

Technische Universität Berlin



Mikroskopische Betrachtungen zu Aspekten von
Quantenpunkt-basierten Solarzellen

Bachelorarbeit

Thorben Kaul
314362

29.09.2011

1. Gutachter: Prof. Dr. A. Knorr
2. Gutachter: Prof. Dr. T. Brandes

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Grundlagen der Feldquantisierung | 2 |
| 2.1. Photonen-Hamiltonian..... | 2 |
| 2.2. Elektronen-Hamiltonian..... | 6 |
| 2.3. Elektron-Photon-Wechselwirkung..... | 8 |
| 3. Näherungsverfahren | 10 |
| 3.1. Drehwellennäherung..... | 10 |
| 3.2. Born-Näherung..... | 10 |
| 3.3. Markov-Näherung..... | 11 |
| 4. Zwei-Niveau-System | 12 |
| 4.1. Bewegungsgleichungen der Observablen..... | 13 |
| 4.2. Kopplungsterme | 14 |
| 5. Dynamik im Zwei-Niveau-System | 15 |
| 5.1. Kavitätsmodell..... | 16 |
| 5.2. Einsteinkoeffizient..... | 18 |
| 6. Wirkungsgrade von Solarzellen | 19 |
| 6.1. Thermodynamisches Limit..... | 19 |
| 6.2. Shockley-Queisser-Limit | 20 |
| 6.3. Diskussion | 22 |
| 7. Modell einer Quantenpunkt-basierten Solarzelle | 23 |
| 8. Zusammenfassung und Ausblick | 25 |
| 9. Danksagung | 26 |
| 10. Appendix | 27 |
| 11. Bibliographie | 32 |

Die selbstständige und eigenständige Anfertigung versichert an Eides statt.

Berlin, den 29.09.2011

1. Einleitung

Solarzellen gewinnen im Zeitalter der regenerativen Energien immer mehr an Bedeutung. Allein in den letzten 10 Jahren ist die photovoltaische Energiegewinnung über das 180-fache angestiegen. Der Wert der erzeugten elektrischen Energie liegt aktuell auf über 12000 GWh/a [1]. Noch wichtiger werden diese Technologien nach dem Bundestagsbeschluss vom 30.6.2011 für den Ausstieg der Energiegewinnung durch Kernspaltung bis 2022. Geplant ist den Anteil regenerativer Energien unter staatlicher Förderung bis 2020 auf 35 % zu steigern. Derzeit liegt der Anteil bei ca. 11 %, davon ca. 2 % durch Photovoltaik [1].

Geeignete Materialien für Solarzellen sind beispielsweise Halbleiter wie Silizium oder Verbindungshalbleiter wie GaAs bzw. CdTe. Dick- bzw. dünn-schichtige Silizium-Zellen sind gängige Materialien für den kommerziellen Gebrauch mit einem Wirkungsgrad von ca. 18 % [2] bzw. 10 % [3]. Neben diesen Materialien sind auch organische- (Wirkungsgrade von ca. 8 % [4]), sowie Farbstoffe geeignet. Die erste Generation von Solarzellen ist durch die Benutzung von poly- und monokristallinen Siliziumwafern charakterisiert. Die zunehmend dünn-schichtige Herstellung von Zellen aus den oben genannten Materialien wird zur zweiten Generation gezählt.

Die laufende Erforschung der epitaxialen Methoden und der atomaren Auflösungen von Grenzschichten durch z.B. die Querschnitts-Rastertunnelmikroskopie ermöglicht sehr präzises und kontrolliertes Kristallwachstum. Folglich ist es in Zukunft interessant diese Technologien zu verwenden um die Solarzellen noch dünner werden zu lassen und systematisch Quantenpunkte in vielschichtigen Systemen auszunutzen um deutlich höhere Wirkungsgrade zu erreichen. Zur Zeit werden in solchen vielschichtigen Systemen unter Verwendung verschiedener GaAs-Verbindungen Wirkungsgrade von bis zu 42 % erreicht [5]. Das sind die Solarzellen der dritten Generation.

In der vorliegenden Bachelorarbeit werden einige theoretische Aspekte von Solarzellen auf quantenmechanischer Basis behandelt. Nach einem ausführlichen Kapitel über die wichtigsten Schritte bis zum vollständig quantisierten System [6] der Licht-Materie-Wechselwirkung, wird der spezielle aber repräsentative Fall eines Zwei-Niveau-Systems betrachtet. Dies ist vor allem dann ein sinnvoller Ansatz, wenn unser reales System nur diskrete Zustände erlaubt, wie es in einem Quantenpunkt-basierten System der Fall ist. Quantenpunkte sind charakterisiert durch eine starke Licht-Materie-Kopplung und durch ihre in allen drei Raumrichtungen eingeschränkten und deshalb lokalisierten Wellenfunktionen. Die Größe der Quantenpunkte beträgt wenige Nanometer und sie entstehen in Abhängigkeit der epitaxialen Methode durch Materialspannungen und -versetzungen in der Grenzschicht zweier Materialien verschiedener Gitterkonstanten. Nachdem die Dynamik sämtlicher Observablen und deren gekoppelten Größen berechnet wurde, geht es über zu einigen Anwendungen. Es werden verschiedene Wirkungsgrade und Verlustmechanismen diskutiert.

Anschließend wird in Anlehnung an die Arbeit von Scully [7] und Shockley-Queisser [8] ein naives Modell für Solarzellen aufgestellt, in dem zwischen dem gewohnten pn-Übergang eine Quantenpunktschicht epitaxial wurde.

2. Grundlagen der Feldquantisierung

Bei der kanonischen Feldquantisierung wird vom semiklassischen Modell, in dem Materie quantisiert und Felder klassisch behandelt werden, abgesehen und den Feldern selbst quantenmechanischer Charakter zugesprochen, indem sie in die Operatorschreibweise überführt werden. In den folgenden Unterkapiteln wird, ausgehend von den mikroskopischen Maxwellgleichungen und den Lagrange- bzw. Hamilton-Dichten des jeweiligen Systems, die Wechselwirkung zwischen dem elektromagnetischen Feld und Elektronen im Besetzungszahlformalismus hergeleitet. Die Quantisierung des elektromagnetischen Feldes, bzw. die Formulierung im besagten Besetzungszahlformalismus wird als *zweite Quantisierung* bezeichnet, das Niederschreiben der Bewegungsgleichung (Schrödingergleichung) für Materieteilchen bei Betrachtung klassischer Felder hingegen als *erste Quantisierung*. Im Rahmen der zweiten Quantisierung lässt sich jeder fermionische und bosonische Operator darstellungsfrei in Erzeuger und Vernichter Schreibweise formulieren.

2.1. Photonen-Hamiltonian

Im Folgenden wird das elektromagnetische Feld ausgehend von den klassischen, mikroskopischen Maxwellgleichungen quantisiert:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0}, \quad (2.1.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (2.1.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\partial_t \mathbf{B}, \quad (2.1.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j} + \frac{1}{c^2} \partial_t \mathbf{E}. \quad (2.1.4)$$

Hierbei ist \mathbf{E} die elektrische Feldstärke, \mathbf{B} die magnetische Flussdichte, ρ die Ladungsdichte, \mathbf{j} die Stromdichte, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und ε_0 bzw. μ_0 die Dielektrizitäts- bzw. Permeabilitätskonstante im Vakuum.

