgänge stattfinden, d.h. wenn diese Zustände energetisch und räumlich nicht zu stark getrennt sind, ist der phononassistierte Übergang zwischen zwei benachbarten Zuständen möglich. Weiterhin ist CdSe ein direkter Halbleiter, d.h. das erste Exziton kann ohne Beteiligung eines Phonons angeregt werden, was für die effiziente Absorption im Quantenpunkt von entscheidender Bedeutung ist.

5.5.3. Exzitonlebensdauer im Quantenpunkt

Wie bereits in der Einleitung angedeutet findet man in Nanopartikeln mehrere Zerfallszeiten: Anfängen von 2–5 ns, die man in [87, 99] dem Zerfall des zentralen Exzitons zuordnet, über 10–20 ns, die man der Oberfläche zuweist [87, 16] bis hin zu 80 ns, die den Oberflächenfallenzuständen zugeschrieben werden [16]. Das Bild ist jedoch nicht ganz homogen – so liest man in [16], dass die 20 ns-Komponente der reguläre Zerfall des Exzitons ist, während die 1 ns-Komponente in Übereinstimmung mit [100] Intrabandübergängen zugeordnet wird. Im wesentlichen orientiert sich die Interpretation in dieser Arbeit an der letztgenannten Interpretation.

5.6. Simulationsansatz

Unabhängig von der Interpretation der in Abschnitt 5.5.3 erwähnten Zerfallszeiten wurde in dieser Arbeit die 80 ns-Komponente und die spektrale Auflösung derselben mittels eines Hoppingmodells untersucht. Dabei wurde versucht, die Simulationsparameter so einzustellen, dass wir quantitative Übereinstimmung mit den Messkurven aus der Veröffentlichung von Petrov [16] bekommen.

Diese Daten können – da man noch nichts Genaues über das Hopping in Quantendots weiß – später als Eingangsdaten für eine Hoppingsimulation der Löcher dienen, um die nichtexponentiellen An- und Auszeitstatistiken im Trappingmodell zu erklären. In [88] wurde bereits der erfolgreiche Versuch unternommen, mit reinen Tunnelprozessen der Ladungsträger zwischen lokalisierten Störstellen an der CdSe/ZnS-Grenzfläche bzw. der ZnS-Oberfläche zur Erklärung der „An“-Zeit-Statistik zu berücksichtigen, die auch von der Eigenschaft eines einzelnen Quantenpunktes bestimmt wird. Dabei wurde jedoch die energetische Position dieser Zustände und der phononassistierte Übergang noch nicht einbezogen.

Brown und Borczyskowski wandten bereits in [101] den Hoppingtransport auf ungeordnete Polymersysteme an. Dabei wurde gleichfalls Photolumineszenz modelliert und den Zerfallsexponenten β teilweise quantitativ mit dem Experiment in Übereinstimmung gebracht, wobei die Zerfälle nach einem Potenzgesetz der Form $\exp(-(\Gamma t)^\beta)$ auftraten. In gleicher Weise erhofft man sich das bei den Quantenpunkten.

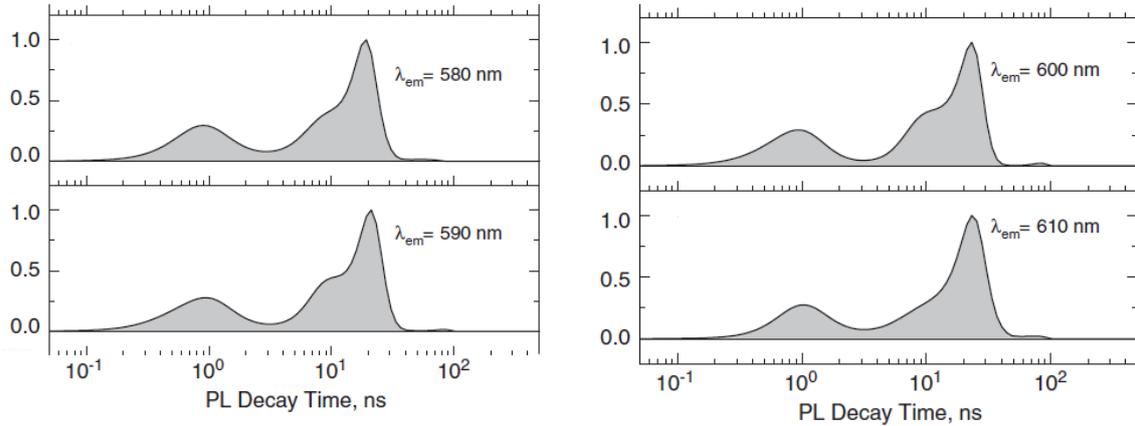


Abb. 5.6.: Die spektral aufgelöste Zerfallszeitenverteilung: Für die verschiedenen spektralen Bereiche der Photolumineszenz sind hier die Zerfallszeitenverteilungen dargestellt. Man erkennt im Wesentlichen vier Peaks, die unterschiedlicher ursache sind. Abbildung entnommen [16].

5.6.1. Experimentelle Befunde

Im in [16] beschriebenen Experiment wurde eine Ensemblemessung bei 300 K an in Toluol gelösten CdSe/ZnS Core-Shell Quantenpunkten mit einem Kerndurchmesser von 3,2 nm und einer triatomaren Hülle (etwa 1 nm Dicke) durchgeführt. Dabei wurden die Quantenpunkte mit 575 nm Wellenlänge angeregt. Das Maximum der PL liegt bei etwa 591 nm, sodass man das zentrale Exziton in diesem Bereich vorfindet.

Petrov et al. haben den Zerfall der Photolumineszenz spektral aufgelöst verfolgt und die Zerfallszeitenverteilung analysiert. Man beobachtet in Abb. 5.6 eine 1 ns-Komponente, die stets an der gleichen Position bleibt. Da die 20 ns-Komponente die intensivste ist (die sich auch nicht verschiebt), wurde diese zur Normierung der Zerfallszeitenspektren verwendet. Man beobachtet des Weiteren eine 10 ns-Komponente, die sowohl in ihrer Intensität schwankt als auch eine sehr schwache 80 ns-Komponente, die mit zunehmender Rotverschiebung im Spektrum immer stärker wird, besitzt, was deutlich in Abb. 5.7 (links) über dem Spektrum dargestellt wird. An dessen rotem Ende konvergiert die mittlere Zerfallszeit, die aus dem Schwerpunkt des Zerfallszeitenspektrums bestimmt wurde, gegen einen konstanten Wert, der knapp 40 ns beträgt.

Diese 80 ns-Komponente kann man auch spektral auflösen, was in Abbildung 5.7 (rechts) getan wurde. Darin sind die Spektren dargestellt, die nach einer bestimmten Zeit aufgenommen wurden. Man erkennt, dass das Spektrum zunehmend rotverschiebt. Die Schiefe des Differenzspektrums deutet darauf hin, dass dieser Prozess nicht nur durch ein einziges Niveau zustande kommt, da es sonst in etwa symmetrisch und annähernd gaußförmig wäre (Abbildung 5.7, rote Linie). Betrachtet man die Spektren, die man im Kapitel 3.2 findet, dann sind sie immer unsymmetrisch. Das Verhältnis 80 ns-Komponente mit der Amplitude A_1 im Vergleich zur 20 ns-Komponente mit der Amplitude A_2 nach 80 ns (im Vergleich zu 20 ns) ist in etwa

$$\frac{A_1}{A_2} \cdot \frac{\exp(-20/80)}{\exp(-20/20)} \cdot \frac{\exp(-80/80)}{\exp(-80/20)} = \exp(3.75) \cdot \frac{A_1}{A_2} \approx 76 \cdot \frac{A_1}{A_2} \quad ,$$

5. Die CdSe/ZnS-Halbleiternanokristalle

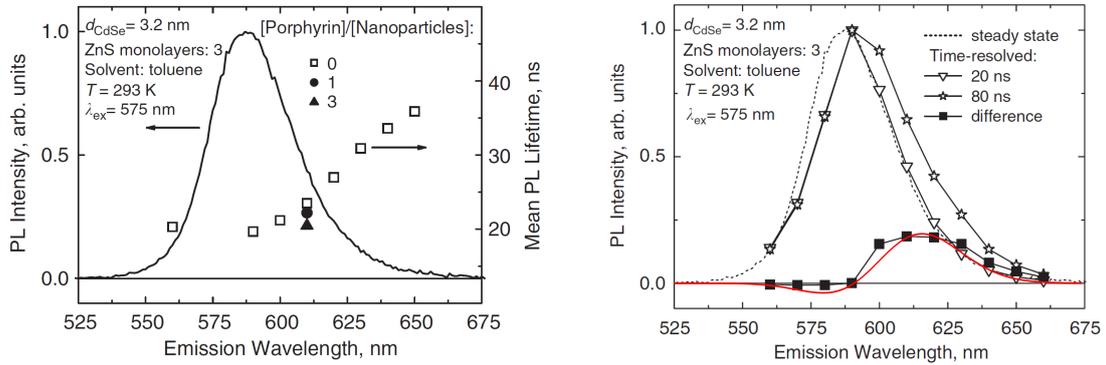


Abb. 5.7.: Das PL-Spektrum und die spektral aufgelöste Zerfallszeit (links), das zeitaufgelöste PL-Spektrum mit der Differenz der PL-Spektren nach 20 ns bzw. 80 ns (rechts). Die rote Linie ist ein Differenzspektrum unter der Annahme, dass die 80 ns-Komponente von einem einzelnen, homogen verbreiterten Niveau stammt. Abbildung entnommen [16].

sodass das erhaltene Spektrum dem zeitintegrierten, reinen 80 ns-Oberflächen-Spektrum nahe kommen könnte – je nach Amplitudenverhältnis, das etwa $\frac{1}{20}$ sein kann. Dieses Verhältnis ist jedoch über dem Spektralbereich nicht konstant, sodass das Differenzspektrum verzerrt ist und man nicht ohne Weiteres von diesem Spektrum auf ein zeitintegriertes Spektrum schließen kann. Nimmt man zusätzlich Hopping an, dann ist bekannt, dass der hochenergetische Teil schneller zerfällt als der niederenergetische Teil. Selbst wenn man also das Amplitudenverhältnis für jedes Energieintervall bestimmen könnte, kann man aus diesem Spektrum keine exakten Rückschlüsse auf das zeitintegrierte Spektrum machen, sondern nur sehr grobe. Deshalb bleibt für das Anpassen der theoretischen Spektren an das Experiment nichts weiter, als genau diese zeitaufgelösten Spektren miteinander zu vergleichen.

Dennoch kann man feststellen, dass dieses Spektrum sehr asymmetrisch ist. Führt man diese Auswertung für ein einzelnes, gaußverbreitertes Niveau, durch, dann erhält man ein einigermaßen symmetrisches Gaußspektrum (siehe rote Linie in Abb. 5.7). Diese Kurve kann also nicht nur mit einem Zustand erklärt werden. Damit liegt die Vermutung nahe, dass diese Form der Photolumineszenz auf viele Zustände zurückzuführen sind, die nach einer gegebenen energetischen Verteilungsfunktion auf der Oberfläche des Quantenpunktes verteilt sind. Durch die Schiefe der Spektren drängt sich der Schluss auf, dass Hopping ein beteiligter Prozess ist. Dieser wird in folgender Simulation untersucht.

5.6.2. Das Simulationsmodell

Für die Simulation wird ein einfaches Modell verwendet, das schematisch in Abbildung 5.8 dargestellt ist. Unter der Voraussetzung, dass die Haupteigenschaften des Quantenpunktes aus dem zentralen Exzitonniveau stammen, wurden monoexponentielle, gaußverbreiterte Zerfälle für das zentrale Niveau angenommen, welches mit 575 nm Laserwellenlänge gepumpt wird. Dabei gibt es eine 1 ns-Komponente, die aus Intrabandübergängen resultiert, und eine 20 ns-Komponente, die aus dem Zerfall des Exzitons stammt. Mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit tunnelt das Elektron in ein äußeres Niveau, das mit einer Lebensdauer von 10 ns bzw. 80 ns

zerfällt und ein typisches Hoppingspektrum erzeugt. Diese beiden Spektren werden überlagert, sodass die erzeugten Messkurven reproduziert werden können.

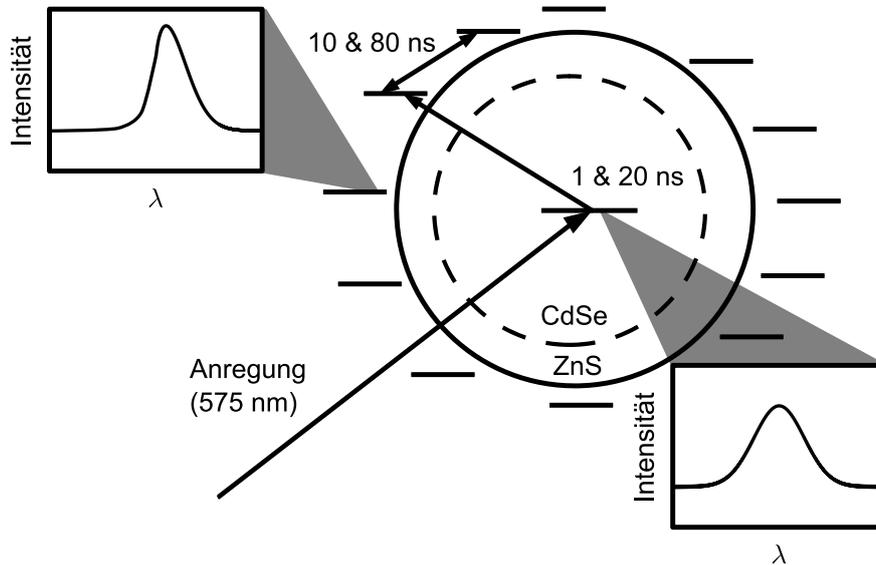


Abb. 5.8.: Das Modell zur Simulation der Oberflächenemission der Quantenpunkte – Beschreibung im Text.

Die Modellparameter

Für die Simulation wird an dieser Stelle von 4,2 nm großen Quantenpunkten ausgegangen, auf deren Oberfläche sich 300...350 lokalisierte Störstellen befinden. Diese Störstellen wurden auf der Oberfläche gleichverteilt. Verteilt man die Zustände gleichmäßig über alle Winkel, dann nimmt die Dichte der Zustände an den Polen zu. Um eine Gleichverteilung über der Oberfläche zu erhalten, muss man mit dem Transformationsgesetz über Wahrscheinlichkeiten arbeiten und erhält für eine von $\xi_1 = 0 \dots 1$ gleichverteilte Zufallszahl für die Umrechnung in den Winkel ϑ die Transformation

$$\xi_\vartheta = \cos^{-1}(\xi_1 - 0.5) \quad , \quad (5.2)$$

sodass die Zufallszahlen für den Winkel ϑ gemäß der Funktionaldeterminante $r^2 \sin \vartheta$ sinusverteilt sind. Die Anzahl der Oberflächenzustände beruht auf folgender Abschätzung:

Bei einem Durchmesser von 4,2 nm erhält man (bei 0,4 nm Kugelschalendurchmesser und 70% Kugelpackungsdichte) 309 Oberflächenatome – in der Realität wird man daher 300–350 Atome an der Oberfläche erwarten können. Die Anzahl der Atome ist in unserem System etwa identisch mit der Zahl der unbesetzten Störstellen, also den lokalisierten Zuständen. Die Energien für Störstellen wurden unterhalb der Rekombinationsenergie des zentralen Exzitons besetzt, alle Störstellen oberhalb dieses Niveaus sind unbesetzt. Weiterhin ergibt die Abschätzung der Zahl der Atome an der Kernoberfläche des Quantenpunktes in etwa 175 Atome, die jedoch nur zu einem geringen Teil lokalisierte Störstellen ausbilden werden. Da die Gitterkonstanten von CdSe und ZnS um etwa 10% zueinander abweichen, kann man

5. Die CdSe/ZnS-Halbleiternanokristalle

von ca. 10% Fehlstellen an Kern und Hülle ausgehen – also im Bereich von 15–25 lokalisierten Störstellen. Diese Störstellen wurden in die Simulation noch nicht einbezogen, da man für sie eine weitere Zustandsdichte annehmen muss und man damit viele, weitere freie Parameter im Modell stecken.