Führt man nun die Potentiale \mathbf{A} und ϕ mit

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}, \quad (2.1.5)$$

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi - \partial_t \mathbf{A} \quad (2.1.6)$$

ein, so erhält man aus den inhomogenen Maxwellgleichungen (2.1.1) und (2.1.4) ein System aus zwei gekoppelten Differentialgleichungen zweiter Ordnung:

$$\nabla^2 \phi + \partial_t \nabla \cdot \mathbf{A} = -\frac{\rho}{\varepsilon_0}, \quad (2.1.7)$$

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \partial_t^2 \mathbf{A} - \nabla \left(\nabla \cdot \mathbf{A} + \frac{1}{c^2} \partial_t \phi \right) = -\mu_0 \mathbf{j}. \quad (2.1.8)$$

Die homogenen Maxwellgleichungen (2.1.2) und (2.1.3) sind dabei automatisch erfüllt.

Wir nutzen die Eichfreiheit der Potentiale \mathbf{A} und ϕ aus, um die Gleichungen (2.1.7) und (2.1.8) zu entkoppeln. Wir verwenden dazu die Coulomb-Eichung

$$\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (2.1.9)$$

Diese Wahl der Eichung wird auch als transversale Eichung bezeichnet, da die resultierende Wellengleichung

$$\left(\nabla^2 - \frac{1}{c^2} \partial_t^2 \right) \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = -\mu_0 \mathbf{j}_T(\mathbf{r}, t) \quad (2.1.10)$$

nur noch vom transversalen Anteil der Stromdichte \mathbf{j}_T abhängt. Jedes Vektorfeld ist nach dem Helmholtztheorem in einen transversalen und longitudinalen Anteil zerlegbar.

Da es die Eichfreiheit der Potentiale zulässt, kann zusätzlich $\phi = 0$ angenommen werden, sodass nur noch die Wellengleichung für das Vektorpotential \mathbf{A} verbleibt. Diese Wahl der Eichung wird Strahlungseichung genannt.

Die Lösung der Gleichung (2.1.10) ergibt sich aus der Entwicklung von \mathbf{A} nach ebenen Wellen

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{k}}\epsilon_0}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} c_{\mathbf{k}, \lambda} e^{-i\omega_{\mathbf{k}}t} + \text{c. c.} \quad (2.1.11)$$

Der Term $\sqrt{\hbar/2\omega_{\mathbf{k}}\epsilon_0}$ dient der Normierung in Einheiten der Energie. Damit die Entwicklung möglich wird, wird vorerst $1/\sqrt{V}$ als Randbedingung für einen kubischen Resonator mit dem Volumen V eingeführt, über dessen Quantisierungsvolumen auch der spätere Operator definiert sein muss. Desweiteren ist \mathbf{k} unser Wellenvektor und $c_{\mathbf{k}, \lambda} e^{-i\omega_{\mathbf{k}}t} = c_{\mathbf{k}, \lambda}(t)$ unsere Amplitudenfunktion. Der Vektor $\mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda}$ ist der Polarisationsvektor (reeller Einheitsvektor) und kann mit $\lambda = 1, 2$ und der Bedingung $\mathbf{e}_{\mathbf{k}, 1} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}, 2} = 0$ beliebige Polarisationsrichtungen der Welle durch Superpositionierung der zugehörigen Amplituden $c_{\mathbf{k}, \lambda}$ darstellen. Da sich im besagten Resonatorvolumen nur stationäre Schwingungszustände einstellen können, repräsentiert jedes \mathbf{k} eine Schwingungsmode.

Der nächste Schritt besteht darin, analog zu den zueinander kanonisch konjugierten Größen wie Ort und Impuls, das zu $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ kanonisch konjugierte Feld $\Pi_{\mathbf{A}}$ zu bestimmen. Hierzu benötigen wir die Lagrangedichte des elektromagnetischen Feldes, welche durch

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \left(\epsilon_0 \mathbf{E}^2 - \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B}^2 \right) \quad (2.1.12)$$

gegeben ist. Setzt man die Potentialdefinitionen (2.1.5) und (2.1.6) ein, so ergibt sich folgende Form der Lagrangedichte:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \left(\epsilon_0 (\partial_t A_i)^2 - \frac{1}{\mu_0} (\nabla \times \mathbf{A})_i^2 \right). \quad (2.1.13)$$

Nun können die konjugierten Komponenten $\Pi_{A_i}(\mathbf{r}, t)$ des neuen Feldes bestimmt werden. Der generalisierte Impuls ist über die Lagrangefunktion L definiert:

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}. \quad (2.1.14)$$

In der Feldtheorie gilt analog für die Komponenten des kanonisch konjugierten Feldes

$$\Pi_{A_i} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{A}_i} = \varepsilon_0 \dot{A}_i = -\varepsilon_0 E_i, \quad (2.1.15)$$

also insgesamt

$$\begin{aligned} \mathbf{\Pi}_A(\mathbf{r}, t) &= \varepsilon_0 \dot{\mathbf{A}} = -\varepsilon_0 \mathbf{E} \\ &= (-i\varepsilon_0) \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{2\varepsilon_0 V}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} c_{\mathbf{k}, \lambda} e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t} + \text{c. c.} \end{aligned} \quad (2.1.16)$$

An dieser Stelle werden die Felder \mathbf{A} und $\mathbf{\Pi}_A$ in den Operatorformalismus überführt:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) &\rightarrow \widehat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t), \\ \mathbf{\Pi}_A(\mathbf{r}, t) &\rightarrow \widehat{\mathbf{\Pi}}_A(\mathbf{r}, t), \\ c_{\mathbf{k}, \lambda} &\rightarrow \widehat{c}_{\mathbf{k}, \lambda}, \\ c_{\mathbf{k}, \lambda}^* &\rightarrow \widehat{c}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger. \end{aligned}$$

Man geht in heuristischer Weise davon aus, dass die kanonischen Vertauschungsrelationen

$$[\widehat{A}_i(\mathbf{r}, t), \widehat{A}_j(\mathbf{r}', t)] = 0, \quad (2.1.17)$$

$$[\widehat{\Pi}_{A_i}(\mathbf{r}, t), \widehat{\Pi}_{A_j}(\mathbf{r}', t)] = 0, \quad (2.1.18)$$

$$[\widehat{A}_i(\mathbf{r}, t), \widehat{\Pi}_{A_j}(\mathbf{r}', t)] = i\hbar \delta_T^{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.1.19)$$

auch für Felder gelten, was ausschließlich im Experiment bestätigt werden kann. In Gleichung (2.1.19) wurde eine Änderung im Vergleich zur bekannten Vertauschungsrelation $[q_i, p_j] = i\hbar \delta_{ij}$ vorgenommen. Den uneigentlichen Hilbertvektoren \mathbf{r} und \mathbf{r}' und der transversalen Eichung entsprechend wird das Kronecker-Delta durch die transversale Deltadistribution δ_T^{ij} ersetzt. Dass die Gleichung (2.1.19) nicht erfüllt ist, wenn man dafür die normale Deltadistribution verwendet, sieht man durch die Ortsableitungen beider Seiten:

$$\sum_{i=1}^3 \partial_{r_i} [\widehat{A}_i, \widehat{\Pi}_{A_j}] = \left[\sum_{i=1}^3 \partial_{r_i} \widehat{A}_i, \widehat{\Pi}_{A_j} \right] = 0 \neq \sum_{i=1}^3 \partial_{r_i} i\hbar \delta_{ij} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = i\hbar \partial_{r_j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}').$$

Dieses Problem wird behoben, wenn die Deltadistribution die Form

$$\delta_T^{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \left(\delta_{ij} - \frac{k^i k^j}{\mathbf{k}^2} \right) \quad (2.1.20)$$

annimmt [10][11]. Die Ortsableitungen von (2.1.20) sind im Appendix vorgerechnet. Die Kommutatorrelationen (2.1.17) bis (2.1.19) sind jedoch nur erfüllt, wenn für die Operatoren $\widehat{c}_{\mathbf{k}, \lambda}$ und $\widehat{c}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger$ die Kommutatorrelationen

$$\begin{aligned}
[\hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}, \hat{c}_{\mathbf{k}',\lambda'}] &= 0, \\
[\hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger, \hat{c}_{\mathbf{k}',\lambda'}^\dagger] &= 0, \\
[\hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}, \hat{c}_{\mathbf{k}',\lambda'}^\dagger] &= \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta_{\lambda,\lambda'}.
\end{aligned} \tag{2.1.21}$$

gelten. Diese sind bosonische Vertauschungsrelationen und entpuppen das elektromagnetische Feld als Photonen-Feld, wobei eben diese Bosonen die Austauschteilchen der elektromagnetischen Kraft bilden. Es wird sich zeigen, dass die Operatoren $\hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger$ und $\hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}$ Photonen-Erzeuger- bzw. Vernichteroperatoren sind.

Jetzt kann ausgehend von der Hamiltondichte der Hamiltonoperator des elektromagnetischen Feldes berechnet werden. Die Hamiltondichte ergibt sich aus der Legendretransformierten der Lagrangedichte

$$\mathcal{H} = \partial_t \mathbf{A} \cdot \Pi_{\mathbf{A}} - \mathcal{L} = \frac{1}{2} \left(\varepsilon_0 \mathbf{E}^2 + \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B}^2 \right), \tag{2.1.22}$$

welche bereits aus dem Poynting-Theorem als Energiedichte bekannt ist. Die Hamiltonfunktion ist nun das Volumenintegral über die Hamiltondichte

$$\begin{aligned}
H &= \int d^3r \mathcal{H} = \frac{1}{2} \int d^3r \left(\varepsilon_0 \mathbf{E}^2 + \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B}^2 \right) \\
&= \frac{1}{2} \int d^3r \left(\varepsilon_0 (\partial_t \mathbf{A})^2 + \frac{1}{\mu_0} (\nabla \times \mathbf{A})^2 \right).
\end{aligned} \tag{2.1.23}$$

Unter Verwendung der Beziehungen

$$(\nabla \times \mathbf{A})^2 = \sum_{i,j=1}^3 (\partial_i A_j)^2, \tag{2.1.24}$$

$$e_{\mathbf{k},1}^i e_{\mathbf{k},1}^j + e_{\mathbf{k},2}^i e_{\mathbf{k},2}^j + \frac{k^i k^j}{\mathbf{k}^2} = \delta_{ij}, \tag{2.1.25}$$

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k},\lambda} = 0, \tag{2.1.26}$$

kommt man schließlich auf den Hamiltonoperator des freien elektromagnetischen Feldes

$$\hat{H}_{\text{pt}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k},\lambda} \hbar \omega_{\mathbf{k}} (\hat{c}_{\mathbf{k},\lambda} \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger + \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}) = \sum_{\mathbf{k},\lambda} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \left(\hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda} + \frac{1}{2} \right). \tag{2.1.27}$$

Die Gleichung (2.1.25) und (2.1.26) geben lediglich an, dass es sich bei den Vektoren $\mathbf{e}_{\mathbf{k},1}$, $\mathbf{e}_{\mathbf{k},2}$ und \mathbf{k} um ein orthogonales Dreibein handelt. Die Nullpunktsenergie (auch: Vakuumsenergie)

$$E_0 = \sum_{\mathbf{k},\lambda} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{2} \tag{2.1.28}$$

gibt die quantenmechanische Grundzustandsenergie des Systems an und ist für die Dynamik des Systems uninteressant. Sie wird deshalb vernachlässigt und so ergibt sich die endgültige Gestalt des freien, mehrmodigen Photonen-Hamiltonians zu

$$\hat{H}_{\text{pt}} = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda}. \quad (2.1.29)$$

Im Appendix findet sich eine ausführliche Rechnung von Schritt (2.1.23) bis (2.1.27).

2.2. Elektronen-Hamiltonian

Zur quantenmechanischen Beschreibung von nichtrelativistischen Elektronen, also fermionischer Materie, wird die Bewegungsgleichung (Schrödingergleichung) auf die Lagrangedichte des sogenannten Schrödingerfeldes

$$\mathcal{L} = \frac{i\hbar}{2} (\psi^* \partial_t \psi - (\partial_t \psi^*) \psi) - \frac{\hbar^2}{2m} (\nabla \psi^*) \cdot (\nabla \psi) - \psi^* V(\mathbf{r}, t) \psi \quad (2.2.1)$$

zurückgeführt. Hierbei ist $\psi = \psi(\mathbf{r}, t)$ die komplexe Feldfunktion des Schrödingerfeldes. Die dazu kanonisch konjugierte Feldfunktion $\Pi(\mathbf{r}, t)$ ergibt sich analog zum photonischen Fall aus der Lagrangedichte zu

$$\Pi(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}} = \frac{i\hbar}{2} \psi^*. \quad (2.2.2)$$

Möchte man die Schrödingergleichung reproduzieren, so muss man die Lagrangedichte (2.2.1) in die Euler-Lagrange-Gleichung für Felder einsetzen und für ψ auswerten. In unserem Fall interessiert uns jedoch nur der Hamiltonoperator. Dazu benötigen wir wieder die Hamiltondichte, also die Legendretransformierte der Lagrangedichte:

$$\mathcal{H} = \Pi \partial_t \psi + \Pi^* \partial_t \psi^* - \mathcal{L} = \frac{\hbar^2}{2m} (\nabla \psi^*) \cdot (\nabla \psi) + \psi^* V(\mathbf{r}, t) \psi \quad (2.2.3)$$

Nun ergibt das Volumenintegral über die Hamiltondichte wieder unsere Hamiltonfunktion:

$$H_e = \int d^3r \left(\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla \psi^*(\mathbf{r}, t)) \cdot (\nabla \psi(\mathbf{r}, t)) + \psi^*(\mathbf{r}, t) V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, t) \right) \quad (2.2.4)$$

$$= \underbrace{\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\psi^*(\mathbf{r}, t)) \cdot (\nabla \psi(\mathbf{r}, t)) \right]_{-\infty}^{+\infty}}_{=0} - \int d^3r \frac{\hbar^2}{2m} (\psi^*(\mathbf{r}, t)) \cdot (\nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t)) \quad (2.2.5)$$

$$+ \int d^3r \psi^*(\mathbf{r}, t) V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, t) \\ = \int d^3r \underbrace{\psi^*(\mathbf{r}, t) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}, t)}_{\mathcal{H}}. \quad (2.2.6)$$