In der Simulation weiß man, dass das Hopping in zwei Dimensionen mit dem Parameter $N_0\alpha^2$ skaliert und da die Flächendichte der Störstellen N_0 mit $1/r^2$ abnimmt (r – Quantenpunktradius, bei konstanter Anzahl Störstellen). Die Simulation liefert also für ein konstantes Verhältnis von $\frac{\alpha}{r}$, infolge dessen $N_0\alpha^2$ invariant ist, die gleichen Ergebnisse. Für die bessere Vergleichbarkeit von Lokalisierungslänge zu Quantenpunktradius und Anzahl der lokalisierten Störstellen auf der Quantenpunktoberfläche werden in der Simulation der Quantenpunktradius von 1 nm und 1000 Oberflächenatome angenommen. Die Lokalisierungslänge α skaliert dementsprechend. Um das Ergebnis auf eine andere Zahl von Störstellen zu erweitern, muss man das Produkt $N\alpha^2$ (N – Anzahl der Störstellen) analog zur vorangegangenen Argumentation konstant halten.

Die Debye-Frequenz wird auf etwa dem Wertebereich von $10^{12} - 10^{14}$ Hz belassen, denn es handelt sich um ein Kristallgitter, selbst wenn das Konzept von Phononen nicht mehr direkt anwendbar ist. Die zugehörigen Zerfallszeiten wurden bereits weiter oben diskutiert – für den Hoppinganteil auf den Oberflächenzuständen verwenden wir die 80 ns, die in [16] genannt werden. Der Anteil der angeregten Elektronen, der in die Oberflächenzustände tunnelt, ist ein weiterer Parameter, der in die Auswertung eingeht und ist identisch mit dem Überlapp der Elektronenwellenfunktion und den Oberflächenzuständen sein. A priori würde man diesen Anteil auf wenige Prozent schätzen. Bei der Modellierung muss man ca. 5–10% annehmen, um Übereinstimmung mit dem Experiment zu bekommen. Dieser Parameter wird im Folgenden einfach Übergangswahrscheinlichkeit p genannt.

Forderungen an die Verteilungsfunktion

Für die energetische Verteilungsfunktion gibt es mehrere, physikalisch sinnvolle Möglichkeiten: Man kann eine Gaußverteilung verwenden, da die Zustandsdichte in einem Quantenpunktensemble Gaußförmig ist. Und man kann eine exponentielle Verteilung verwenden, die man aus der Simulation der Quantenfilme kennt. Eine realistische Verteilung für CdS kann man in [Abbildung 5.5 auf Seite 71](#) sehen, wobei man an dieser Stelle erkennt, dass die Zustände wahrscheinlich nicht mit einer einzigen Verteilungsfunktion beschrieben werden können. Dennoch erzielt man relativ gute Ergebnisse, wie sie im folgenden Abschnitt [5.7](#) präsentiert werden.

Aufgrund der hohen Temperatur von 300 K muss man eine Verteilungsfunktion verwenden, deren Mittelwert größer ist als die kinetische Energie eines Teilchens bei 300 K, denn sonst würde erstens das energetische Aufwärtshüpfen das Abwärtshüpfen 1:1 miteinander konkurrieren, sodass das resultierende PL-Spektrum nur noch die Zustandsdichte repräsentiert, und zweitens wäre die Rechtfertigung der Miller-Abrahams-Indizes nicht mehr ohne Weiteres gegeben. Aufgründessen sind die typischen Energiemittelwerte in etwa bei 35–60 meV.

Eine weitere Forderung an die Verteilungsfunktion kann man aus der [Abbildung 5.7](#) (links) ablesen: Die Zerfallszeiten streben für große Wellenlängen gegen einen Wert, der konstant und mit 40 ns deutlich kleiner als 80 ns ist. Das bedeutet, dass in diesem Bereich des Spektrums das Intensitätsverhältnis zwischen Hoppingspektrum und dem gaußschen Spektrum einigermaßen konstant sein muss. In diesem niederenergetischen Bereich weiß man, dass die PL die

Zustandsdichte nachbildet (siehe Abb. 3.3 auf Seite 29). Damit kann man für diesen Bereich nur eine Gaußfunktion für die Zustandsdichte annehmen, da eine Exponentialfunktion einen wesentlich intensiveren Ausläufer besitzt als eine Gaußfunktion. Dementsprechend würde der Anteil des Hopping-Zerfalls den regulären PL-Anteil überhöhen und die Zerfallszeit gegen 80 ns konvergieren.

5.7. Simulationsergebnisse

Wie bereits im vorigen Abschnitt angedeutet, sind die physikalisch relevanten Verteilungen Gauß- und Exponentialverteilung. Diese werden unabhängig voneinander untersucht. Da die Zustandsdichte nicht un stetig sein kann, gibt es bei der Exponentialfunktion unphysikalisches Verhalten. Im zweidimensionalen Fall wurde sich damit beholfen (siehe Kap. 3.2.1 auf Seite 32), oberhalb dieser Energie ein Kontinuum an Zuständen mit konstanter Zustandsdichte zu verwenden. Im Falle von Quantenpunkten ist das nicht so einfach – aufgrund der δ -förmigen Zustandsdichte, die im Ensemble homogen verbreitert ist, wurde der Exponentialfunktion eine Gaußfunktion stetig angeschlossen. An dieser Stelle muss man einen weiteren Parameter einführen, der die Breite der angeschlossenen Gaußverteilung angibt. Die Einführung neuer Parameter führt meist zu besseren Ergebnissen, aber auch zu mehr Beliebigkeit des Modells. Deshalb werden Verteilungsfunktionen mit einem einzigen Parameter bevorzugt. So weit nicht anders deklariert, wurde der Quantenpunktradius zu $r = 4,2$ nm festgelegt, die Zahl der lokalisierten Zustände auf 300 gesetzt und die Zerfallszeit gemäß [16] mit 80 ns vorgegeben.

5.7.1. Exponentialverteilte Zustandsdichte

Die Exponentialverteilung wurde untersucht, obwohl sie in Abschnitt 5.6.2 auf der vorherigen Seite bereits ausgeschlossen wurde, da sie Spektren erzeugt, die ähnlich zu den schiefen, gemessenen Differenzspektren (die Differenz des PL-Spektrums nach 80 ns und nach 20 ns) in Quantenpunkten sind. Genauso werden Exponentialverteilungen immer wieder für die Simulation von Quantenfilmen herangezogen [45, 46, 50, 7], sodass sie auch hier versucht werden.

Einfache Exponentialverteilung

Zuerst wurde eine exponentialverteilte Zustandsdichte angenommen, deren zeitintegriertes Spektrum dem experimentell gewonnenen Differenzspektrum ähnlich sieht. Diesem Spektrum liegt der folgende Satz Parameter zugrunde: $\varepsilon_0 = 50$ meV, $\alpha = 1$ Å, $p = 10\%$ und $\nu_0 = 1,125 \cdot 10^{12}$ Hz.

Das ist in Abbildung 5.9 (links, grüner Graph) dargestellt. Vergleicht man jedoch das Spektrum, das aus der Differenz der Spektren nach 80 ns und 20 ns gewonnen wurde (im Folgenden nur noch Differenzspektrum genannt), mit dem experimentellen, dann erkennt man fast vollständige Übereinstimmung. Betrachtet man jedoch den roten Graphen, der das zugehörige Differenzspektrum darstellt, dann sieht man zwei Abweichungen im Bereich der exzitonischen Rekombinationslinie. Einerseits wird der starke Anstieg des experimentellen Spektrums nicht reproduziert und andererseits sinkt das simulierte Differenzspektrum unter null. Letzteres Verhalten ist damit verbunden, dass die zeitlich aufgelösten PL-Spektren auf ihr Maximum

5. Die CdSe/ZnS-Halbleiternanokristalle

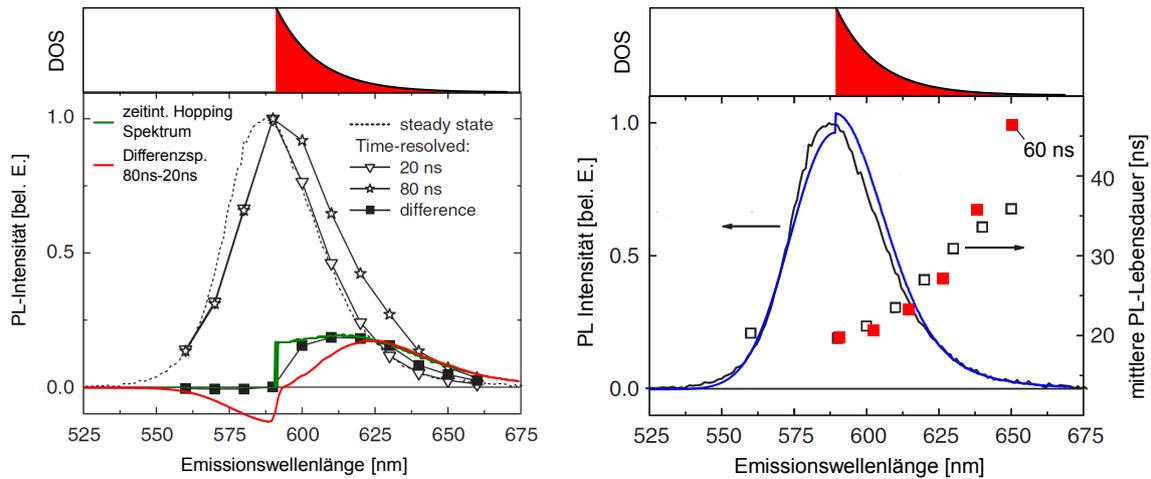


Abb. 5.9.: Links: Die Simulation des zeitintegrierten PL-Spektrums als auch des Differenzspektrums mit einer exponentiellen Zustandsdichte: Man erkennt die gute Übereinstimmung des zeitintegrierten Oberflächenspektrums (grün) mit dem experimentellen Differenzspektrum und das im Bereich des Exzitonenniveaus (590 nm) davon abweichende, simulierte Differenzspektrum.

Rechts: Die Simulation des zeitintegrierten PL-Spektrums und der spektral aufgelösten Zerfallszeit: man erkennt die Unstetigkeit im simulierten PL-Spektrum und die Abweichung der simulierten, mittleren Zerfallszeit (rote Kästchen) von der experimentellen Zerfallszeit im niederenergetischen Teil des Spektrums (schwarze Kästchen). Experiment aus [16].

normiert werden. Der Hoppinganteil (energetisch direkt unterhalb der exzitonischen Rekombination) hat einen Einfluss auf das zeitliche Maximum, sodass die jeweilige Renormierung der Spektren zusätzlich durch den Zerfall des Hoppingspektrums beeinflusst wird. An dieser Stelle ist der Einfluss deshalb gravierend, da die Unstetigkeit im zeitintegrierten Spektrum vorhanden ist und die Übergangswahrscheinlichkeit auf 10% gesetzt werden musste, was sehr viel ist.

In der Abbildung 5.9 (rechts) wurden die mittleren Zerfallszeiten spektral aufgelöst dargestellt. Diese Zerfallszeiten wurden in gleicher Weise wie in Referenz [16] durch Schwerpunktsbildung des Zerfallszeitenspektrums ermittelt und tendieren im roten Bereich zu weit größeren Werten, als es im Experiment der Fall ist. Das ist auf die exponentielle Energieskala zurückzuführen, wie bereits in Abschnitt 5.6.2 auf Seite 76 erwähnt wurde.

Es lässt sich also sagen, dass sich die in Abschnitt 5.6.1 auf Seite 73 diskutierte Aussage, dass das zeitintegrierte Hoppingspektrum nicht mit dem Differenzspektrum übereinstimmt, bewahrt. Eine reine exponentielle Skala als Erklärung für die exakte Form und den spektralen Zerfall ist nicht zufriedenstellend, da sie zu Unstetigkeiten im zeitintegrierten PL-Spektrum führen und die spektralen Zerfallszeiten nicht korrekt wiedergeben.

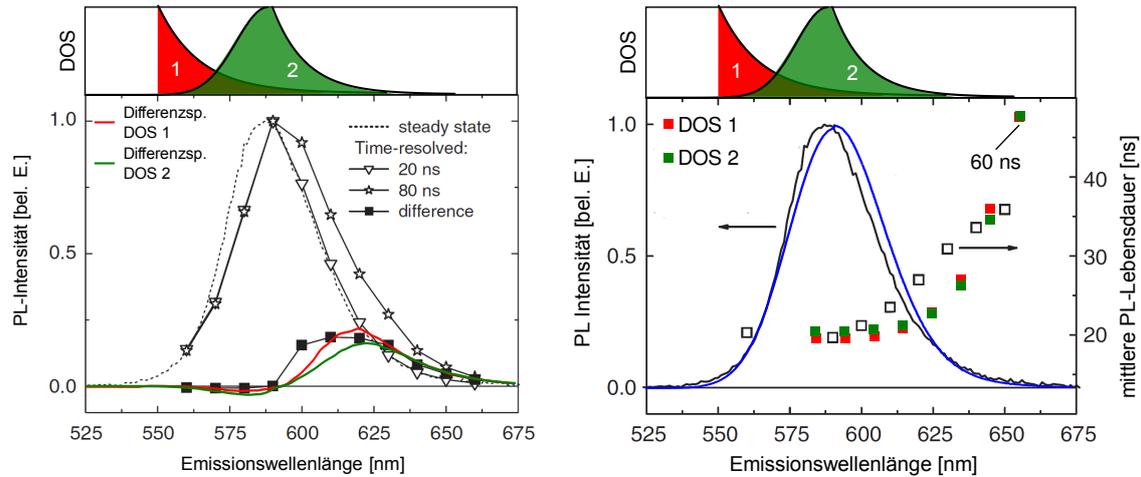


Abb. 5.10.: Links: Die Simulation der Differenzspektren mit einer verschobenen bzw. vervollständigten, exponentiellen Zustandsdichte: Die Abweichungen im Bereich des Exzitonübergangs (590 nm) sind im Vergleich zu Abbildung 5.9 geringer. Rechts: Die Unstetigkeit im zeitintegrierten PL-Spektrum ist verschwunden (blaue Linie). Dieses Spektrum ist für beide dargestellten Zustandsdichten identisch. Die simulierte, spektral aufgelöste Zerfallszeit beider Zustandsdichten (rote und grüne Kästchen) weichen im niederenergetischen Teil des Spektrums stark ab (schwarze Kästchen). Experiment aus [16].

Erweiterung der exponentiellen Zustandsdichte

Um das Problem mit der Unstetigkeit zu beheben, wurde an dieser Stelle eine um 180 meV in den energetisch blauen Bereich verschobene Zustandsdichte eingeführt (rot dargestellte Kurven) sowie eine gaußsche Erweiterung der exponentiellen Zustandsdichte simuliert (grüne Kurven). Die Parameter betragen für den Fall der verschobenen, exponentiellen Skala $\varepsilon_0 = 47$ meV, $\alpha = 2$ Å, $\nu_0 = 2 \cdot 10^{13}$ Hz und die Übergangswahrscheinlichkeit beträgt 8%. Für den Fall der gaußförmig erweiterten Zustandsdichte lauten die Parameter $\varepsilon_0 = 40$ meV für die exponentielle Skala, $\varepsilon_0 = 50$ meV für die gaußsche Skala, $\alpha = 2$ Å, $\nu_0 = 1,125 \cdot 10^{12}$ Hz und die Übergangswahrscheinlichkeit beträgt 6%.

In der Abbildung 5.10 (links) wurde das zeitintegrierte Spektrum (blaue Linie) und die Differenzspektren der erweiterten, exponentiellen Skalen im Vergleich zu den experimentell ermittelten Daten dargestellt. Man sieht im Vergleich zu Abb. 5.9, dass die Unstetigkeit aus dem zeitintegrierten Spektrum verschwunden ist und dass die Differenzspektren nur marginal in den negativen Bereich laufen. Beide Spektren weichen nur im Bereich direkt unterhalb der exzitonischen Rekombinationslinie vom experimentellen Verhalten ab, wobei das Differenzspektrum der verschobenen Skala besser an das Experiment passt.