An dieser Stelle überführen wir die Feldfunktionen ψ und ψ^* in den Operatorformalismus:

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r}, t) &\rightarrow \hat{\psi}(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \hat{a}_i(t) \varphi_i(\mathbf{r}), \\ \psi^*(\mathbf{r}, t) &\rightarrow \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \hat{a}_i^\dagger(t) \varphi_i^*(\mathbf{r}).\end{aligned}\tag{2.2.7}$$

Diese hier eingeführten Feldoperatoren unterliegen den fermionischen Anti-Kommutatorrelationen

$$\begin{aligned}[\hat{\psi}(\mathbf{r}, t), \hat{\psi}(\mathbf{r}', t)]_+ &= 0, \\ [\hat{\psi}(\mathbf{r}, t), \hat{\psi}(\mathbf{r}', t)]_+ &= 0, \\ [\hat{\psi}(\mathbf{r}, t), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}', t)]_+ &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\end{aligned}\tag{2.2.8}$$

und

$$\begin{aligned}[\hat{a}_i(t), \hat{a}_j(t)]_+ &= 0, \\ [\hat{a}_i^\dagger(t), \hat{a}_j^\dagger(t)]_+ &= 0, \\ [\hat{a}_i(t), \hat{a}_j^\dagger(t)]_+ &= \delta_{ij}.\end{aligned}\tag{2.2.9}$$

Die Operatoren $\hat{a}_i^\dagger(t)$ und $\hat{a}_i(t)$ sind Elektronen-Erzeuger- und Vernichteroperatoren eines fermionischen Teilchens im Zustand $|i\rangle$. Für die Einteilchen-Ortswellenfunktionen $\varphi_i(\mathbf{r})$ und $\varphi_i^*(\mathbf{r})$ des Teilchens im jeweiligen Zustand gilt

$$\sum_i \varphi_i^*(\mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \text{ und } \int d^3r \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) = \langle i|j\rangle = \delta_{ij}.\tag{2.2.10}$$

Nun zurück zum Hamiltonoperator der Elektronen, dessen Potential $V(\mathbf{r}, t)$ wir im Folgenden als stationär betrachten, da wir im Falle der stationären Schrödingergleichung für ein Teilchen wissen, dass die Energien E_i die Eigenwerte des zeitunabhängigen Hamiltonoperators sind, wenn die $\varphi_i(\mathbf{r})$ die zugehörigen Eigenfunktionen sind:

$$\hat{H}_e = \int d^3r \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}, t) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \hat{\psi}(\mathbf{r}, t)\tag{2.2.11}$$

$$\begin{aligned}&= \sum_{i,j} \hat{a}_i^\dagger(t) \hat{a}_j(t) \int d^3r \varphi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \varphi_j(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{i,j} \hat{a}_i^\dagger(t) \hat{a}_j(t) E_i \int d^3r \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) = \sum_{i,j} \hat{a}_i^\dagger(t) \hat{a}_j(t) E_i \delta_{ij} \\ &= \sum_i \hat{a}_i^\dagger(t) \hat{a}_i(t) E_i.\end{aligned}\tag{2.2.12}$$

Gleichung (2.2.12) ist unser Einteilchen-Hamiltonoperator.

2.3. Elektron-Photon-Wechselwirkung

Um das elektromagnetische Feld an die Elektronen zu koppeln, macht man für die Lagrangedichte (2.2.1) den Ansatz der minimalen Kopplung [12]

$$\hat{\mathbf{p}} \rightarrow \hat{\mathbf{p}} - q\hat{\mathbf{A}}. \quad (2.3.1)$$

Der Hamiltonoperator, der nun entsteht, enthält den Elektronen-Hamiltonian, den Wechselwirkungshamiltonian und einen nichtlinearen Hamiltonian der Photon-Photon-Wechselwirkung. Nur der Hamiltonian des elektromagnetischen Feldes ist nicht enthalten. Der Übersichtlichkeit halber wurde im vorherigen Unterabschnitt der elektronische Teil separat behandelt.

Aus der Hamiltondichte

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\psi}^\dagger \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right) \hat{\psi}$$

entsteht also die Form

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\psi}^\dagger \left(\frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}} - q\hat{\mathbf{A}})^2 + V(\mathbf{r}) \right) \hat{\psi} \quad (2.3.2)$$

$$= \hat{\psi}^\dagger \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{q}{2m} \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{A}} - \frac{q}{2m} \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \frac{q^2}{2m} \hat{\mathbf{A}}^2 + V(\mathbf{r}) \right) \hat{\psi}$$

$$= \hat{\psi}^\dagger \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{q}{2m} \frac{\hbar}{i} \nabla \cdot \hat{\mathbf{A}} - \frac{q}{2m} \frac{\hbar}{i} \hat{\mathbf{A}} \cdot \nabla + \frac{q^2}{2m} \hat{\mathbf{A}}^2 + V(\mathbf{r}) \right) \hat{\psi}$$

$$= \hat{\psi}^\dagger \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{q}{m} \frac{\hbar}{i} \hat{\mathbf{A}} \cdot \nabla + \frac{q^2}{2m} \hat{\mathbf{A}}^2 + V(\mathbf{r}) \right) \hat{\psi}. \quad (2.3.3)$$

Es wurde die Nabla-Operator-Eigenschaft

$$\nabla \cdot (\hat{\mathbf{A}}\hat{\psi}) = \hat{\psi}(\nabla \cdot \hat{\mathbf{A}}) + \hat{\mathbf{A}} \cdot (\nabla\hat{\psi}) = \hat{\mathbf{A}} \cdot (\nabla\hat{\psi}) \quad (2.3.4)$$

benutzt, wobei an die Coulomb-Eichung $\nabla \cdot \hat{\mathbf{A}} = 0$ und die Definition des Impulsoperators in Ortsdarstellung $\hat{\mathbf{p}} = (\hbar/i)\nabla$ erinnert sei. Man kann hier leicht die soeben aufgezählten Hamiltonians identifizieren. Wir beschäftigen uns jetzt mit dem Wechselwirkungsterm, dessen zugehöriger Hamiltonoperator sich wie folgt berechnet:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{e,pt} &= \int d^3r \hat{\mathcal{H}}_{e,pt} = \int d^3r \hat{\psi}^\dagger \left(-\frac{q}{m} \frac{\hbar}{i} \hat{\mathbf{A}} \cdot \nabla \right) \hat{\psi} \\ &= \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{k}} \varepsilon_0 V}} \int d^3r \hat{\psi}^\dagger \left(i \frac{\hbar q}{m} (\mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda} e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t} + \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger e^{i\omega_{\mathbf{k}} t}) \cdot \nabla \right) \hat{\psi} \\ &= \sum_{\mathbf{k}, \lambda, i, j} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{k}} \varepsilon_0 V}} \int d^3r \\ &\quad \cdot \hat{a}_i^\dagger(t) \varphi_i^*(\mathbf{r}) \left(i \frac{\hbar q}{m} (\mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda}(t) \cdot \nabla + \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger(t) \cdot \nabla) \right) \hat{a}_j(t) \varphi_j(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

$$= \sum_{\mathbf{k}, \lambda, i, j} i \frac{\hbar q}{m} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{k}} \epsilon_0 V}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \left[\hat{a}_i^\dagger(t) \hat{a}_j(t) \hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda}(t) \int d^3r \varphi_i^*(\mathbf{r}) (e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \nabla) \varphi_j(\mathbf{r}) + \hat{a}_i^\dagger(t) \hat{a}_j(t) \hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger(t) \int d^3r \varphi_i^*(\mathbf{r}) (e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \nabla) \varphi_j(\mathbf{r}) \right]$$

Hierbei ist anzumerken, dass fermionische und bosonische Operatoren immer vertauschen, da sie auf Zustände unterschiedlicher Hilberträume wirken.