Trotz der bereits guten Übereinstimmung gibt es noch einige fragliche Punkte: Eine exponentialverteilte Zustandsdichte mit einer unstetigen Kante ist physikalisch schwierig zu rechtfertigen, sodass der Ansatz für die Verschiebung der exponentiellen Zustandsdichte nur hypothetischen Charakter hat. Bei der vervollständigten, exponentiellen Zustandsdichte muss man einen weiteren Parameter einführen und die Reproduktion der experimentellen Ergebnisse ist

5. Die CdSe/ZnS-Halbleiternanokristalle

nicht besser. Des weiteren sieht man in der rechten Abbildung im roten Bereich des Spektrums in beiden Fällen immer noch viel zu hohe Zerfallszeiten. Eine exponentielle Skala für die Zustandsdichte der lokalisierten Oberflächenzustände führt also nicht zu den gewünschten Ergebnissen, obwohl sie die Spektren relativ gut reproduzieren kann.

5.7.2. Gaußverteilte Zustandsdichte

Um die Unzulänglichkeit der exponentiellen Zustandsdichten bezüglich der Zerfallszeiten aufzuheben, wird eine gaußförmige Zustandsdichte angenommen. Da die Zustandsdichte in einem Quantenpunktensemble an sich gaußförmig ist, liegt sie auf der Hand.

Zuerst wurde eine halbseitige Gaußverteilung angenommen, weil die lokalisierten Störstellen energetisch nur unterhalb der Exzitonrekombinationslinie erwartet wurden. Probleme dieser Zustandsdichte sind, wie bereits bei der exponentiellen Skala erörtert, die Unstetigkeit im Spektrum. In Abbildung 5.11 sieht man, dass sich diese Unstetigkeit hier nicht wie bei der exponentiellen Skala im zeitintegrierten Spektrum niederschlägt (das Verhalten kann mit der Wahl der Parameter beeinflusst werden), jedoch im Differenzspektrum am Knick direkt an der Exzitonrekombinationsenergie (Abbildung links, grüner Graph). Dieser ist nicht im Differenzspektrum enthalten, dem eine komplette Gaußverteilung zugrunde liegt (Abbildung links, roter Graph).

Als Parameterset wurde für beide Skalen $\varepsilon_0 = 50$ meV, $\alpha = 1,5$ Å und $\nu_0 = 10^{13}$ Hz verwendet. Die Übergangswahrscheinlichkeit wurde mit 5% für die halbseitige und 6% für die vollständige Gaußverteilung veranschlagt. Die Ursache für den Unterschied ist, dass für jeden Parameter-

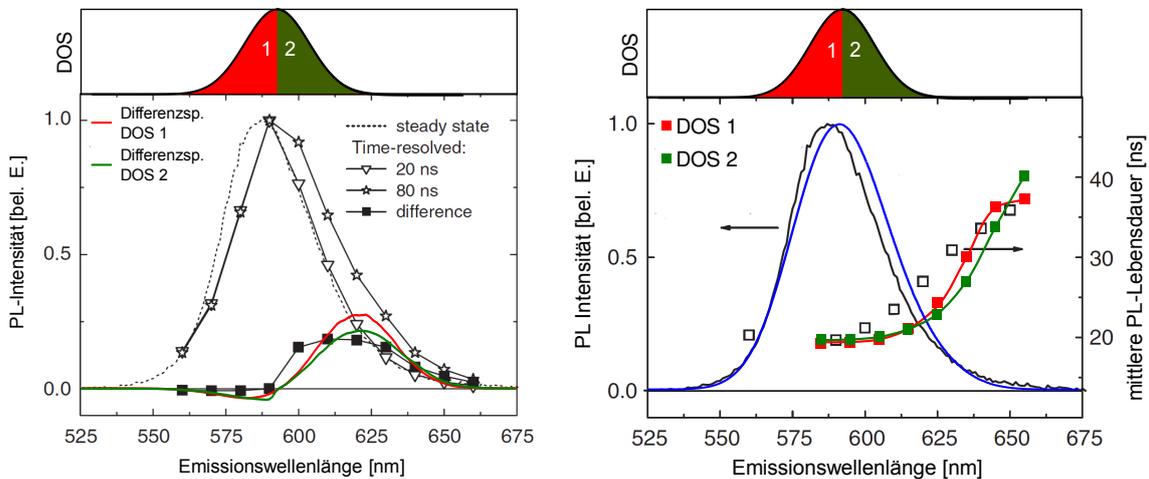


Abb. 5.11.: Links: Die Simulation der Differenzspektren mit einer halbseitigen bzw. vollständigen, gaußschen Zustandsdichte: Es gibt geringe Abweichungen im Bereich des Exzitonübergangs (590 nm) und die Differenzspektren sind fast symmetrisch. Rechts: Das zeitintegrierte PL-Spektrum (blaue Linie): Dieses Spektrum ist für beide dargestellten Zustandsdichten identisch. Die simulierte, spektral aufgelöste Zerfallszeit (rote Kästchen) stimmt im niederenergetischen Bereich des Spektrums fast mit dem Experiment überein (schwarze Kästchen). Die Linien sind aus Gründen der Übersicht eingezeichnet. Experiment aus [16].

5.8. Zusammenfassung der Resultate und offene Fragen

satz separat die beste Übereinstimmung von Differenzspektrum und der spektral aufgelösten Zerfallszeiten ausgewählt wurde.

Beide Gaußverteilungen zeigen auch bei den spektral aufgelösten PL-Zerfallszeiten (Abbildung rechts) fast quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment. Dabei fällt auf, dass die Konvergenz gegen den gewünschten Grenzwert bei der vollständigen Gaußfunktion (bei sonst gleichem Parameterset) schneller stattfindet als bei der halbseitigen Gaußverteilung. Die Gaußfunktionen führen insgesamt zu einer relativ guten Übereinstimmung mit dem Experiment, jedoch sind die Differenzspektren sehr symmetrisch und unterschieden sich kaum von der Annahme, dass der 80 ns-Emission nur ein Spektrum zugrunde liegt, wie es in Abbildung 5.7 auf Seite 74 dargestellt wird. Abgesehen davon reproduziert eine gaußsche Skala mit physikalisch sinnvollen Parametern die wichtigsten Charakteristika bezüglich Zerfallszeit und Differenzspektren.

5.8. Zusammenfassung der Resultate und offene Fragen

Das Parameterset, das am besten mit dem Experiment übereinstimmt, ist die vollständige Gaußfunktion. Da sich jedoch die Differenzspektren kaum von der Annahme eines einzelnen, gaußverbreiterten, emittierenden Niveaus (vgl. Abb. 5.11 mit Abb. 5.7 auf Seite 74) unterscheiden und sie nicht so asymmetrisch wie die Differenzspektren der Exponentialverteilung sind, wäre eine Kombination der beiden Verteilungsfunktionen eine mögliche Lösung. Diese Unzulänglichkeit einer einzigen Verteilungsfunktion wurde Jones et al. bewusst (siehe Ref. [102]), die für die Zustandsdichte der lokalisierten Zustände eines CdSe/CdS/ZnS Core/Shell/Shell-Quantenpunktes eine Faltung aus Gauß- und Exponentialfunktion annahmen:

$$P_K(\varepsilon) = A_K \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(E - \varepsilon_K)^2}{2\sigma_K^2}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_K - (\varepsilon - E)}{\alpha_K}\right) dE . \quad (5.3)$$

In dieser Formel sind ε_K die Peakenergie der Gaußverteilung, σ_k die zugehörige Breite, α_K die exponentielle Zerfallskonstante und A_K eine Normierung. In dieser Veröffentlichung wurde, im Unterschied zu dieser Arbeit, die Marcus-Theorie für den Elektrontransfer angewandt und auch Simulationen zum Blinken durchgeführt (siehe Abschnitt 5.9 auf der nächsten Seite). Die Breite für die Gaußverteilung wird mit $\sigma_k \approx 25 - 50$ meV angesetzt, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit ist. Im Unterschied zu den hier verwendeten Zustandsdichten wird ein energetischer Offset oberhalb der Exzitonlinie für die Zustandsdichte der Oberflächenzustände angenommen. In den hier präsentierten Ergebnissen scheinen der Anstieg der PL-Lebensdauer sowie der Anstieg des Differenzspektrums etwas rotverschoben zu den experimentellen Daten. Unter der Annahme, dass die lokalisierten Zustände oberhalb der Exzitonenergie liegen, könnte man eventuell diese Unstimmigkeit beheben.

Abschließend werden die Zerfallszeitenspektren für die verschiedenen spektralen Bereiche in Abbildung 5.12 dargestellt. Die Komponenten mit 1 ns und 20 ns wurden in Form von gaußverbreitertem, monoexponentiellem exzitonischen Zerfall in die Simulation aufgenommen und auch wieder korrekt reproduziert. Diese Zerfallszeiten sind wesentlich schärfer als bei den experimentellen Ergebnissen. Das liegt daran, dass in der Simulation das Rauschen beliebig minimiert werden kann und keine Entfaltung der Zerfallskurven mit der Geräteantwortfunktion auf

5. Die CdSe/ZnS-Halbleiternanokristalle

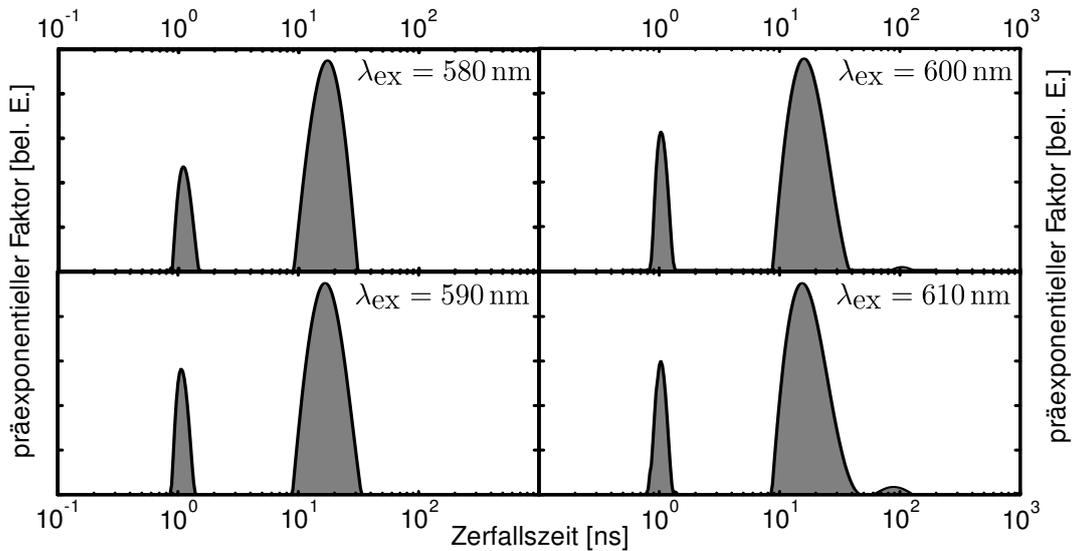


Abb. 5.12.: Der spektrale Verlauf der Zerfallszeitenanalyse der Simulation mit der gaußschen Zustandsdichte: Der kleine Zerfallszeitenpeak bei 80 ns erscheint erst bei 600 nm Analysewellenlänge, während er im Experiment bereits bei 580 nm sichtbar ist (siehe Abb. 5.6 auf Seite 73).

den einfallenden Anregungspuls vorgenommen werden musste. Gleichmaßen unterscheidet sich die Implementation der Zerfallszeitenanalyse in Details (siehe Anhang C auf Seite 95). Im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen in Abb. 5.6 auf Seite 73 sieht man keine 80 ns-Zerfallszeitenkomponente bei $\lambda = 580 \text{ nm}$ bzw. $\lambda = 590 \text{ nm}$. Das liegt daran, dass sie zu schwach ausgeprägt ist und alle simulierten Effekte im Vergleich zum Experiment etwas rotverschoben sind. Man erkennt jedoch im Bereich von $\lambda = 600 \text{ nm}$ und $\lambda = 610 \text{ nm}$ eine Zunahme der 80 ns-Komponente, die dazu führt, dass die mittleren Zerfallszeiten in Abb. 5.11 im niederenergetischen Bereich mit dem Experiment sogar quantitativ übereinstimmen.

Ein weiterer Unterschied ist das Fehlen der Schulter bei $\tau = 10 \text{ ns}$. Diesen Zerfall könnte man nichtstrahlender Rekombination zuordnen. In Abschnitt 3.2.3 auf Seite 39 ist dargestellt, dass eine derartige Zerfallszeitenkomponente durchaus durch nichtstrahlende Rekombination ausgelöst werden kann, jedoch folgt damit gleichzeitig eine relativ komplizierte Zerfallszeitenverteilung mit mehreren Peaks (Abbildung 3.12 auf Seite 40, Inset). Letztlich zeigt sich hier, dass die Grundtendenz mit dem Experiment übereinstimmt, aber das Modell noch weiter ausgebaut werden kann.

5.9. Ausblick: Oberflächenzustände und Lumineszenzunterbrechung

In den vorigen Kapiteln wurde bereits auf den Einfluss der Oberflächenzustände auf die elektronischen und optischen Eigenschaften hingewiesen. Ein interessanter Effekt in Quantenpunkten ist die Lumineszenzunterbrechung oder das Blinking des Quantenpunktes. Das wird beobachtet, wenn ein Quantenpunkt unter Dauerstrichanregung leuchtet – es gibt Zeitperioden, in

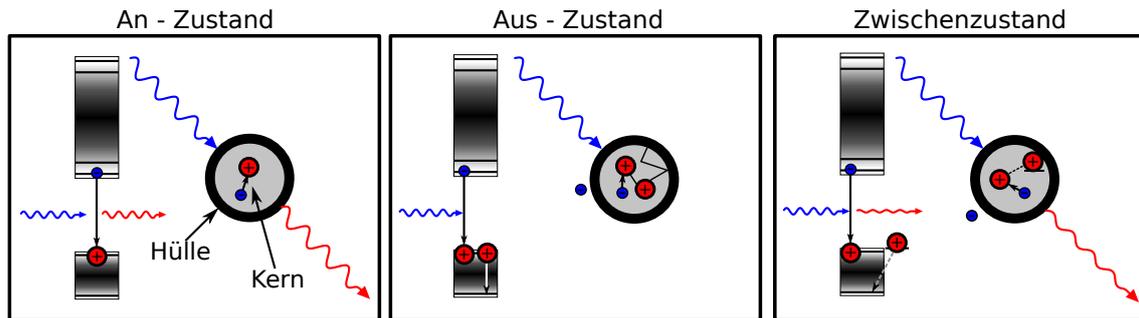


Abb. 5.13.: Das Trapping-Modell nach Verberk [14]. Beschreibung im Text.

denen die Quantenpunkte mehrere Sekunden lang mit voller Intensität strahlen, Zeitbereiche im Sekundenbereich (!), in denen sie komplett aus sind und Regimes, in denen sie mit verringerter Intensität leuchten. Die letzten beiden Regimes sind mit einer spektralen Verschiebung korreliert [96].

Dieses Phänomen ist aktueller Untersuchungsgegenstand vieler Forschergruppen und das bisher zutreffendste Modell für das Blinken wurde in der Hauptsache von Verberk [14] erarbeitet. An dieser Stelle soll nicht intensiv auf dieses Phänomen eingegangen werden, da es einen Ausblick darauf darstellt, was auf Grundlage der Simulation weitergeführt werden könnte. Details kann man z.B. in Ref. [14] und in referenzierten Veröffentlichungen sowie in der Diplomarbeit von Schmidt [88] nachgelesen werden.

Die eingangs genannten drei Regimes sind in diesem Modell mit drei Zuständen des Quantenpunktes (Abbildung 5.13) verknüpft. Die Rekombination ist in den Abbildungen als Bandenschema und als Veranschaulichung im Realraum dargestellt. Im An-Zustand (linkes Bild) ist der Quantenpunkt neutral und er leuchtet wie gewöhnlich. Ist die Laserenergie jedoch größer als die Bandlücke (und für gewöhnlich regt man Quantenpunkte im Band an), dann kann es dazu kommen, dass das Elektron des Exzitons in die Umgebung des Quantenpunktes tunnelt und einen geladenen Quantenpunkt zurücklässt (Bild in der Mitte). Wird dann ein Exziton angeregt, wird die bei der Rekombination freigesetzte Energie von dem im Quantenpunkt befindlichen Loch aufgrund des großen Überlapps der beiden Lochwellenfunktionen miteinander absorbiert und das ursprünglich im Quantenpunkt verbliebene Loch wird in einen höher angeregten Zustand versetzt (Auger-Rekombination). Es relaxiert anschließend strahlungsfrei in den Grundzustand oder wird an einem Defekt an der Grenze von Kern und Hülle eingefangen.

Im Bereich des Zwischenzustands stellt man sich vor, dass sich das Loch an lokalisierten Störstellen im Quantenpunkt befindet und der Überlapp der Lochwellenfunktionen nicht vollständig ist, sodass eine gewisse Wahrscheinlichkeit besteht, dass das Exziton strahlend zerfällt. Die spektrale Diffusion wird in diesem Zustand weiter beobachtet, da der Quantenpunkt noch geladen ist.

Fängt der geladene Quantenpunkt ein Elektron ein, dann leuchtet er wieder – dieser Prozess ist das Ende eines „Aus“-Zustandes, dessen Dynamik vom Elektroneneinfang bestimmt wird. Man erhält für diese Zustände Lebensdauern, die einem Potenzgesetz folgen. In gleicher Weise bekommt man ähnliche Dynamiken für die „An“-Zustände.

Obwohl dieses Modell von Verberk die meisten experimentellen Ergebnisse gut wiedergibt, ist der Prozess noch nicht vollständig verstanden. Offen ist z.B., wo sich das Elektron befindet –

5. Die CdSe/ZnS-Halbleiternanokristalle

also ob es an der Oberfläche des Quantenpunkts bleibt oder ob es in die Matrix diffundiert. Mit der Simulation von Hoppingprozessen auf der Oberfläche des Quantenpunkts könnte man nun deutlich machen, ob das eine mögliche Erklärung dafür ist. Ein offener Punkt an der Stelle ist der Fakt, dass der Exponent des Potenzgesetzes im Bereich von 100 K bis 400 K nicht von der Temperatur abhängt [15]. Da Hopping ein temperaturabhängiger Prozess ist, ist zu prüfen, ob dieser Exponent robust gegenüber thermischen Hoppingeinflüssen ist. Ist dies nicht der Fall, dann scheidet Hopping an der Stelle als Erklärungsmöglichkeit aus und es ist wahrscheinlich, dass sich dann das Elektron in der Matrix befindet.

In [13] wird dargestellt, dass der reine Zerfall der Photolumineszenz in Quantenpunkten temperaturabhängig ist. Das wiederum wäre durch Rekombination über nichtstrahlende Rekombinationszentren erklärbar. Nichtstrahlende Rekombination gibt es nur im Zusammenhang mit Störstellen (im Kristall oder auf der Oberfläche). Im Zusammenhang mit (schwachen) Defekten gibt es auch lokalisierte Störstellen. Damit kann Hopping an dieser Stelle eine Rolle spielen. Es kann sein, dass die Zeitskalen für Hopping und Blinking so unterschiedlich sind, dass sie sich gegenseitig beeinflussen. Unter dieser Annahme könnte man diesen scheinbaren Widerspruch lösen.

Um das Blinken in vollem Umfang zu beschreiben, kommt man nicht umhin, die Dynamik vom Nanosekundenbereich bis in den Sekundenbereich hinein zu simulieren – das sind neun Größenordnungen in der Zeit, die man auch entsprechend auflösen muss. Man könnte sich mit einer logarithmischen Skala bei der Veranschaulichung behelfen, jedoch sind die Hüpfzeiten in der Regel so groß, dass die Hüpfzeiten im Bereich von 10^{-11} ... 10^{-9} Sekunden liegen. Damit ist der Rechenaufwand enorm.

Eine weitere Herausforderung ist das gleichzeitige Simulieren von Loch- und Elektronenbewegung in einer parallelisierten Rechenumgebung, um diese Prozesse effektiv simulieren zu können. An dieser Stelle muss man annehmen, dass sich Loch und Elektron unabhängig voneinander bewegen und die Simulation für beide Prozesse separat durchführen. Die erhaltenen Datensätze müssen am Ende der Simulation abgeglichen werden.

6. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Diplomarbeit wurde im Rahmen der Miller-Abrahams-Theorie, die in einer kinetischen Monte-Carlo-Simulation implementiert ist, Photolumineszenz von ungeordneten Halbleitern und Halbleiternanokristallen simuliert.

6.1. Das Materialsystem Ga(AsBi)

Die Simulation für die ungeordneten Quantenfilme benötigt drei grundlegende, dimensionslose Parameter, um zeitintegrierte PL-Spektren auszurechnen: Die Größe $N_0\alpha^2$, die proportional zur Bedeckungsdichte der zweidimensionalen Struktur ist, das Produkt aus Debyefrequenz und Exzitonlebensdauer $\nu_0\tau_0$ und den Mittelwert der energetischen Verteilung der Sites sowie die Art der Verteilungsfunktion. Diese Parameter werden so angepasst, dass die experimentellen Ergebnisse reproduziert werden können. Das sind im Einzelnen die

- Tieftemperatur-PL,
- die Abhängigkeit des PL-Maximums von der Temperatur, das anhand des S-shapes Aufschluss über den Mittelwert der Verteilungsfunktion der Zustandsdichte der lokalisierten Störstellen gibt und
- die Abhängigkeit der PL-Halbwertsbreite von der Temperatur, die gleichermaßen Aufschluss auf den Mittelwert der energetischen Verteilung gibt und die Konsistenz des verwendeten Modells absichert.

Weil man aufgrund der Temperaturabhängigkeit der PL-Kenngrößen die energetische Verteilung der Zustände im Ortsraum charakterisieren kann, verbleiben noch zwei frei wählbare Parameter, wobei der Parameter $N_0\alpha^2$ zur Anpassung des leistungsabhängigen Verhaltens der Kenngrößen des Photolumineszenzspektrums benötigt wird. Damit verfügt man effektiv über einen freien Parameter, $\nu_0\tau_0$, der im Einskalenmodell zur Anpassung der PL-Spektren an das Experiment dient. Für die zeitabhängigen Simulationen ist das Ergebnis nicht mehr vom Produkt der Parameter $\nu_0\tau_0$ abhängig, sondern von jedem einzelnen dieser Parameter. Dabei kommt τ_0 die Bedeutung der mittleren Lebensdauer der Exzitonen zu, die gleichbedeutend mit der (monoexponentiellen) Zerfallszeit der PL bei tiefen Temperaturen ist. Die Debyefrequenz liegt für ungeordnete Halbleiter im Bereich von $10^{12} - 10^{14}$ Hz, sodass im Einskalenmodell drei der vier benötigten Parameter aus dem Experiment bestimmt werden können und nur im Rahmen der experimentellen Genauigkeit variiert werden dürfen und der vierte Parameter über zwei Größenordnungen hinweg geändert werden darf. Damit ist das Modell relativ eingeschränkt, wurde aber bereits erfolgreich auf viele unordnungsdominierte Halbleiterverbundmaterialien angewandt, z.B. (GaIn)(AsN)/GaAs-Quantenfilme in Ref. [53].

Weitere, experimentelle Beobachtungen, wie z.B. das PL-Quenching und die damit verbundene Zerfallszeitenverkürzung bei hohen Temperaturen wurden auf nichtstrahlende Rekombination über energetisch tief liegende Störstellen zurückgeführt. In der Simulation wurden

6. Zusammenfassung und Ausblick

diese Effekte in Form eines Parameters untergebracht, und zwar das Verhältnis von nicht-strahlenden Zerfallsrate zur Summe aller Zerfallsraten $\frac{n_{nr}}{n_{nr}+n_r}$. Dieser Parameter führt zu einer exzellenten Übereinstimmung der PL-Intensität in Abhängigkeit von der Temperatur für (GaIn)(AsN)/GaAs- und Ga(NAsP)/GaP-Quantenfilme [46]. In dieser Referenz wird auch die PL-Zerfallszeit über der Temperatur angegeben, jedoch nicht mit dem Experiment verglichen.

Dieses Einskalenmodell erweist sich im Fall von Ga(AsBi) als unzureichend. Weil man hier großflächige Schwankungen der Wismutkonzentration (Legierungsunordnung) unter gleichzeitiger Anwesenheit von Cluster-Zuständen (substitutionelle Unordnung) vermutet, führte man ein Zweiskalenmodell ein. Dieses Modell nimmt zuerst einen Hoppingprozess in der Alloy-Skala und anschließend einen Hoppingprozess in der Cluster-Skala an. Damit treten die charakteristischen Parameter des Einskalenmodells für jede Skala unabhängig voneinander auf. Dennoch lässt das Modell die Bestimmung einzelner Parameter aus den experimentellen Daten, wie oben beschrieben, für die Cluster-Skala zu. Damit ist diese Energieskala anhand des Experiments festgelegt. Die Bestimmung des Energiemittelwertes ε_1 auf der Skala der Legierungsunordnung erfolgt über die Anpassung der PL-Halbwertsbreite bei tiefen Temperaturen an die experimentell gemessene. Die Festlegung der Relaxationszeit auf die Cluster-Skala τ_1 kann aufgrund der Anstiegszeit der PL-Intensität abgeschätzt werden. Die verbleibenden, (noch) nicht aus dem Experiment bestimmbar Parameter auf der Alloy-Skala können frei im Rahmen der für sie geltenden physikalischen Grenzen so gewählt werden, dass sie die Messungen reproduzieren.

Mit diesem Parameterset ist es möglich, alle in der betrachteten Ga(As_{0.955}Bi_{0.045})-Probe auftretenden Effekte konsistent in quantitativer Übereinstimmung zu beschreiben, die da wären:

- das Temperaturverhalten des PL-Maximums und der PL-Halbwertsbreite,
- die spektral aufgelöste PL-Zerfallszeit bei tiefen Temperaturen,
- die Abschwächung der PL-Intensität mit steigender Temperatur (PL-quenching) und
- qualitativ, möglicherweise auch quantitativ, die temperaturabhängige PL-Zerfallszeit.

Bezüglich des letzten Punktes wären weitere, experimentelle Ergebnisse nötig, um die Aussage mit Bestimmtheit treffen zu können. Interessant und von großem Nutzen wäre die Analyse der Unordnungsparameter einer neuen Serie von Proben mit unterschiedlichem Bi-Gehalt. Damit könnte man den für das Wachstum der Proben Verantwortlichen ein wertvolles Feedback über die Auswirkungen einjustierter Wachstumsparameter geben und die Abhängigkeit der Unordnungsparameter, wie z.B. der Energieskalen, über dem Anteil an Wismut darstellen. Jedoch muss man sich dessen bewusst sein, dass ein Wachstumsprozess ein äußerst komplexer Prozess ist und trotz gleicher Einstellung der Wachstumsparameter die Proben unterschiedlich gut ausfallen können. Des Weiteren sind in Quantenfilmen sehr guter Kristallqualität sehr schmale PL-Spektren zu beobachten, was darauf hindeuten könnte, dass das Einskalenmodell für die Beschreibung dieser Proben ausreicht. Das würde bedeuten, dass die Legierungsunordnung in diesen Proben verschwunden ist.

Bei der kinetischen Monte-Carlo-Simulation mit dem Zweiskalenmodell handelt es sich also um ein wertvolles Hilfsmittel zur Charakterisierung ungeordneter Halbleitermaterialien, das auf viele, bislang ungeklärte Fragen im Einskalenmodell eine zufriedenstellende Antwort gibt.

6.2. Die CdSe/ZnS-Halbleiternanokristalle

Das zweite Modellsystem, an dem die Hoppingsimulation durchgeführt wurde, sind CdSe/ZnS-Halbleiternanokristalle, zugehörig zu den sogenannten Quantenpunkten. An dieser Stelle vermutet man Hoppingprozesse, die auf der Oberfläche des CdSe/ZnS Core-Shell Quantenpunktes aufgrund der unabgesättigten Bindungen stattfinden. Dabei wurde die Simulation derart angepasst, dass die Eingabeparameter auf physikalisch greifbare Kenngrößen des Quantenpunktes umgerechnet wurden. Die grundlegenden Abhängigkeiten der PL-Spektren und deren zeitliche Entwicklung von den Simulationsparametern bleibt dabei unangetastet – trotz der unterschiedlichen topologischen Anordnung der Sites auf der Quantenpunktoberfläche.

Dieses aus den Oberflächenzuständen des Quantenpunktspektrums resultierende Spektrum wurde mit den regulären PL-Zerfallsspektren der im Quantenpunkt vorherrschenden, exzitonicen Linie in Relation gesetzt und dabei wurde qualitative Übereinstimmung der simulierten, zeitaufgelösten PL-Spektren im Vergleich zu den erhältlichen Messdaten in Ref. [16] erzielt. Über die Zustandsdichte der lokalisierten Zustände konnten einige Aussagen getroffen werden, die mit den Ergebnissen von Jones (siehe Ref. [102]) konsistent sind. Die Zustandsdichte der lokalisierten Oberflächenzustände muss Merkmale einer gaußschen und einer exponentiellen Zustandsdichte aufweisen. Jones behalf sich mit einer Faltung der beiden Funktionen.

Man kann das vorgeschlagene Modell verfeinern, indem man die Zustandsdichte energetisch oberhalb der exzitonicen Rekombinationslinie verteilt. Dazu ist jedoch die Einführung eines weiteren Parameters notwendig. Weiterhin wäre interessant, ob mit der Zustandsdichte, die Jones et al. verwendet haben, noch bessere Ergebnisse erzielt werden können. Diese Zustandsdichte ist jedoch durch noch einen weiteren Parameter – den Mittelwert der Exponentialverteilung – charakterisiert, der die Beliebigkeit der produzierten Spektren weiter erhöht.

Deshalb wäre es interessant, zeitaufgelöste, temperaturabhängige Messungen ähnlich zu den in Wismutiden durchgeführten Experimenten zu initiieren. Damit ließe sich die Verteilungsfunktion für die Zustandsdichte genauer bestimmen und der Antwort auf die Frage des Einflusses der Oberflächenzustände auf die optischen Eigenschaften, wie z.B. das Blinken der Quantenpunkte, näher kommen. Dieses ist – im Vergleich zum PL-Zerfall – im Bereich zwischen 100 K und 400 K temperaturunabhängig [15]. Dass Hopping, das temperaturabhängig ist, für das Blinken ein relevanter Prozess ist, ist damit nicht ausgeschlossen, jedoch ist zu prüfen, ob dieser Exponent evtl. robust gegenüber thermischen Hoppingeinflüssen ist oder nicht. Damit könnte die Frage geklärt werden, wo sich das Elektron im „Aus“-Zustand befindet – ob es also an der Oberfläche des Quantenpunktes bleibt oder ob es in die Matrix diffundiert.

Des weiteren wäre es interessant, die in Ref. [16] erwähnte 10 ns-Schulter zu Abhängigkeit der Temperatur zu untersuchen. Damit könnte herausgestellt werden, ob diese auf nichtstrahlende Rekombination zurückzuführen ist.

Zusammenfassend lässt sich aussagen, dass das Hoppingmodell seine Berechtigung hat, weil es einige Charakteristika in zeitaufgelösten PL-Spektren reproduziert, die sonst nur schwer zu erklären sind, jedoch muss das Modell, um Aussagekraft zu erhalten, noch verfeinert und durch Messungen weiter untermauert werden.

6.3. Publikationen, im Rahmen dieser Diplomarbeit veröffentlicht wurden

- S. Imhof, C. Wagner, A. Chernikov, M. Koch, N. S. Köster, K. Kolata, S. Chatterjee, S. W. Koch, X. Lu, S. R. Johnson, D. A. Beaton, T. Tiedje, O. Rubel and A. Thränhardt, Evidence of two disorder scales in Ga(AsBi), *Phys. Status Solidi B* 248, 851–854 (2011)
- S. Imhof, C. Wagner, A. Thränhardt, A. Chernikov, M. Koch, N. S. Köster, S. Chatterjee, S. W. Koch, O. Rubel, X. Lu, S. R. Johnson, D. A. Beaton, and T. Tiedje. Luminescence Dynamics in Ga(AsBi). 2011.

Konferenzbeiträge

- 17. März 2011
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden
Posterbeitrag: Disorder Effects in Ga(AsBi)

A. Perkolationstheorie

Oftmals ist es sinnvoll, Probleme ungeordneter Systeme mit Methoden aus der Perkolationstheorie zu behandeln, um a) trotz aller Komplexität analytische Zusammenhänge zu finden oder b) zumindest ein qualitatives Verständnis für das Verhalten eines Systems zu entwickeln. Weiterhin ist diese Theorie wichtig, um zu verstehen, was beim Anderson-Übergang passiert und wann es überhaupt lokalisierte Zustände gibt. Darüberhinaus spielt diese Theorie in vorliegender Arbeit keine ausgezeichnete Rolle – sie erleichtert jedoch das Verständnis gewisser Phänomene.