An dieser Stelle werden die Kopplungskonstanten $g_{\mathbf{k}, \lambda}^{ij}$ (Elemente der Kopplungsmatrix) eingeführt:

$$g_{\pm \mathbf{k}, \lambda}^{ij} = i \frac{q}{m} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{k}} \epsilon_0 V}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \int d^3r \varphi_i^*(\mathbf{r}) (e^{\pm i\mathbf{k}\mathbf{r}} \nabla) \varphi_j(\mathbf{r})$$

Es wird nun eine Dipolnäherung durchgeführt, da das Atom mit einem oszillierendem elektromagnetischen Feld wechselwirkt, dessen Wellenlänge viel größer ist, als der Atomdurchmesser. Somit kann man die Ortsabhängigkeit am Atomort \mathbf{R} , welcher uns ja im Wechselwirkungsfall nur interessiert, vernachlässigen:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \sim \mathbf{E}(\mathbf{R}, t) \sim \mathbf{E}(t).$$

Eine Taylorentwicklung führt uns zu

$$e^{\pm i\mathbf{k}\mathbf{R}} \approx 1 \pm i\mathbf{k}\mathbf{R} + \dots \approx 1,$$

woraus folgt:

$$\begin{aligned} g_{\pm \mathbf{k}, \lambda}^{ij} &= g_{\mathbf{k}, \lambda}^{ij} = i \frac{q}{m} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{k}} \epsilon_0 V}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \int d^3r \varphi_i^*(\mathbf{r}) \nabla \varphi_j(\mathbf{r}) \\ &= -\frac{q}{\hbar m} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{k}} \epsilon_0 V}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \int d^3r \varphi_i^*(\mathbf{r}) \left(\frac{\hbar}{i} \nabla \right) \varphi_j(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

In Dirac-Notation [siehe Beziehung (2.2.10)] und für eine negative Ladung $q = -e$ ergibt sich die Form

$$g_{\mathbf{k}, \lambda}^{ij} = \frac{e}{\hbar m} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{k}} \epsilon_0 V}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \langle i | \hat{\mathbf{p}} | j \rangle.$$

Damit hat der Wechselwirkungshamiltonian zwischen einem mehrmodigem Photonenfeld und einem Elektron die Gestalt

$$\hat{H}_{e,pt} = \hbar \sum_{i, j, \mathbf{k}, \lambda} g_{\mathbf{k}, \lambda}^{ij} \hat{a}_i^\dagger(t) \hat{a}_j(t) (\hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda}(t) + \hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger(t)). \quad (2.3.5)$$

Es sei abschließend erwähnt, dass der Hamiltonoperator des gesamten Systems aus ein und derselben Lagrangedichte

$$\begin{aligned} \mathcal{L} = & \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla \psi - qA\psi \right) \left(\frac{\hbar}{i} \nabla \psi^* + qA\psi^* \right) + \frac{i\hbar}{2} (\psi^* \partial_t \psi - (\partial_t \psi^*) \psi) - \psi^* V(\mathbf{r}, t) \psi \\ & + \frac{1}{2} \left(\varepsilon_0 \mathbf{E}^2 - \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B}^2 \right) \end{aligned} \quad (2.3.6)$$

ableitbar ist.

3. Näherungsverfahren

Bevor die Dynamik unserer Observablen untersucht wird, wird zunächst eine Übersicht über die dafür benötigten Näherungsverfahren gegeben. Im Folgenden werden drei wichtige Werkzeuge der theoretischen Physik vorgestellt. Näherungen sind essentiell für die Vereinfachung von Differentialgleichungssystemen, welche in vielen Fällen auch nur so lösbar gemacht werden können. Gleichungen werden somit meist auf Spezialfälle reduziert. Ihre Gültigkeit erfordert physikalische Überlegungen und muss im Experiment geprüft werden.

3.1. Drehwellennäherung

Die Drehwellennäherung (rotating wave approximation) erlaubt es, schnell oszillierende Terme (Kreisfrequenzen von $(\omega_{\mathbf{k}} + \omega_0)$) in einem Hamiltonoperator gegenüber den langsam oszillierenden [Kreisfrequenzen von $(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_0)$] zu vernachlässigen, was letztendlich zu einer Vereinfachung der Gleichungen führt. Diese Näherung ist zulässig, wenn die Lichtfrequenz $\omega_{\mathbf{k}}$ in der Nähe der Resonanzfrequenz (Übergangsfrequenz) ω_0 des Systems liegt, also $\omega_{\mathbf{k}} \approx \omega_0$ gilt. Die Feldintensität darf hierbei nicht zu groß, die Frequenzen nicht zu klein sein. Legitimiert wird dieses Verfahren dadurch, dass auf den relativ großen Zeitskalen, die betrachtet werden, hochfrequente Oszillationen keinen Einfluss auf die Dynamik des Systems haben, da diese sich zu Null mitteln. Die Dynamik wird lediglich durch die Einhüllende der schnellen Oszillationen bestimmt. Diese schnell oszillierenden Terme gewinnen jedoch auf dazu relativ kurzen Zeitskalen an Bedeutung (Elektron-Phonon-Wechselwirkung: fs- bis ps-Zeitskala [13]), sind aber im Falle einfacher atomarer Übergänge (Oszillationen im ns-Bereich) vernachlässigbar.

Welche Terme wie schnell schwingen wird sich im folgenden Unterabschnitt durch die Berechnung der Bewegungsgleichungen zeigen.

3.2. Born-Näherung

Es wird sich zeigen, dass beim Aufstellen der Bewegungsgleichungen jeweils Terme höherer Ordnung von Operatoren entstehen. Berechnet man $\partial_t \langle \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda} \rangle$, so entstehen Terme, wie $\langle \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \rangle$. Stellt man die Gleichung $\partial_t \langle \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \rangle$ auf, so führt das zu Termen,

wie $\langle \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}',\lambda'} \rangle$ usw.. Alles in allem führt das zu einem nicht geschlossenen Differentialgleichungssystem. Dieses Hierarchie-Problem lässt sich lösen und das Gleichungssystem schließen, wenn man annimmt, dass die Kopplung zwischen elektromagnetischem Feld und Elektronen nur schwach ist und sich daher die Erwartungswerte faktorisieren lassen. Es gilt:

$$\langle \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}',\lambda'} \rangle \xrightarrow{\text{Born-Näherung}} \langle \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i \rangle \langle \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}',\lambda'} \rangle \xrightarrow{\text{räuml.Hom.}} \langle \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i \rangle \langle \hat{n}_{\mathbf{k},\lambda} \rangle \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta_{\lambda,\lambda'},$$

wobei $\hat{n}_{\mathbf{k},\lambda}$ die Besetzungszahl (Photonenzahl) für die entsprechende Schwingungsmode \mathbf{k} ist. Die Kronecker-Delta sind gleich Eins, wenn im Falle räumlicher Homogenität $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$ und $\lambda = \lambda'$ gilt.

3.3. Markov-Näherung

Die sogenannte Markov-Näherung macht das analytische Lösen von Differentialgleichungen der Form

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A}(t) \rangle = i\omega_A \langle \hat{A}(t) \rangle + \langle \hat{B}(t) \rangle \quad (3.3.1)$$

möglich. Hierbei ist ω_A die Eigenfrequenz des Operators $\hat{A}(t)$. Wir teilen nun den Operator in eine schnell und eine langsam oszillierende Komponente auf:

$$\langle \hat{A}(t) \rangle \rightarrow \langle \underline{\hat{A}}(t) \rangle e^{i\omega_A t}. \quad (3.3.2)$$

Diesen Vorgang nennt man Transformation in den *rotating frame*. Hierbei wird ein Wechsel in ein mitbewegtes Koordinatensystem vorgenommen. Nun folgt für Gleichung (3.3.1):

$$\frac{d}{dt} \left(\langle \underline{\hat{A}}(t) \rangle e^{i\omega_A t} \right) = \frac{d}{dt} \left(\langle \underline{\hat{A}}(t) \rangle \right) e^{i\omega_A t} + i\omega_A \langle \underline{\hat{A}}(t) \rangle e^{i\omega_A t} = i\omega_A \langle \underline{\hat{A}}(t) \rangle e^{i\omega_A t} + \langle \underline{\hat{B}}(t) \rangle e^{i\omega_A t} \quad (3.3.3)$$

$$\frac{d}{dt} \langle \underline{\hat{A}}(t) \rangle = \langle \underline{\hat{B}}(t) \rangle e^{-i\omega_A t} \quad (3.3.4)$$

Durch eine Integration und unter Verwendung der Substitution $t' = t - s$ und $dt' = -ds$ gelangt man zu der Form

$$\langle \underline{\hat{A}}(t) \rangle - \langle \underline{\hat{A}}(-\infty) \rangle = \int_{-\infty}^t dt' \langle \underline{\hat{B}}(t') \rangle e^{-i\omega_A t'} \quad (3.3.5)$$

$$\langle \underline{\hat{A}}(t) \rangle - \langle \underline{\hat{A}}(-\infty) \rangle = \int_{-\infty}^t dt' \langle \underline{\hat{B}}(t') \rangle e^{i\omega_A(t-t')} = \int_0^\infty ds \langle \underline{\hat{B}}(t-s) \rangle e^{i\omega_A s}.$$

Mit

$$\langle \underline{\hat{B}}(t-s) \rangle \rightarrow \langle \underline{\hat{B}}(t-s) \rangle e^{i\omega_B(t-s)}, \quad (3.3.6)$$

folgt

$$\langle \hat{A}(t) \rangle - \langle \hat{A}(-\infty) \rangle = \int_0^{\infty} ds \langle \hat{B}(t-s) \rangle e^{i(\omega_A - \omega_B)s} e^{i\omega_B t}. \quad (3.3.7)$$

An dieser Stelle wird die Markov-Näherung durchgeführt, das heißt die Zeitabhängigkeit bezüglich früherer Zeiten s wird aus dem Operator gestrichen:

$$\langle \hat{B}(t-s) \rangle \rightarrow \langle \hat{B}(t) \rangle. \quad (3.3.8)$$

Die Begründung ist, dass sich der Operator $B(t-s)$ zeitlich viel langsamer entwickelt als $e^{i\omega_B t}$. Man sagt auch, dass die Gedächtniseffekte des Operators $B(t)$ vernachlässigt werden. So folgt für die Lösung der Differentialgleichung:

$$\langle \hat{A}(t) \rangle - \langle \hat{A}(-\infty) \rangle = \frac{\langle \hat{B}(t) \rangle e^{i\omega_B t}}{\langle \hat{B}(t) \rangle} \int_0^{\infty} ds e^{i(\omega_A - \omega_B)s} \quad (3.3.9)$$

$$= \langle \hat{B}(t) \rangle (\pi \delta(\omega_A - \omega_B) + i\mathcal{P}(1/(\omega_A - \omega_B))). \quad (3.3.10)$$

Der Cauchysche Hauptwert $\mathcal{P}(1/(\omega_A - \omega_B))$ dient der Energienormierung, welche aber schon in den Übergangsfrequenzen definiert ist. Er wird deshalb nicht weiter betrachtet.

4. Zwei-Niveau-System

Dieses Kapitel behandelt die Bewegungsgleichungen, also die dynamische Entwicklung einiger Größen für den Spezialfall eines idealisierten Zwei-Niveau-Systems. Das bedeutet, dass es zwei mögliche Zustände geben soll, in denen sich das System befinden kann. In vielen Fällen ist das eine gute erste Näherung, auch wenn eine realistische Beschreibung manchmal die Betrachtung mehrerer Niveaus erfordert. Als Beispiel sei ein Halbleitermodell genannt, in dem sich ein Elektron entweder im Valenzniveau oder im Leitungsniveau befindet. Im Halbleiter allgemein sind aber auch nichtdiskrete Zustände in einem Leitungsband möglich, welche durch ein Zwei-Niveau-System nicht erfasst würden. Diese Zustände relaxieren dann in der Regel strahlungsfrei in Form von Phononen. Eine zutreffende Beschreibung liefert ein Zweiniveau-System deshalb für Quantenpunkte, da sich dort nur diskrete Zustände ausbilden können. Diesen Fall werden wir im Folgenden betrachten.

Die beschreibenden Observablen (Messgrößen) unseres Systems sind jeweils die Erwartungswerte der Besetzungszahlen der Elektronen $\langle \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i \rangle$ im Zustand $|i\rangle$, der Übergangsamplituden der Elektronen $\langle \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j \rangle$ vom Zustand $|j\rangle$ nach $|i\rangle$, der Photonenzahl $\langle \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda} \rangle$ und der Feldvariablen des elektromagnetischen Feldes $\langle \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \rangle$ bzw. $\langle \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda} \rangle$, wobei im Falle eines Zwei-Niveau-Systems $i, j \in \{1, 2\}$ ist.

4.1. Bewegungsgleichungen der Observablen

Die Berechnung der Bewegungsgleichungen erfolgt über die Heisenberg-Gleichung

$$\begin{aligned} i\hbar\partial_t\hat{O} &= [\hat{O}, \hat{H}_{\text{Sys}}] \\ &= [\hat{O}, \hat{H}_e] + [\hat{O}, \hat{H}_{\text{pt}}] + [\hat{O}, \hat{H}_{e,\text{pt}}] \end{aligned} \quad (4.1.1)$$

für zeitabhängige Operatoren (wobei diese hier nicht explizit zeitabhängig sind) und zeitunabhängige Zustände (Heisenberg-Bild).