A.1. Grundzüge der Perkolationstheorie

Die grundlegende Frage der Perkolationstheorie kann man am Bild eines Schwammes oder porösen Gesteins veranschaulichen. Dabei stellt man sich vor, dass der Wassertransport innerhalb eines Gesteins durch Hohlräume erfolgt. Je nach Konzentration dieser Hohlräume im Gestein fließt mehr oder weniger Wasser. Unterhalb einer gewissen Grenze fließt gar kein Wasser, d.h. die *Perkolationsschwelle* ist noch nicht erreicht. Ein System *perkoliert*, wenn es einen geschlossenen Pfad von Steinoberseite zur Unterseite gibt, sodass das Wasser fließen kann.

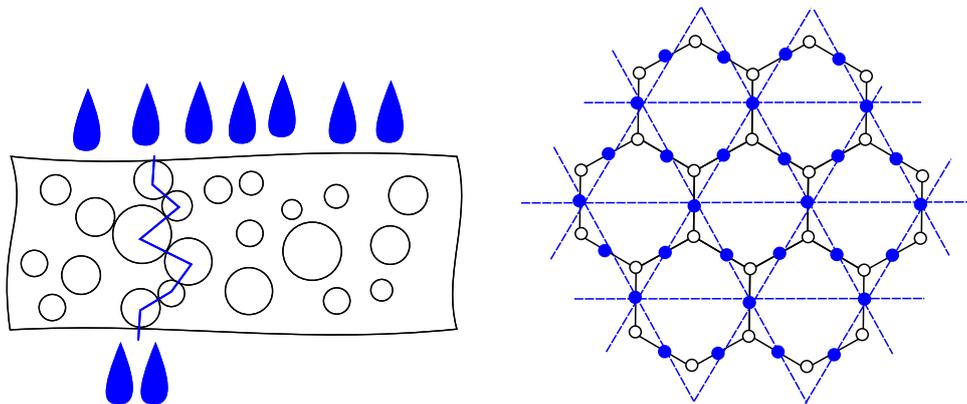


Abb. A.1.: Bild links: Veranschaulichung des Perkulationsansatzes – das Wasser kann nur durch den Schwamm gelangen, wenn zwischen den einzelnen Poren Verbindungen bestehen. Die *Perkulationsschwelle* ist dann erreicht. Rechts: Veranschaulichung des Kantenperkulationsproblems (offene Kreise mit Verbindungen) an der Bienenwabenstruktur mit dem zugehörigen Knotenperkulationsproblem (geschlossene Kreise, blau). Das Übergitter ist das sog. Kragomé-Gitter.

Man unterscheidet zwei mögliche Arten der Perkulationen: a) *Site-* oder *Knoten-/Punktperkolation* und b) *Bond-* oder *Kantenperkolation*.

A. Perkolationsstheorie

Bei der *Siteperkolation* stellt man sich ein Gitter vor, das aus besetzten und unbesetzten Zuständen besteht. p ist dabei die Wahrscheinlichkeit eines besetzten Zustandes – zwei besetzte Nachbarn bilden ein Cluster und sobald sich dieser Cluster über das gesamte Gebiet erstreckt, ist die Perkolationschwelle p_c erreicht.

Bei der *Kantenperkolation* stellt man sich ein Gitter vor, bei dem zwischen jedem Knotenpunkt und allen Nachbarn eine Verbindung besteht. Nun trennt man die Verbindungen mit der Wahrscheinlichkeit p und erhält wiederum eine kritische p_c , bei dem das System perkoliert.

In [24, S.114-115] wird herausgestellt, dass sich jedes Kantenperkolationsproblem in ein Knotenperkolationsproblem überführen lässt, indem man ein Übergitter (“covering lattice“) über das Kantenperkolationsproblem erzeugt. Dabei ist jede Verbindung im Kantenperkolationsproblem ein Gitterpunkt im zugehörigen Knotenperkolationsproblem. Beispielsweise ist das Übergitter für ein Bienenwabengitter (Kantenperkolation) das Kagomé-gitter (Knotenperkolation, Form eines Davidsterns), siehe Abb. A.1. Die Umkehrung gilt im Allgemeinen nicht, d.h. das Knotenperkolationstheorem ist das Allgemeinere dieser Probleme. Deshalb wird von nun an nur auf Knotenperkolationsprobleme Bezug genommen.

Perkolationsprobleme haben folgende charakteristische Eigenschaften:

- Sie haben eine Perkolationschwelle. Man erkennt die Verwandtschaft mit Phasenübergängen.
- Sie besitzen kritische Exponenten, die unabhängig von dem Aussehen des Gitters sind und hängen nur von der Dimension des Gitters ab. Für 3–18-dimensionale Gitter wird das vermutet, für andere Dimensionen ist es bewiesen. Grundsätzlich werden Argumente der Skalierungstheorie dazu verwendet. [103]

Bei den kritischen Exponenten handelt es sich um die Abhängigkeit einer Größe $P(p)$ (auch *Ordnungsparameter* genannt), die von der Besetzungswahrscheinlichkeit p eines Knotens abhängt, z.B. die Menge des geflossenen Wassers durch den Schwamm oder die Leitfähigkeit von Ladungsträgern in ungeordneten Systemen. Aus mathematischer Sicht ist $P(p)$ die Wahrscheinlichkeit, dass ein Punkt zum perkolierenden Cluster gehört. In der Nähe der Perkolationschwelle gilt das Potenzgesetz

$$P(p) \sim (p - p_c)^\beta \quad p \geq p_c \quad . \quad (\text{A.1})$$

Dabei ist ein Ergebnis der Perkolationsstheorie, dass dieser Exponent nicht von der Beschaffenheit des Gitters abhängt oder ähnlichen Parametern, sondern allein von der Dimension des Problems. Es handelt sich um universelle Exponenten. Die Größe $P(p)$ ist auch das erste Moment der Clustergrößenverteilung $P(p) = p - \sum_s n_s s$, wobei s die Zahl der Sites ist und n_s die Zahl der Cluster, die s Sites enthalten. β beträgt für zweidimensionale Systeme den Wert $5/36$ und für dreidimensionale 0.41 [104].

Anwendungsgebiete der Perkolationsstheorie sind z.B. das Verhalten ungeordneter Supraleiter, (un-)geordnete Systeme mit Phasenübergängen, z.B. Ising-modell bzw. magnetische Ordnungsphänomene [105], das Modell der Anderson-Lokalisierung (siehe Kap. 2.2.2 auf Seite 10), die Hoppingleitfähigkeit [24], Epidemie-modelle etc. Ein Vorteil dieser Theorie ist, dass man eine ganze Menge Informationen über ein System gewinnt, wenn man es als Perkolationsproblem formulieren kann. Dies wurde bereits für die Hoppingleitfähigkeit getan und kann auch für das in dieser Arbeit vorliegende Problem interessante Details offenbaren.

A.2. Anwendung auf das Hopping-Problem

Das Perkolations wird oft für die Hoppingleitfähigkeit in ungeordneten Materialien herangezogen. Das ist eine etwas andere Fragestellung als die hier in der Arbeit vorliegende, die in der Halbleitertheorie in den 60er Jahren aufgekommen ist [106, 107] und heute wieder Bedeutung erlangt, weil der Ladungsträgertransport in organischen Halbleitern in erster Linie durch Hopping stattfindet. [108, 109, 110]

Grundsätzlich ist die Anwendung der Perkolationstheorie dann problemlos möglich, wenn die Übergangsraten zwischen zwei Zuständen i und j nicht von der Richtung abhängen. Das ist in guter Näherung bei hoher Temperatur erfüllt – dann hängt der Übergang kaum von der Energiedifferenz der Sites ab, sondern nur von ihrem Abstand. Das Hoppingproblem reduziert sich auf ein Widerstandsnetzwerk, dessen Gesamtwiderstand in der Hauptsache von einem Pfad abhängt, und zwar dem mit der höchsten Leitfähigkeit. Alle anderen Wege tragen nur wenig zur Gesamtleitfähigkeit bei [18, 19, 24, 107].

Des weiteren hat man beim Hopping in Bandausläufern (band-tails) zwei energetische Konkurrenzprozesse vorliegen, und zwar das Aufwärts- und das Abwärtshüpfen (Übergang in einen energetisch tieferen bzw. höheren Zustand). Bei tiefen Temperaturen kann man das Aufwärtshüpfen vernachlässigen, allerdings existiert eine Übergangstemperatur, ab der das Aufwärtshüpfen das Abwärtshüpfen dominiert. Diesen Prozess kann man auch im Rahmen der Perkolationstheorie bearbeiten und Charakteristika unterschiedlicher Zustandsdichten (Gaußförmig, exponentiell) bestimmen.

B. Funktionsweise des Hoppingprogramms

In Abbildung B.1 ist der Ablauf des Hoppingprogrammes schematisch dargestellt: Der Master bekommt die Eingabeparameter vom Eingabefile und mit Hilfe der Resume-Routine, die alte Simulationsdaten berücksichtigt, verteilt er die noch zu rechnenden Exzitonen weiter an die Worker. Die Funktion CalcPL() erstellt das Gitter, setzt ein Exziton und lässt die Hüpfraten von der Funktion Calc_Hopping_Rates() berechnen, die wiederum Informationen über alle Siteabstände im Orts- und Energieraum benötigt. Diese werden von der Funktion Calc_Distance() geliefert. CalcPL() würfelt daraufhin aktuellen Prozess aus (Hopping oder Zerfall). Danach schließt sich entweder ein neuer Hoppingvorgang an oder die Funktion gibt die Zerfallsenergie/-zeit an den Worker zurück. Der Worker sammelt alle Zerfallszeiten und Zerfallsenergien und gibt sie vollständig an den Master weiter, der die Simulationsdaten aller Worker empfängt. Nachdem alle Worker beendet worden sind, werden diese Daten der Nachbearbeitungsroutine übergeben. Diese liefert die Ausgabedaten, wie z.B. PL-Spektrum, zeitabhängiges Spektrum, etc. zurück und der Master speichert alle Daten in den zugehörigen Dateien inkl. einer Logdatei, die alle Simulationsparameter als auch Ausführungszeitpunkt enthält.

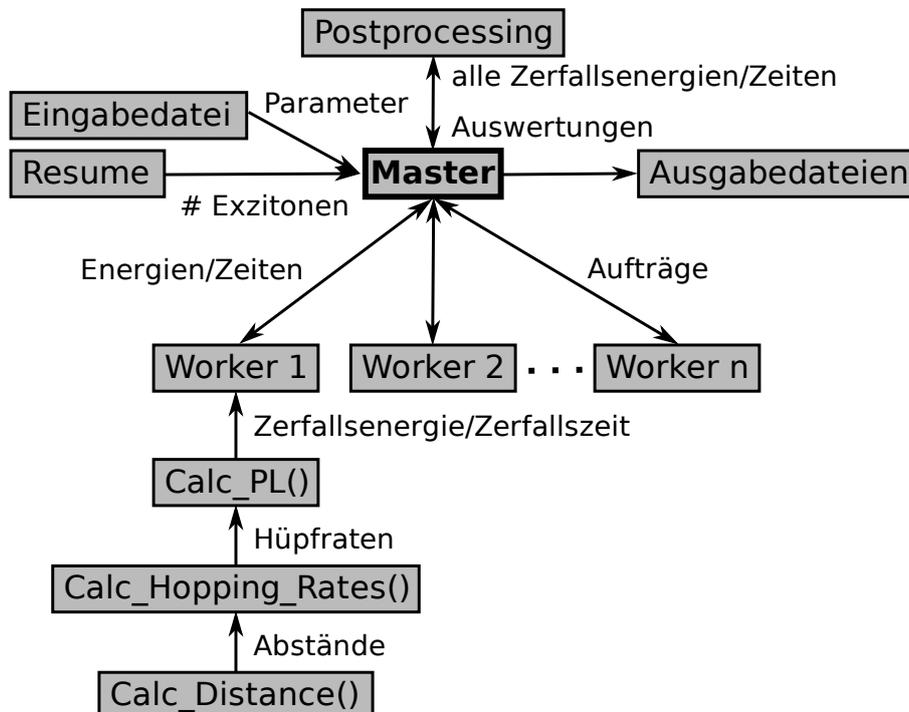


Abb. B.1.: Der Simulationsablauf des Programms inkl. Master-Worker-Schema, stark vereinfacht. Beschreibung im Text.

C. Zerfallszeitenanalyse

C.1. Theorie zur Zerfallszeitenrekonstruktion

Die Zerfallszeitenanalyse ist ein wertvolles Analysewerkzeug für exponentielle Zerfälle. Eine grundlegende Veröffentlichung über diese Zerfallszeitenanalyse von Gakamsky et al. kann man in Ref. [111] finden, wobei man den Anhang A in der späteren Veröffentlichung von Petrov et al. [112] berücksichtigen sollte. Es beruht auf der Inversion der Integraltransformation

$$I(t) = \int_0^{\infty} P(\Gamma) \exp(-\Gamma t) dt' , \quad (\text{C.1})$$

die eine gegebene Zerfallszeitenverteilung $P(\Gamma)$ mit $P(\Gamma) \geq 0 \quad \forall \Gamma \in \mathbb{R}$ über der Zerfallsrate $\Gamma = \frac{1}{\tau}$ (τ ist die Zerfallszeit) in eine Zerfallskurve über der Zeit t überführt. Diese Methode nennt man die *recovery of the decay time distribution* (DTD), zu Deutsch: Wiederherstellung der Zerfallszeitenverteilung.

Diese Transformation (C.1) ist identisch mit der Laplacetransformation. Man geht dabei so vor, dass man diese Integraltransformation in einen diskreten Operator A in Matrixdarstellung überführt, dessen Diskretisierung bereits durch die Zeitauflösung der Zerfallskurve und der gewünschten Auflösung der Zerfallszeitenverteilung gegeben ist. Damit führt man das Inversionsproblem auf die Lösung des Gleichungssystems

$$A\mathbf{P}(\Gamma_j) = \mathbf{I}(t_i) \quad (\text{C.2})$$

zurück, wobei die Zeiten t_i ($i = 1 \dots n$) die Diskretisierung der Zerfallskurve und die Raten Γ_j ($j = 1 \dots m$) die Diskretisierung der Zerfallszeitenverteilung ist. Man konnte zeigen, dass die effektivste Diskretisierung für Γ_j eine logarithmisch äquidistante Verteilung ist, referenziert in Ref. [111]. Da die Auflösung der Zerfallszeitenverteilung kleiner als die Auflösung der Zerfallskurve sein kann, ist das Gleichungssystem nicht von vollem Rang und man kann nur die verallgemeinerten Eigenwerte, die mit Hilfe der Eigenwertzerlegung (singular value decomposition, svd) gewonnen werden, bestimmen. Die Eigenwerte für dieses Problem überstreichen mehrere Größenordnungen, sodass das Problem mathematisch schlecht konditioniert ist. Die Lösung des Problems der Inversion eines solchen Operators – zur großen Gruppe der sog. inversen Probleme gehörig – ist dann nicht ohne Weiteres möglich. Die Ursache liegt darin begründet, dass kleine Änderungen in der Zerfallskurve, z.B. durch Rauschen, zu großen Änderungen in der gewonnenen Zerfallszeitenverteilung resultieren.