Setzt man nun die gesuchten Größen an der Stelle des Testoperators \hat{O} ein, so ergeben sich unter Verwendung der bosonischen (siehe (2.1.21)) und fermionischen (siehe (2.2.9)) Vertauschungsrelationen folgende Bewegungsgleichungen:

4.1.1. Übergangsamplituden

Die Bewegungsgleichung der Übergangsamplitude vom angeregten Zustand $|2\rangle$ in den Grundzustand $|1\rangle$ lautet

$$i\partial_t\langle\hat{a}_1^\dagger\hat{a}_2\rangle = \omega_0\langle\hat{a}_1^\dagger\hat{a}_2\rangle + \sum_{\mathbf{k},\lambda} g_{\mathbf{k},\lambda}^{21} \langle(\hat{a}_1^\dagger\hat{a}_1 - \hat{a}_2^\dagger\hat{a}_2)(\hat{c}_{\mathbf{k},\lambda} + \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger)\rangle \quad (4.1.2)$$

und vom Grundzustand $|1\rangle$ in den angeregten Zustand $|2\rangle$

$$i\partial_t\langle\hat{a}_2^\dagger\hat{a}_1\rangle = -\omega_0\langle\hat{a}_2^\dagger\hat{a}_1\rangle - \sum_{\mathbf{k},\lambda} g_{\mathbf{k},\lambda}^{21} \langle(\hat{a}_1^\dagger\hat{a}_1 - \hat{a}_2^\dagger\hat{a}_2)(\hat{c}_{\mathbf{k},\lambda} + \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger)\rangle. \quad (4.1.3)$$

Hierbei ist

$$\omega_0 = \frac{(E_2 - E_1)}{\hbar} = (\omega_2 - \omega_1).$$

Die Übergangsamplituden vertauschen mit dem photonischen Hamiltonoperator \hat{H}_{pt} . Die Terme $\omega_0\langle\hat{a}_1^\dagger\hat{a}_2\rangle$ und $-\omega_0\langle\hat{a}_2^\dagger\hat{a}_1\rangle$ werden *freie Bewegung* der jeweiligen Observablen genannt. Betrachtet man also nur die Bewegungsgleichung der freien Bewegung

$$i\partial_t\langle\hat{a}_1^\dagger\hat{a}_2\rangle = \omega_0\langle\hat{a}_1^\dagger\hat{a}_2\rangle,$$

ohne Rücksicht auf Wechselwirkungen, so ergibt sich die Lösung dieser Gleichung zu

$$\langle\hat{a}_1^\dagger\hat{a}_2\rangle \rightarrow \langle\hat{a}_1^\dagger\hat{a}_2\rangle e^{-i\omega_0 t}. \quad (4.1.4)$$

Man kann nun sehen, dass der Term $\langle\hat{a}_1^\dagger\hat{a}_2\rangle$ mit der Frequenz $-\omega_0$ oszilliert. Äquivalent dazu oszilliert der Term $\langle\hat{a}_2^\dagger\hat{a}_1\rangle$ mit der Frequenz ω_0 .

4.1.2. Feldvariablen

Die Dynamik der Feldvariablen ist gegeben durch

$$i\partial_t\langle\hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}\rangle = \omega_{\mathbf{k}}\langle\hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}\rangle + g_{\mathbf{k},\lambda}^{21}\langle\hat{a}_2^\dagger\hat{a}_1\rangle + g_{\mathbf{k},\lambda}^{12}\langle\hat{a}_1^\dagger\hat{a}_2\rangle \quad (4.1.5)$$

und

$$i\partial_t \langle \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \rangle = -\omega_{\mathbf{k}} \langle \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \rangle - g_{\mathbf{k},\lambda}^{21} \langle \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1 \rangle - g_{\mathbf{k},\lambda}^{12} \langle \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 \rangle. \quad (4.1.6)$$

Die Feldvariablen vertauschen mit \hat{H}_e . Die Terme $\langle \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda} \rangle$ bzw. $\langle \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \rangle$ oszillieren mit $-\omega_{\mathbf{k}}$ bzw. $\omega_{\mathbf{k}}$.

4.1.3. Besetzungszahlen

Die Dynamik der Besetzungszahlen $\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 = \hat{n}_1$ im Grundzustand und $\hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2 = \hat{n}_2$ im angeregten Zustand ist gegeben durch

$$i\partial_t \langle \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 \rangle = \sum_{\mathbf{k},\lambda} (g_{\mathbf{k},\lambda}^{12} \langle \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 (\hat{c}_{\mathbf{k},\lambda} + \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger) \rangle - g_{\mathbf{k},\lambda}^{21} \langle \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1 (\hat{c}_{\mathbf{k},\lambda} + \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger) \rangle) \quad (4.1.7)$$

und

$$i\partial_t \langle \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2 \rangle = \sum_{\mathbf{k},\lambda} (g_{\mathbf{k},\lambda}^{21} \langle \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1 (\hat{c}_{\mathbf{k},\lambda} + \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger) \rangle - g_{\mathbf{k},\lambda}^{12} \langle \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 (\hat{c}_{\mathbf{k},\lambda} + \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger) \rangle). \quad (4.1.8)$$

Die Besetzungszahlen vertauschen mit \hat{H}_e und \hat{H}_{pt} .

4.1.4. Photonenzahl

Die Bewegungsgleichung der einmodigen Photonenzahl lautet:

$$i\partial_t \langle \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda} \rangle = g_{\mathbf{k},\lambda}^{12} (\langle \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \rangle - \langle \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda} \rangle) + g_{\mathbf{k},\lambda}^{21} (\langle \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1 \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \rangle - \langle \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1 \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda} \rangle). \quad (4.1.9)$$

Die Photonenzahl vertauscht mit \hat{H}_e und \hat{H}_{pt} . Diese Gleichung ist der Ausgangspunkt für weitere Rechnungen. Für die Terme, in denen die Übergangsamplituden an die Feldvariablen koppeln, werden im folgenden Unterabschnitt eigene Differentialgleichungen aufgestellt.

4.2. Kopplungsterme

Die Bewegungsgleichungen für die Photon-assistierten Polarisierungen lauten:

$$i\partial_t \langle \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \rangle = (\omega_0 - \omega_{\mathbf{k}}) \langle \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \rangle + g_{\mathbf{k},\lambda}^{21} \langle \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2 \rangle + \sum_{\mathbf{k}',\lambda'} g_{\mathbf{k}',\lambda'}^{21} (\langle \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}',\lambda'} \rangle - \langle \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2 \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}',\lambda'} \rangle), \quad (4.2.1)$$

$$i\partial_t \langle \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1 \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda} \rangle = (\omega_{\mathbf{k}} - \omega_0) \langle \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1 \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda} \rangle + g_{\mathbf{k},\lambda}^{12} \langle \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2 \rangle + \sum_{\mathbf{k}',\lambda'} g_{\mathbf{k}',\lambda'}^{12} (\langle \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 \hat{c}_{\mathbf{k}',\lambda'}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda} \rangle - \langle \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2 \hat{c}_{\mathbf{k}',\lambda'}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda} \rangle). \quad (4.2.2)$$

Der Term $\langle \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \rangle$ oszilliert mit $(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_0)$, wobei $\langle \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1 \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda} \rangle$ mit $(\omega_0 - \omega_{\mathbf{k}})$ oszilliert. Die Terme $\langle \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda} \rangle$ und $\langle \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1 \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \rangle$ oszillieren mit der Frequenz $(\omega_0 + \omega_{\mathbf{k}})$ und sind deshalb

nicht energieerhaltend. Diese Prozesse sind auf den hier betrachteten langen Zeitskalen nicht relevant und können innerhalb einer Drehwellennäherung vernachlässigt werden. Die folgende Abbildung veranschaulicht die Wirkungsweise der assistierten Größen.