Bei einem inversen Problem muss man eine sogenannte Regularisierung durchführen, d.h. man erweitert das inverse Problem (C.2), indem man dem diskretisierten Operator A eine Matrix

C. Zerfallszeitenanalyse

der Gestalt $\sqrt{\alpha}I_n$ hinzufügt, wobei I_n die $n \times n$ -Einheitsmatrix ist. Anschließend löst man das regulierte Problem

$$\begin{bmatrix} A \\ \sqrt{\alpha}I_n \end{bmatrix} \mathbf{P}(\Gamma_j) = \begin{bmatrix} \mathbf{I}(t_i) \\ \mathbf{0} \end{bmatrix} . \quad (\text{C.3})$$

Der Parameter $\alpha \geq 0$ ist der sogenannte Regularisierungsparameter des Problems und die Regularisierung nennt sich Tikhonov-Regularisierung. Die erfolgreiche Analyse des Problems steht und fällt mit einer guten Schätzung für diesen Parameter. In [112] wird die sogenannte verallgemeinerte Kreuzkorrelationsfunktion (GCV, general cross validation) benutzt, um diesen Parameter abzuschätzen. Die Lösung des Problems sollte man einem Gleichungslöser überlassen, der nichtnegative Zwangsbedingungen beherrscht, da die Zerfallszeitenverteilung positiv definiert ist. Diese Zwangsbedingung ist notwendig, weil sie zu einer starken Einschränkung der möglichen Lösungen im Lösungsraum führt. Die Verwendung des Matlabbefehls `nnls` bzw. die neuere Version `lsqnonneg` ist nicht zu empfehlen. Besser ist `lsqlin` mit der `LargeScale`-Option oder noch besser (und viel schneller) eine als `.mex`-Datei kompilierte Version des `nnls`-Lösers einer frei zugänglichen Fortran-Funktionsbibliothek. Dabei kann man Meldungen des Lösers, dass noch keine Konvergenz vorliegt, ignorieren, denn das regulierte Problem (C.3) ist mathematisch noch schlechter konditioniert als das unregulierte (C.2). Den Grund dafür kann man in [113] nachlesen.

C.2. Hinweise zur Verwendung der Matlabfunktion

Der empfohlene Matlab-Aufruf der genannten Funktion `fct_dt_analysis` lautet folgendermaßen:

```
[dts I2] = fct_dt_analysis(I,eps,C,gamma,alpha)
```

Die Funktion benötigt als Übergabeparameter die Zerfallskurve, die in einem zweispaltigen Vektor $\mathbf{I} = [t_i \ \mathbf{I}(t_i)]$ übergeben wird. Das Maximum der Zerfallskurve wird automatisch von der Funktion auf eins normiert. Übergibt man $\mathbf{I} = [t_i \ \mathbf{I}(t_i) \ \text{IRF}(t_i)]$, wobei $\text{IRF}(t_i)$ die Geräteantwortfunktion ist (*Instrumental Response Function*), wird die Zerfallskurve mit dieser Funktion entfaltet. Diese Option wurde jedoch noch nicht getestet. Alle anderen Parameter sind optional. `eps` (= Gleitpunktgenauigkeit in Matlab) sollte man nicht verändern, wenn man nicht vor hat, diese Funktion weiterzuentwickeln. `C` ist beliebig und kann auf 1 gesetzt werden.

Der Parameter γ ist ein Exponent, mit dem Zerfallszeiteinträge gewichtet werden. Damit kann man die rekonstruierte Zerfallskurve beeinflussen. Für Zerfallszeitenspektren mit vielen diskreten Werten führt ein größerer Exponent zu besseren Resultaten und für kontinuierliche Spektren ein kleinerer – ein gutes Mittel ist 1/8 bis 1/20.

Der Parameter α ist der Regularisierungsparameter, der beliebig in \mathbb{R}_+ sein kann. Man sollte ihn beim ersten Durchlauf der Analyse nicht übergeben – dann wird er automatisch mittels GCV bestimmt und ausgegeben. Ist man mit dem Ergebnis der Analyse nicht zufrieden, dann kann man per Hand nachjustieren. Unterregularisierung führt zu einem Spektrum, das aus vielen Spitzen und Kanten besteht und Überregularisierung verschiebt Verteilungen/Peaks im Zerfallszeitenspektrum und führt zur Verbreiterung.

Im Vektor `dts` wird der Zerfallszeitenvektor zurückgegeben. Er ist ein $m \times 2$ -Vektor, der in der ersten Komponente die Zerfallszeiten und in der zweiten die Verteilung enthält. `I2` ist die auf Basis des Spektrums rekonstruierte Zerfallskurve, die gegen t_i geplottet werden kann.

C.3. Ein minimalistisches Matlab-Beispiel

Dieses Matlab-Beispiel soll die Verwendung der Funktion illustrieren. Dabei wird in Zeile 7 die Zerfallskurve erzeugt, in Zeile 11 analysiert und die grafische Ausgabe bzw. als eps-Grafiken erfolgt in den Zeilen 13–33.

```

1  clc
2  clear
3
4  t = (0.08:0.08:400*0.16)';
5  noise = rand(length(t),1)-0.5;
6  % three-exponential decay curve
7  I = [t (exp(-t/0.5) + 2*exp(-t/3) + exp(-t/12)) + 0.005*noise];
8
9  name = 'threeexp_noise';
10
11 [dts rec_timeseries] = fct_dt_analysis(I,2e-16,1,1/20,2e-6);
12
13 figure(1)
14 clf
15 semilogy(I(:,1),I(:,2),I(:,1),rec_timeseries,'LineWidth',2)
16 legend('original data', 'analysed data')
17 title('I(t)-plot')
18 % ylim([0 1])
19
20 set(gcf, 'PaperPositionMode', 'manual');
21 set(gcf, 'PaperUnits', 'centimeters');
22 set(gcf, 'PaperPosition', [1 1 27.7 19]);
23 print('-depsc2', strcat('dts_',name,'.eps'));
24
25 figure(2)
26 clf
27 semilogx(dts(:,1),dts(:,2),'Linewidth',2)
28 title('decay-time distribution')
29
30 set(gcf, 'PaperPositionMode', 'manual');
31 set(gcf, 'PaperUnits', 'centimeters');
32 set(gcf, 'PaperPosition', [1 1 27.7 19]);
33 print('-depsc2', strcat('dts_',name,'.eps'));

```


D. Matlab-Code zur Zerfallszeitenanalyse

```
1 %% description:
2
3 % this function recovers decay-time distributions out of a timeseries - for
4 % analysis, only use multiexponential functions - to analyse logistic
5 % growing functions, take f(steadystate)-f(x)
6
7 function [dts return_data] = fct_dt_analysis(I,cutoff,C,gamma,alpha,solver)
8 %% variables
9
10 % required:
11 % I(:,1) - time axis, equally spaced
12 % I(:,2) - all the data
13 %
14 % optional:
15 % I(:,3) - the instrumental/apparatus response function (optional)
16 % cutoff - precision of the calculation, should normally taken equal to
17 % double precision
18 % C - a positive scaling constant for the matrix, arbitrary
19 % gamma - exponent for regularisation, standard 1/8 is always fine, only
20 % tune this in trouble to lower values like 1/20 ...1/50
21 % alpha - regularisation parameter
22 % solver - is either 'lsqlin' or 'lsqnonneg' or 'fmincon', only for testing
23 % purposes, should be left empty
24 %
25 % Return values:
26 % dts - decay times in the form dts("decay times","intensity")
27 % (column vector)
28 % return_data - vector consisting of [time I(time)] as the recovered
29 % decay-curve for comparison with the input, does not contain the optional
30 % convolution, so this result could be the deconvolved timeseries
31
32
33 %% checking parameters:
34 sd = size(I);
35 if (sd(2)>3 && sd(1)<=3)
36     I = I';
37     tmp = sd(2); sd(2) = sd(1); sd(1) = tmp; clear tmp;
38 end
39 switch_response = 1;
40 if (sd(2)==2)
41     switch_response = 0;
42 end
43 if((sd(1)<2) || (sd(2)<2))
44     error(strcat('please enter an array consisting of time-series and',...

```

D. Matlab-Code zur Zerfallszeitenanalyse

```

45         'Intensity in the form [t I]');
46 end
47 if(~exist('cutoff','var'))
48     cutoff = eps('double'); % double precision
49 end
50 if(~exist('C','var'))
51     C = 1;
52 end
53 if(~exist('gamma','var'))
54     gamma = 1/8;
55 end
56 if(~exist('solver','var'))
57     solver = 'lsqlin'; % lsqlin
58 end
59 if ~(strcmp(solver,'lsqlin') || strcmp(solver,'lsqnonneg') || ...
60     strcmp(solver,'fmincon') )
61     error(strcat('not a valid solver specified - either leave solver',...
62         'statement empty or use "lsqlin" or "lsqnonneg"'));
63 end
64
65 %% generating the least-squares (lsq)-problem
66 max_int = max(I(:,2)); I(:,2) = I(:,2)/max_int;
67 dt_min = I(2,1) - I(1,1);
68 if(I(1,1) == 0)
69     I(:,1) = dt_min + I(:,1);
70 end
71
72 dt_max = I(end,1) - I(1,1);
73 % dr - decay-rate(s), dt - decay-time(s)
74 dr_max = -log(dt_min*2); % maximum detectable decay-rate
75 dr_min = -log(dt_max/2); % minimum detectable decay-rate
76 dr_s = exp(linspace(dr_min,dr_max,sd(1)/8))';
77 % vector of logarithmic equally spaced decay-rates
78 dr_svs = [0.002*dr_s(1) 0.01*dr_s(1)]';
79 % "something very slow", additional interval
80 dr_svf = [100*dr_s(end) 500*dr_s(end)]';
81 % "something very fast"
82
83 l = length(dr_s)+2;
84 A = zeros(sd(1),l-1); % linear Operator, to be inverted
85 d = zeros(l-1,1); % right hand side
86
87 % calculating linear response matrix, dep. on decay_rates
88
89 d(1) = C*((dr_svs(1)*dr_svs(2))^(gamma/2)); % term for numeric stability
90 d(l-1) = C*((dr_svf(1)*dr_svf(2))^(gamma/2));
91 % harmonic average, raised to power of gamma
92
93 if switch_response
94     for i=1:sd(1) % generate linear operator with laplace-convolution
95         for k=0:i-1
96             INT = 1/I(k,1)*(exp(-I(k,1)*dr_svs(1))-exp(-I(k,1)*dr_svs(2)));
97             A(i,1) = A(i,1) + d(1)*R(i-k)*INT;

```

```

98         INT = 1/I(k,1)*(exp(-I(k,1)*dr_svf(1))-exp(-I(k,1)*dr_svf(2)));
99         A(i,l-1) = A(i,l-1) + d(l-1)*R(i-k)*INT;
100     end
101 end
102
103 for j=1:l-3
104     %d(j+1) = C/sqrt(dr_s(j+1)-dr_s(j));
105     d(j+1) = C*((dr_s(j+1)*dr_s(j)))^(gamma/2);
106     for i=1:sd(1)
107         for k=0:i-1
108             INT=1/I(k,1)*(exp(-I(k,1)*dr_s(j))-exp(-I(k,1)*dr_s(j+1)));
109             A(i,j+1) = A(i,j+1) + d(j+1)*R(i-k)*INT;
110         end
111     end
112 end
113 else % generate linear operator without laplace-convolution
114     for i=1:sd(1)
115         INT = 1/I(i,1)*(exp(-I(i,1)*dr_svs(1))-exp(-I(i,1)*dr_svs(2)));
116         A(i,1) = A(i,1) + d(1)*INT;
117         INT = 1/I(i,1)*(exp(-I(i,1)*dr_svf(1))-exp(-I(i,1)*dr_svf(2)));
118         A(i,l-1) = A(i,l-1) + d(l-1)*INT;
119     end
120
121     for j=1:l-3
122         d(j+1) = C*((dr_s(j+1)*dr_s(j)))^(gamma/2);
123         for i=1:sd(1)
124             INT = 1/I(i,1)*(exp(-I(i,1)*dr_s(j))-exp(-I(i,1)*dr_s(j+1)));
125             A(i,j+1) = A(i,j+1) + d(j+1)*INT;
126         end
127     end
128 end
129 % for numerical stability, multiply with 1/sqrt(data):
130
131 G = diag(1./sqrt(abs(I(:,2))));
132 A = G*A;
133 I(:,2) = sqrt(abs(I(:,2)));
134
135 %% regularizing the problem before solving
136 % as in Journal of Fluorescence, Vol. 9, No. 2, 1999, 111-121,
137 % "Effect of the External Refractive Index on Fluorescence Kinetics of
138 % Perylene in Human Erythrocyte Ghosts", Appendix
139
140 % preparation
141 b = I(:,2);
142 if exist('alpha','var') % is there a given regularization value?
143     alpha_c = alpha;
144 else
145     % no given regularization value - estimating via "General Cross
146     % Validation", GCV
147     [U,S,~] = svd(A,0); % singular value decomposition of A
148
149     z = U'*b;
150     eigvs = min(size(S));

```

D. Matlab-Code zur Zerfallszeitenanalyse

```
151     s = zeros(eigvs,1);
152     k = 0;
153     for i=1:eigvs
154         s(i) = S(i,i);
155         if ((k==0) && (s(i)/s(1) < cutoff))
156             k = i;
157         end
158     end
159     if(k == 0)
160         k = l-1;
161     end
162
163     % regularization via GCV, funct is a seperate functional
164     alpha_c = fminsearch(@(alpha) funct(alpha, s, z, I(:,2), k),1);
165     if (alpha_c < 0)
166         alpha_c = 0;
167         warning('attention: no regularisation!');
168     end
169     sprintf('regularisation parameter = %f',alpha_c)
170 end
171
172 Aplus = [A;sqrt(alpha_c)*diag(ones(l-1,1))];
173 bplus = [b;zeros(l-1,1)];
174 % Aplus * x = bplus -> regularized problem
175
176 % inverting this matrix A to get decay-times = solving the linear equation
177 % system Ax = I(:,2)
178
179 % x = A\I(:,2); does not produce satisfying results because of missing
180 % inequality constraints
181
182 %% solving the problem: lsqlin
183 % using MATLAB lsqlin - lin. Optimisation with inequality constraints
184
185 options = optimset('LargeScale','on','Display','off','TolFun',cutoff*1e2,...
186     'MaxFunEvals',5000);
187
188 if (strcmp(solver,'lsqlin')) % should be standard!
189     [x,~,~,~,output] = ...
190         lsqlin(Aplus,bplus, [], [], [], [], zeros(l-1,1), [], [], options);
191 else if (strcmp(solver,'lsqnonneg')) % ancient NNLS, not considerable!
192     [x,~,~,~,output] = lsqnonneg(Aplus,bplus,options);
193 else if (strcmp(solver,'fmincon')) % slow and ugly results!!
194     [x,~,~,output] = fmincon(@(x) lsq_reg(x,A,b,alpha),...
195         zeros(l-1,1), [], [], [], [], zeros(l-1,1), []);
196     end
197 end
198 end
199 output.message % often shows, that the solution has not yet converged
200     % this can be ignored due to the regularization
201
202 %% final analysis
203 dts = [1./[dr_svs(1) dr_s(1:end-1)' dr_svf(2)]' x.*d.^(1/gamma)];
```

```

204 % returning histogram of calculated decay-times
205 dts(:,2) = dts(:,2)/max(dts(:,2));
206 if (dts(end,2) > 0.1)
207     warning(strcat('some slow components have been cut out of the time',...
208         ' spectrum - be careful with results'));
209 end
210 if (dts(1,2) > 0.1)
211     warning(strcat('some fast components have been cut out of the time',...
212         ' spectrum - be careful with results'));
213 end
214 dts = dts(2:end-1,:);
215
216 % reconstructing timeseries via the recovered decay-times
217 return_data = zeros(sd(1),1);
218 for i=1:sd(1)
219     return_data(i) = sum(dts(:,2).*exp(-I(i,1)./dts(:,1)));
220 end
221 return_data = return_data/max(return_data)*max_int;
222
223 end

```

Das Funktional `funct.m` (als Unterprogramm)

```

1 % regularization via GCV
2
3 function res = funct(alpha, s, z, b, k)
4
5 n = length(z);
6 v1 = (alpha * z./(s.^2+alpha)).^2;
7 v2 = z.^2;
8 v3 = alpha./(s.^2 + alpha);
9 res = (sum(v1(1:k)) + sum(b.^2) - sum(v2(1:k)))/(sum(v3(1:k)) + n-k)^2;

```


Abbildungsverzeichnis

2.1.	Die verschiedenen Arten von Unordnung	6
2.2.	Das Standard- und das ungeordnete Kronig-Penney-Potential	11
2.3.	Das Anderson-Modell	11
2.4.	Das asymptotische Gebiet einer stark lokalisierten Wellenfunktion	14
3.1.	Das Ratengleichungsmodell und die kinetische Monte-Carlo-Simulation	24
3.2.	Das Zweiskalenmodell	28
3.3.	Die PL und die Zustandsdichte	29
3.4.	Die Abhängigkeit des Stokes-Shifts und der Breite über $\nu_0\tau_0$ bei der exponentiellen Skala	31
3.5.	Die Abhängigkeit des Stokes-Shifts und der Breite über $N_0\alpha^2$ der exponentiellen Skala	32
3.6.	Die Stokes-Verschiebung und die Halbwertsbreite des PL-Spektrums über der Temperatur – exponentielle Skala	33
3.7.	Die Abhängigkeit des Stokes-Shifts und der Halbwertsbreite über $\nu_0\tau_0$ – Gaußförmige Skala	34
3.8.	Die Abhängigkeit des Stokes-Shifts und der Halbwertsbreite über $N_0\alpha^2$ – Gaußförmige Skala	35
3.9.	Der Stokes-Shift und die Halbwertsbreite des PL-Spektrums über der Temperatur – Gaußförmige Skala	36
3.10.	Die Gesamtintensität der integrierten, transienten PL	37
3.11.	Die spektral aufgelöste Zerfallszeit	39
3.12.	Der Einfluss nichtstrahlender Rekombination	40
3.13.	Die Stokes-Verschiebung und die Halbwertsbreite in Abhängigkeit von $\nu_1\tau_1$ bei verschiedenen $N_1\alpha_1^2$ im Zweiskalenmodell	41
3.14.	Der Einfluss von Backhopping	43
4.1.	Das Absorptionsspektrum einer 4,5%-igen GaAsBi-Probe mit 30 nm Dicke und zugehörigem Photolumineszenz-Spektrum	47
4.2.	Der S-shape	49
4.3.	Die Phononreplika	49
4.4.	Die zeitaufgelöste Photolumineszenz der GaAsBi) Probe	51
4.5.	Die Zinkblendestruktur von Ga(AsBi) und die Gitterkonstante	52
4.6.	Das Bandschema von Ga(AsBi)	53
4.7.	Inkonsistenzen des Einskalenmodells für Ga(AsBi)	54
4.8.	Experiment vs. Theorie: Der S-shape	57
4.9.	Experiment vs. Theorie: Die Halbwertsbreite	57
4.10.	Experiment vs. Theorie: Die Dynamik	58
4.11.	Experiment vs. Theorie: Die zeitaufgelöste Photolumineszenz	59

Abbildungsverzeichnis

4.12. Alternative Alloy-Skalen	60
4.13. Der Einfluss nichtstrahlender Rekombination	61
4.14. Die Abhängigkeit von der PL-Leistung von der Pumpleistung	62
5.1. Gitterstruktur von CdSe	67
5.2. Veranschaulichung der elektronischen Zustände vom Atom bis zum Festkörper .	68
5.3. Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektron und Loch im CdSe/ZnS-Quantenpunkt in TOPO	70
5.4. Der Quantum-Size-Effekt und die Bandstruktur	70
5.5. Die elektronischen Zustände des CdS in Abhängigkeit von der Größe des Quan- tenpunktes	71
5.6. Die spektral aufgelöste Zerfallszeitenverteilung	73
5.7. Das PL-Spektrum und die spektral aufgelöste Zerfallszeit und das zeitaufgelöste PL-Spektrum im Experiment	74
5.8. Das Modell zur Simulation der Oberflächenemission der Quantenpunkte	75
5.9. Die Simulation der zeitaufgelösten PL-Spektren und der spektrale Zerfall mit einer exponentiellen Skala	78
5.10. Die Simulation der zeitaufgelösten PL-Spektren und der spektrale Zerfall mit einer vervollständigten, exponentiellen Skala	79
5.11. Die Simulation der zeitaufgelösten PL-Spektren und der spektrale Zerfall mit einer gaußschen Skala	80
5.12. Der spektrale Verlauf der Zerfallszeitenanalyse der Simulation mit der gauß- schen Zustandsdichte	82
5.13. Das Trapping-Modell nach Verberk	83
A.1. Veranschaulichung der Perkolationstheorie	89
B.1. Der Simulationsablauf des Programms inkl. Master-Worker-Schema	93

Literaturverzeichnis

- [1] Michael D. Stenner, D. J. Gauthier, and M.A. Neifeld. The speed of information in a 'fast-light' optical medium. *Nature*, 425:695–698, 2003.
- [2] http://www.laservorm.com/unternehmen/firmengeschichte/index_de.html. [Online, Stand: 07. April 2011].
- [3] T. Tajima and J. M. Dawson. Laser electron accelerator. *Phys. Rev. Letters*, 43:267–270, 1979.
- [4] G. Matthieussent. Relativistic particle acceleration using lasers and plasmas. *Plasma Phys. Control. Fusion*, 39:A161–A175, 1997.
- [5] K. Krushelnick, Z. Najmudin, and A. E. Dangor. Particle acceleration using intense laser produced plasmas. *Laser Phys. Lett.*, 4:847–862, 2007.
- [6] <http://www.mpi-hd.mpg.de/mpi/de/forschungsgebiete/quantendynamik/>. [Online, Stand: 01. April 2011].
- [7] H. Grüning, K. Kohary, S. D. Baranovskii, O. Rubel, P. J. Klar, A. Ramakrishnan, G. Ebbinghaus, P. Thomas, W. Heimbrod, W. Stolz, and W. W. Rühle. Hopping relaxation of excitons in GaInNAs/GaNAs quantum wells. *Phys. Stat. Sol. C*, 1(1):109–112, 2004.
- [8] K. Oe. Characteristics of semiconductor alloy GaAs_{1-x}Bi_x. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41(11):2801–2806, 2002.
- [9] W. Huang, K. Oe, G Feng, and M. Yoshimoto. Molecular-beam epitaxy and characteristics of GaN_yAs_{1-x-y}Bi_x. *J. Appl. Phys.*, 98(5):053505, 2005.
- [10] A. Janotti, S.-H. Wei, and S. B. Zhang. Theoretical study of the effects of isovalent coalloying of Bi and N in GaAs. *Phys. Rev. B*, 65(11):115203, Feb 2002.
- [11] <http://de.wikipedia.org/wiki/Einzelphotonenquelle>. [Online, Stand: 01. April 2011].
- [12] Philippe Grangier, Barry Sanders, and Jelena Vuckovic. Focus on single photons on demand. *New J. Phys.*, 6(1), 2004.
- [13] Jiaming Zhang, Xuke Zhang, and J. Y. Zhang. Size-dependent time-resolved photoluminescence of colloidal CdSe nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(22):9512–9515, 2009.
- [14] Rogier Verberk, Antoine M. van Oijen, and Michel Orrit. Simple model for the power-law blinking of single semiconductor nanocrystals. *Phys. Rev. B*, 66(23):233202, Dec 2002.
- [15] Pavel Frantsuzov, Masaru Kuno, Boldizar Janko, and Rudolph A. Marcus. Universal emission intermittency in quantum dots, nanorods and nanowires. *Nat Phys*, 4:519–522, 2008.

- [16] E. P. Petrov, F. Cichos, and C. von Borczyskowski. Intrinsic photophysics of semiconductor nanocrystals in dielectric media: Formation of surface states. *J. Lumin.*, 119-120:412 – 417, 2006. Dynamical Processes in Excited States of Solids - Proceedings of the Fifteenth International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids.
- [17] B. I. Shklovskii and A. L. Efros. *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. Springer Verlag, 1984.
- [18] A. Miller and E. Abrahams. Impurity conduction at low concentrations. *Phys. Rev.*, 120(3):745–755, Nov 1960.
- [19] V. Ambegaokar, B. I. Halperin, and J. S. Langer. Hopping conductivity in disordered systems. *Phys. Rev. B*, 4(8):2612+, 1971.
- [20] V. L. Bonch-Bruевич, R. Enderlein, B. Esser, R. Keiper, A. G. Mironov, and I. P. Zvyagin. *Elektronentheorie ungeordneter Halbleiter*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1984.
- [21] Otfried Madelung. *Introduction to Solid State Theory*. Springer-Verlag, 3 edition, 1996.
- [22] G. Czycholl. *Theoretische Festkörperphysik*. Springer Verlag, 3 edition, 2007.
- [23] John M. Ziman. *Models of Disorder*. Cambridge University Press, 1979.
- [24] Harald Böttger and Valerij V. Bryskin. *Hopping Conduction in Solids*. Akademie-Verlag Berlin, 1 edition, 1985.
- [25] M. Pollak and B. I. Shklovskii, editors. *Hopping Transport in Solids*, volume 28. Elsevier Science Publishers, 1991.
- [26] Economou. *Amorphous and Liquid Semiconductors*. Plenum Press, New York, 1974.
- [27] P. W. Anderson. Absence of diffusion in certain random lattices. *Phys. Rev.*, 109(5):1492–1505, Mar 1958.
- [28] K. F. Freed. Electron localization in disordered systems. *Phys. Rev. B*, 5(12):4802–4826, Jun 1972.
- [29] R. A. Abram and S. F. Edwards. The nature of the electronic states of a disordered system. i. localized states. *J. Phys. C: Solid State*, 5(11):1183, 1972.
- [30] J. Billy, V. Josse, Z. Zuo, A. Bernard, B. Hambrecht, P. Lugan, D. Clement, L. Sanchez-Palencia, P. Bouyer, and A. Aspect. Direct observation of anderson localization of matter waves in a controlled disorder. *Nature*, 453:891–894, 2008.
- [31] S. D. Baranovskii and V. G. Karpov. Thermal quenching of the photoluminescence of glassy chalcogenide semiconductors. *Sov. Phys. Semicond.*, 18(7):828–829, 1984.
- [32] I. P. Zvyagin. Quantum-statistical theory of transport by localized carriers in disordered semiconductors. *Phys. Stat. Sol. B*, 101(1):9–41, 1980.
- [33] W. Schirmacher. Thermal conductivity of glassy materials and the "boson peak". *EPL (Europhysics Letters)*, 73(6):892, 2006.
- [34] W. Schirmacher, G. Ruocco, and T. Scopigno. Acoustic attenuation in glasses and its relation with the boson peak. *Phys. Rev. Lett.*, 98(2):025501, Jan 2007.

- [35] V. L. Gurevich, D. A. Parshin, and H. R. Schober. Anharmonicity, vibrational instability, and the boson peak in glasses. *Phys. Rev. B*, 67(9):094203, Mar 2003.
- [36] V. L. Gurevich, D. A. Parshin, J. Pelous, and H. R. Schober. Theory of low-energy raman scattering in glasses. *Phys. Rev. B*, 48(22):16318–16331, Dec 1993.
- [37] S. D. Baranovskii, A. L. Efros, B. L. Gelmont, and B. I. Shklovskii. Coulomb gap in disordered systems: computer simulation. *J. Phys. C: Solid State*, 12(6):1023, 1979.
- [38] J. H. Davies, P. A. Lee, and T. M. Rice. Properties of the electron glass. *Phys. Rev. B*, 29(8):4260–4271, Apr 1984.
- [39] W. Xue and P. A. Lee. Monte carlo simulations of the electron glass. *Phys. Rev. B*, 38(13):9093–9098, Nov 1988.
- [40] S. Ciuchi and S. Fratini. Hopping dynamics of interacting polarons. *Phys. Rev. B*, 79(3):035113, Jan 2009.
- [41] A. Yakimov, A. Nenashev, A. Dvurechenskii, and M. Timonova. Many-electron coulomb correlations in hopping transport along layers of quantum dots. *JETP Lett.*, 78:241–245, 2003. 10.1134/1.1622039.
- [42] K. Tenelsen and M. Schreiber. Low-temperature many-electron hopping conductivity in the coulomb glass. *Phys. Rev. B*, 52(18):13287–13293, Nov 1995.
- [43] D. N. Tsigankov and A. L. Efros. Variable range hopping in two-dimensional systems of interacting electrons. *Phys. Rev. Lett.*, 88(17):176602, Apr 2002.
- [44] O. Rubel, S. D. Baranovskii, K. Hantke, J. D. Heber, J. Koch, P. Thomas, J. M. Marshall, W. Stolz, and W. W. Rühle. On the theoretical description of photoluminescence in disordered quantum structures. *J. Optoelectron. Adv. M.*, 7(1):115–120, Feb 2005.
- [45] S. D. Baranovskii, R. Eichmann, and P. Thomas. Temperature-dependent exciton luminescence in quantum wells by computer simulation. *Phys. Rev. B*, 58(19):13081–13087, Nov 1998.
- [46] O. Rubel, S. D. Baranovskii, K. Hantke, B. Kunert, W. W. Rühle, P. Thomas, K. Volz, and W. Stolz. Model of temperature quenching of photoluminescence in disordered semiconductors and comparison to experiment. *Phys. Rev. B*, 73(23):233201, 2006.
- [47] H. Bauke and S. Mertens. *Cluster Computing*. Springer Verlag, 2005.
- [48] O. Rubel, W. Stolz, and S. D. Baranovskii. Spectral dependence of the photoluminescence decay in disordered semiconductors. *Appl. Phys. Lett.*, 91(2):021903, 2007.
- [49] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan. Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys. *J. Appl. Phys.*, 89(11):5815–5875, 2001.
- [50] S. Imhof, A. Thränhardt, A. Chernikov, M. Koch, N. S. Köster, K. Kolata, S. Chatterjee, S. W. Koch, X. Lu, S. R. Johnson, D. A. Beaton, T. Tiedje, and O. Rubel. Clustering effects in Ga(AsBi). *Appl. Phys. Lett.*, 96(13):131115, 2010.
- [51] S. Imhof, C. Wagner, A. Thränhardt, A. Chernikov, M. Koch, N. S. Köster, K. Kolata, S. Chatterjee, S. W. Koch, X. Lu, S. R. Johnson, D. A. Beaton, T. Tiedje, and O. Rubel. Evidence for two scales of disorder in Ga(AsBi). *Phys. Stat. Sol. B*, 248:851–854, 2010.
- [52] C. Karcher, K. Jandieri, B. Kunert, R. Fritz, M. Zimprich, K. Volz, W. Stolz, F. Gebhard, S. D. Baranovskii, and W. Heimbrodt. Peculiarities of the photoluminescence of

- metastable Ga(N,As,P)/GaP quantum well structures. *Phys. Rev. B*, 82(24):245309, Dec 2010.
- [53] O. Rubel, M. Galluppi, S. D. Baranovskii, K. Volz, L. Geelhaar, H. Riechert, P. Thomas, and W. Stolz. Quantitative description of disorder parameters in (GaIn)(NAs) quantum wells from the temperature-dependent photoluminescence spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 98(6):063518, 2005.
- [54] L. E. Golub, S. V. Ivanov, E. L. Ivchenko, T. V. Shubina, A. A. Toropov, J. P. Bergman, and G. R. Pozina. Low-temperature kinetics of localized excitons in quantum-well structures. *Phys. Stat. Sol. B*, 205(1):203–208, 1998.
- [55] S. Tixier, M. Adamcyk, T. Tiedje, S. Francoeur, A. Mascarenhas, P. Wei, and F. Schietekatte. Molecular beam epitaxy growth of GaAs_{1-x}Bi_x. *Appl. Phys. Lett.*, 82(14):2245–2247, 2003.
- [56] S. Francoeur, M.-J. Seong, A. Mascarenhas, S. Tixier, M. Adamcyk, and T. Tiedje. Band gap of GaAs_{1-x}Bi_x, 0 < x < 3.6%. *Appl. Phys. Lett.*, 82(22):3874–3876, 2003.
- [57] J. Yoshida, T. Kita, O. Wada, and K. Oe. Temperature dependence of GaAs_{1-x}Bi_x band gap studied by photoreflectance spectroscopy. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42:371–374, 2003.
- [58] S. Imhof, C. Bückers, A. Thränhardt, J. Hader, J. V. Moloney, and S. W. Koch. Microscopic theory of the optical properties of Ga(AsBi)/GaAs quantum wells. *Semicond. Sci. Technol.*, 23:125009–125014, 2008.
- [59] K. Bertulis, A. Krotkus, G. Aleksejenko, V. Pačebutas, R. Adomavičius, G. Molis, and S. Marcinkevičius. GaBiAs: A material for optoelectronic terahertz devices. *Appl. Phys. Lett.*, 88(20):201112, 2006.
- [60] V. Pačebutas, K. Bertulis, L. Dapkus, G. Aleksejenko, A. Krotkus, K. M. Yu, and W. Walukiewicz. Characterization of low-temperature molecular-beam-epitaxy grown GaBiAs layers. *Semicond. Sci. Technol.*, 22:819–823, 2007.
- [61] D. G. Cooke, F. A. Hegmann, E. C. Young, and T. Tiedje. Electron mobility in dilute GaAs bismide and nitride alloys measured by time-resolved terahertz spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 89(12):122103, 2006.
- [62] I. Hase. Heterojunction bipolar transistor with a base layer that contains bismuth, 2006.
- [63] B. Fluegel, S. Francoeur, A. Mascarenhas, S. Tixier, E. C. Young, and T. Tiedje. Giant spin-orbit bowing in GaAs_{1-x}Bi_x. *Phys. Rev. Lett.*, 97(6):067205, Aug 2006.
- [64] B. Fluegel, A. Mascarenhas, A. J. Ptak, S. Tixier, E. C. Young, and T. Tiedje. E₊ transition in GaAs_{1-x}N_x and GaAs_{1-x}Bi_x due to isoelectronic-impurity-induced perturbation of the conduction band. *Phys. Rev. B*, 76(15):155209, 2007.
- [65] X. Lu, D. A. Beaton, R. B. Lewis, T. Tiedje, and M. B. Whitwick. Effect of molecular beam epitaxy growth conditions on the Bi content of GaAs_{1-x}Bi_x. *Appl. Phys. Lett.*, 92(19):192110, 2008.
- [66] M. Henini, J. Ibáñez, M. Schmidbauer, M. Shafi, S. V. Novikov, L. Turyanska, S. I. Molina, D. L. Sales, M. F. Chisholm, and J. Misiewicz. Molecular beam epitaxy of GaBiAs on (311)B GaAs substrates. *Appl. Phys. Lett.*, 91(25):251909, 2007.

- [67] Xianfeng Lu, D. A. Beaton, R. B. Lewis, T. Tiedje, and Yong Zhang. Composition dependence of photoluminescence of GaAs_{1-x}Bi_x alloys. *Appl. Phys Lett.*, 95(4):041903, 2009.
- [68] Yoriko Tominaga, Yusuke Kinoshita, Kunishige Oe, and Masahiro Yoshimoto. Structural investigation of GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs multiquantum wells. *Applied Physics Letters*, 93(13):131915, 2008.
- [69] D. L. Sales, E. Guerrero, J. F. Rodrigo, P. L. Galindo, A. Yá nez, M. Shafi, A. Khatab, R. H. Mari, M. Henini, S. Novikov, M. F. Chisholm, and S. I. Molina. Distribution of bismuth atoms in epitaxial GaAsBi. *Appl. Phys Lett.*, 98(10):101902, 2011.
- [70] Z. Chine, H. Fitouri, I. Zaied, A. Rebey, and B. E. Jani. Photorefectance and photoluminescence study of annealing effects on GaAsBi layers grown by metalorganic vapor phase epitaxy. *Semicond. Sci. Tech.*, 25(6):065009, 2010.
- [71] Y. P. Varshni. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Physica*, 34(6):149–154, 1967.
- [72] G. Pettinari, A. Polimeni, M. Capizzi, J. H. Blokland, P. C. M. Christianen, J. C. Maan, E. C. Young, and T. Tiedje. Influence of bismuth incorporation on the valence and conduction band edges of GaAs_{1-x}Bi_x. *Appl. Phys. Lett.*, 92(26):262105, 2008.
- [73] K. Huang and A. Rhys. Theory of light absorption and non-radiative transitions in f-centres. *Proc. R. Soc. London, Ser A*, 204:406, 1950.
- [74] J. Kundrotas, A. Čerškus, S. Ašmontas, G. Valušis, M. P. Halsall, E. Johannessen, and P. Harrison. Impurity-induced huang–rhys factor in beryllium δ -doped GaAs/AlAs multiple quantum wells: fractional-dimensional space approach. *Semicond. Sci. Tech.*, 22(9):1070, 2007.
- [75] M. J. Seong, S. Francoeur, S. Yoon, A. Mascarenhas, S. Tixier, M. Adamczyk, and T. Tiedje. Bi-induced vibrational modes in GaAsBi. *Superlattices Microstruct.*, 37(6):394–400, 2005.
- [76] M. Ferhat and A. Zaoui. Do all III-V compounds have the zinc-blende or wurtzite ground state structure? *Appl. Phys. Lett.*, 88(16):161902, 2006.
- [77] M. Ferhat and A. Zaoui. Structural and electronic properties of III-V bismuth compounds. *Phys. Rev. B*, 73(11):115107, 2006.
- [78] http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:Sphalerite_polyhedra.png&filetimestamp=20080406201954. [Online, Stand: 01. April 2011].
- [79] S. Q. Wang and H. Q. Ye. Plane-wave pseudopotential study on mechanical and electronic properties for IV and III-V crystalline phases with zinc-blende structure. *Phys. Rev. B*, 66(23):235111, Dec 2002.
- [80] A. Abdiche, H. Abid, R. Riane, and A. Bouaza. Structural and electronic properties of zinc blend GaAs_{1-x}Bi_x solid solutions. *Physica B*, 405(9):2311 – 2316, 2010.
- [81] K. Alberi, J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, O. D. Dubon, S. P. Watkins, C. X. Wang, X. Liu, Y.-J. Cho, and J. K. Furdyna. Valence band anticrossing in mismatched III-V semiconductor alloys. *Phys. Stat. Sol. C*, 4(5):1711–1714, 2007.

- [82] K. Alberi, J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, O. D. Dubon, S. P. Watkins, C. X. Wang, X. Liu, Y.-J. Cho, and J. Furdyna. Valence-band anticrossing in mismatched III-V semiconductor alloys. *Phys. Rev. B*, 75(4):045203, 2007.
- [83] R. N. Kini, A. J. Ptak, B. Fluegel, R. France, R. C. Reedy, and A. Mascarenhas. Effect of Bi alloying on the hole transport in the dilute bismide alloy GaAs_{1-x}Bi_x. *Phys. Rev. B*, 83(7):075307, Feb 2011.
- [84] O. Rubel, S. D. Baranovskii, K. Hantke, B. Kunert, W. W. Rühle, P. Thomas, K. Volz, and W. Stolz. Kinetic effects in recombination of optical excitations in disordered quantum heterostructures: Theory and experiment. *J. Lumin.*, 127(2):285–290, 2007.
- [85] S. Imhof, C. Wagner, A. Thränhardt, A. Chernikov, M. Koch, N. S. Köster, K. Kolata, S. Chatterjee, S. W. Koch, X. Lu, S. R. Johnson, D. A. Beaton, T. Tiedje, and O. Rubel. Luminescence dynamics in Ga(AsBi). 2011.
- [86] A. L. Efros and M. Rosen. The electronic structure of semiconductor nanocrystals. *Annu. Rev. Mat. Sci.*, 30(1):475–521, 2000.
- [87] X. Wang, L. Qu, J. Zhang, X. Peng, and M. Xiao. Surface-related emission in highly luminescent cdse quantum dots. *Nano Lett.*, 3(8):1103–1106, 2003.
- [88] R. Schmidt. Zeitaufgelöste Konfokalmikroskopie an einzelnen CdSe/ZnS-Halbleiternanokristallen. Master’s thesis, Technische Universität Chemnitz, 2010.
- [89] <http://www.invisageinc.com/>. [Online, Stand: 06. April 2011].
- [90] M. Rossi. Ladungsträger-Relaxations- und Rekombinationsmechanismen in Halbleiterquantenpunkten. Master’s thesis, Universität Stuttgart, 2002.
- [91] F. Koberling. *Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen an einzelnen Nanokristallen*. PhD thesis, Universität Mainz, 2002.
- [92] L. Qu, Z. A. Peng, and X. Peng. Alternative routes toward high quality CdSe nanocrystals. *Nano Lett.*, 1(6):333–337, 2001.
- [93] A. West, editor. *Solid state chemistry and its applications*. Wiley VCH, 1984.
- [94] W. G. J. H. M. van Sark, P. L. T. M. Frederix, A. A. Bol, H. C. Gerritsen, and A. Meijerink. Blueing, bleaching, and blinking of single CdSe/ZnS quantum dots. *ChemPhysChem*, 3(10):871–879, 2002.
- [95] http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:Wurtzite_polyhedra.png&filetimestamp=20080406151644. [Online, Stand: 01. April 2011].
- [96] R. G. Neuhauser, K. T. Shimizu, W. K. Woo, S. A. Empedocles, and M. G. Bawendi. Correlation between fluorescence intermittency and spectral diffusion in single semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, 85(15):3301–3304, Oct 2000.
- [97] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, and M. G. Bawendi. CdSe/ZnS core-shell quantum dots – synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(46):9463–9475, 1997.
- [98] J. Frenzel, J.-O. Joswig, and G. Seifert. Optical excitations in cadmium sulfide nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 111:10761 – 10770, 2007.

- [99] B. L. Wehrenberg, C. Wang, and P. Guyot-Sionnest. Interband and intraband optical studies of PbSe colloidal quantum dots. *J. Phys. Chem. B*, 106(41):10634–10640, 2002.
- [100] V. I. Klimov, D. W. McBranch, C. A. Leatherdale, and M. G. Bawendi. Electron and hole relaxation pathways in semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. B*, 60(19):13740–13749, Nov 1999.
- [101] R. Brown and C. v. Borzyskowski. The behaviour of trapping after diffusion by tunneling in disordered systems. *Chemical Physics*, 170(1):57 – 66, 1993.
- [102] M. Jones, S. S. Lo, and G. D. Scholes. Quantitative modeling of the role of surface traps in CdSe/CdS/ZnS nanocrystal photoluminescence decay dynamics. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 106(9):3011–3016, 2009.
- [103] http://en.wikipedia.org/wiki/Percolation_theory. [Online, Stand: 25. Februar 2011].
- [104] H. E. Stanley. *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. Oxford University Press, 1987.
- [105] <http://en.wikipedia.org/wiki/Percolation>. [Online, Stand: 25. Februar 2011].
- [106] N.F. Mott. Electrons in disordered structures. *Adv. Phys.*, 16(0001-8732):49–144, 1967.
- [107] S. Kirkpatrick. Classical transport in disordered media: Scaling and effective-medium theories. *Phys. Rev. Lett.*, 27(25):1722–1725, Dec 1971.
- [108] H. Bässler. Charge transport in disordered organic photoconductors a monte carlo simulation study. *Phys. Stat. Sol. B*, 175(1):15–56, 1993.
- [109] Guglielmo Lanzani, editor. *Photophysics of Molecular Materials*. Wiley-VCH, 2006.
- [110] S.D. Baranovskii, I.P. Zvyagin, H. Cordes, S. Yamasaki, and P. Thomas. Percolation approach to hopping transport in organic disordered solids. *Phys. Stat. Sol. B*, 230(1):281–288, 2002.
- [111] D. M. Gakamsky, Alexander A. Goldin, E. P. Petrov, and A. N. Rubinov. Fluorescence decay time distribution for polar dye solutions with time-dependent fluorescent shift. *Biophysical Chemistry*, 44:47–60, 1992.
- [112] E. P. Petrov, J. V. Kruchenok, and A. N. Rubinov. Effect of the external refractive index on fluorescence kinetics of perylene in human erythrocyte ghosts. *J. Fluoresc.*, 9:111–121, 1999.
- [113] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery. *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press, 1999.

E. Danksagung

Ich möchte allen ganz herzlich DANKE sagen, die mich bei dieser Arbeit und im Studium direkt oder indirekt unterstützt haben.

Zuerst natürlich Prof. Angela Thränhardt für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe, das Beschaffen von lohnenden Themen, die permanente fachliche Unterstützung bei Fragen und gute Betreuung. Trotz der langen Abwesenheit in Chemnitz war sie immer erreichbar und stand zur Verfügung, vor allem für das rasante und kleinliche Korrekturlesen in der Endphase der Diplomarbeit einen großen Dank.

In gleicher Weise möchte ich natürlich meinem Bürokollegen und Betreuer Sebastian Imhof ein GROßES Dankeschön sagen – dafür, dass er es mit mir den ganzen Tag in einem Büro ausgehalten hat, obwohl er aufgrund meiner Wortwitze schon drauf und dran war, eine Kasse einzurichten, immer gut gelaunt und zu Scherzen aufgelegt war und mir in der letzten Phase der Diplomarbeit beratend und kritisch korrigierend zur Seite stand und jeden einzelnen abgelieferten Teil meiner Arbeit aufs Neue einschätzte. Er hat an dieser Stelle wichtige Arbeit im Bereich Qualitätssicherung geleistet und ich konnte viel im Bezug auf wissenschaftliches Schreiben und Präsentieren von ihm lernen – vielleicht hat er es sogar gemerkt. Gleiches gilt für alle interessanten und uninteressanten Off-Topic-Diskussionen über Gott, die Menschen und die Umwelt.

In gleicher Weise möchte ich mich auch bei dem Rest der Arbeitsgruppe für die nette Arbeitsumgebung danken – Cornelius, Thomas, Florian und unsere ehemalige Sekretärin Dorothee – für den einen oder anderen Grill- und Videoabend und für die eine oder andere kollektive Schlemmerei.

Des weiteren ein Dankeschön an alle, die zu kleinen oder großen Teilen zu dieser Arbeit beigetragen haben:

Prof. Borczyskowski für das zur Verfügung stellen des zweiten Themas, die Belieferung mit Literatur sowie Diskussionen und Anregung zur Fehlerfindung in unserem Simulationsprogramm, den wir sonst sicher nicht gefunden hätten. Ein Teil der exzellenten Übereinstimmung der Dynamik bei den Wismutiden in Experiment und Theorie ist also auch ihm zu verdanken.

Dr. Philipp Cain, der sich als Insider meine Kapitel zum Andersonübergang und zur Perkolationstheorie angeschaut hat und mir dort weitere Details nahe gebracht hat.

Dr. Arnulf Möbius für die Hilfe bei der Literaturrecherche – ohne den „Shklovskii“ hätten die Grundlagen sicher um Einiges anders ausgesehen.

Robert Schmidt, der mir durch das zur Verfügung stellen seiner Diplomarbeit eine sehr große Hilfe war.

Ein großer Dank geht auch an Dr. Eugene Petrov, der mir seine Veröffentlichungen als auch seine Doktorarbeit freundlicherweise zur Verfügung gestellt hat, um die Zerfallszeitenanalyse

E. Danksagung

programmieren zu können und auch bei Fragen immer rasend schnell und äußerst detailliert per E-mail geantwortet hat.

Einen herzlichen Dank an alle, die mich hier ab und zu im Büro besuchten und für nette, sowohl physikalische als auch lebensnahe, Unterhaltung gesorgt haben. Besonders treue Besucher waren Tony, der mir analytisch und integrierend zur Seite stand und mir die neuesten Informationen aus dem Haus mitteilte, und Stefanie, die für nette, scherzhafte und aufmunternde Gespräche am Ende dieser Arbeit moralisch beigetragen hat und durch Belieferung mit Nervennahrung nicht unerheblich beigetragen hat – und, nicht zu vergessen, ihre punktuelle Unterstützung bei Grafiken.

Einen besonderes Dankeschön auch an meine WG und enge Freunde sowie Schwesterchen, die meine permanente Abwesenheit in der akuten Schreibphase ertragen mussten und mich davon abgehalten haben, zum Vollnerd zu verkommen. Genauso möchte ich meinen Kommilitonen danken, insbesondere Michael, Robert, Fabian, Gabi, Biggi und viele andere mehr, die mir durch viele persönliche als auch studienbezogene Aktivitäten zum Gelingen des Studiums beigetragen haben.

Last but not Least einen herzlichen Dank auch an meine Eltern, die mich haben gehen lassen und mich vor allem in der akuten Schreibphase trotz Heizungsumbau vorbildlich in Ruhe gelassen haben. Einen weiteren Dank auch an meinen Vati, der es versucht und auch geschafft hat, trotz angespannter zeitlicher Situation, einen Teil der Arbeit Korrektur zu lesen.

F. Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt, nicht anderweitig zu Prüfungszwecken vorgelegt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe. Sämtliche wissentlich verwendete Textausschnitte, Zitate oder Inhalte anderer Verfasser wurden ausdrücklich als solche gekennzeichnet.

Chemnitz, den 15. April 2011

Christian Wagner