Abbildung 1: Veranschaulichung der Elektron-Photon-Wechselwirkung.

Nun werden die Erwartungswerte aus Gleichung (4.2.1) und (4.2.2) gemäß Born-Näherung faktorisiert:

$$i\partial_t \langle \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \rangle = (\omega_0 - \omega_{\mathbf{k}}) \langle \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \rangle - g_{\mathbf{k},\lambda}^{21} \langle \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2 \rangle + \sum_{\mathbf{k}',\lambda'} g_{\mathbf{k}',\lambda'}^{21} (\langle \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 \rangle \langle \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}',\lambda'} \rangle - \langle \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2 \rangle \langle \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}',\lambda'} \rangle), \quad (4.2.3)$$

$$i\partial_t \langle \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1 \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda} \rangle = (\omega_{\mathbf{k}} - \omega_0) \langle \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1 \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda} \rangle + g_{\mathbf{k},\lambda}^{12} \langle \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2 \rangle + \sum_{\mathbf{k}',\lambda'} g_{\mathbf{k}',\lambda'}^{12} (\langle \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 \rangle \langle \hat{c}_{\mathbf{k}',\lambda'}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda} \rangle - \langle \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2 \rangle \langle \hat{c}_{\mathbf{k}',\lambda'}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda} \rangle). \quad (4.2.4)$$

Diese zwei Differentialgleichungen haben die Form der Gleichung (3.3.1) und lassen sich nach einer räumlichen Homogenitätsannahme mithilfe einer Markov-Näherung analytisch lösen:

$$\langle \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \rangle = ig_{\mathbf{k},\lambda}^{21} (\langle \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2 \rangle (n_{\mathbf{k},\lambda} + 1) - \langle \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 \rangle n_{\mathbf{k},\lambda}) \pi \delta(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_0), \quad (4.2.5)$$

$$\langle \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1 \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda} \rangle = -ig_{\mathbf{k},\lambda}^{12} (\langle \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2 \rangle (n_{\mathbf{k},\lambda} + 1) - \langle \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 \rangle n_{\mathbf{k},\lambda}) \pi \delta(\omega_0 - \omega_{\mathbf{k}}). \quad (4.2.6)$$

5. Dynamik im Zwei-Niveau-System

Diesen Abschnitt einleitend werden die Bewegungsgleichungen für Besetzungs- und Photonenzahl nach einer Drehwellennäherung zusammengefasst dargestellt. Anhand dieser Gleichungen wird dann die Dynamik im Kavitätsmodell untersucht, sowie im Falle eines ausgedehnten Systems der Einsteinkoeffizient hergeleitet.

Wir führen zunächst eine Drehwellennäherung für die Bewegungsgleichung (4.1.9) der Photonenzahl durch:

$$i\partial_t \langle \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda} \rangle = g_{\mathbf{k},\lambda}^{12} \langle \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \rangle - g_{\mathbf{k},\lambda}^{21} \langle \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1 \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda} \rangle. \quad (5.1)$$

Demnach wurden Terme, welche mit $(\omega_0 + \omega_{\mathbf{k}})$ schwingen, vernachlässigt. In Gleichung (5.1) werden nun die Ergebnisse (4.2.5) und (4.2.6) eingesetzt. Es folgt:

$$\dot{n}_{\mathbf{k},\lambda} = 2\pi g_{\mathbf{k},\lambda}^{12} g_{\mathbf{k},\lambda}^{21} \left((n_2 - n_1) n_{\mathbf{k},\lambda} + n_2 \right) \delta(\omega_0 - \omega_{\mathbf{k}}). \quad (5.2)$$

In Analogie dazu ergibt sich aus den Gleichungen (4.1.7) für n_1 und (4.1.8) für n_2 :

$$\dot{n}_1 = \sum_{\mathbf{k},\lambda} 2\pi g_{\mathbf{k},\lambda}^{12} g_{\mathbf{k},\lambda}^{21} \left((n_2 - n_1) n_{\mathbf{k},\lambda} + n_2 \right) \delta(\omega_0 - \omega_{\mathbf{k}}), \quad (5.3)$$

$$\dot{n}_2 = - \sum_{\mathbf{k},\lambda} 2\pi g_{\mathbf{k},\lambda}^{12} g_{\mathbf{k},\lambda}^{21} \left((n_2 - n_1) n_{\mathbf{k},\lambda} + n_2 \right) \delta(\omega_0 - \omega_{\mathbf{k}}). \quad (5.4)$$

Wir werden nun die Kopplungskonstante der Elektron-Photon-Wechselwirkung über das Dipolmoment, anstatt über die Matrixelemente \mathbf{p}_{ij} des Impulsoperators formulieren, damit wir für die grafische Darstellung mit Literaturwerten arbeiten können. In Unterabschnitt 2.3. zeigt sich, dass die Kopplungskonstante $g_{\mathbf{k},\lambda}^{ij}$ nach der $\hat{\mathbf{p}}\mathbf{A}$ -Kopplung und Dipolnäherung die Form

$$g_{\mathbf{k},\lambda}^{ij} = \frac{e}{\hbar m} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{k}}\epsilon_0 V}} \mathbf{e}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot \langle i | \hat{\mathbf{p}} | j \rangle \quad (5.5)$$

annimmt. Nach einer Transformation

$$\begin{aligned} \langle i | [\hat{H}_0, \hat{\mathbf{r}}] | j \rangle &= \langle i | \hat{H}_0 \mathbf{r} - \mathbf{r} \hat{H}_0 | j \rangle = \underbrace{(E_i - E_j)}_{\omega_{ij}\hbar} \underbrace{\langle i | \mathbf{r} | j \rangle}_{-\mathbf{d}_{ij}/e} \\ &= \frac{1}{2m} \langle i | [\hat{\mathbf{p}}^2, \hat{\mathbf{r}}] | j \rangle = -\frac{i\hbar}{m} \underbrace{\langle i | \hat{\mathbf{p}} | j \rangle}_{\mathbf{p}_{ij}} \end{aligned} \quad (5.6)$$

$$\Rightarrow \quad \mathbf{p}_{ij} = -i\omega_{ij} \frac{m}{e} \mathbf{d}_{ij}$$

zeigt sich, dass die Kopplungskonstante entsprechend der $\hat{\mathbf{r}}\mathbf{E}$ -Kopplung in

$$g_{\mathbf{k},\lambda}^{ij} = -i\omega_{ij} \sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega_{\mathbf{k}}\epsilon_0 V}} \mathbf{e}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot \mathbf{d}_{ij} \quad (5.7)$$

überföhrbar ist. Hierbei ist $\mathbf{d}_{ij} = \mathbf{d}_{ji}^*$ das Dipolmoment.

5.1. Kavitätsmodell

Wir betrachten ein resonantes System in einer Kavität, also den einmodigen Fall mit $\omega_0 = \omega_{\mathbf{k}}$. Somit vereinfacht sich Gleichung (5.2) zu:

$$\dot{n}_{\mathbf{k},\lambda} = 2\pi g_{\mathbf{k},\lambda}^{12} g_{\mathbf{k},\lambda}^{21} \left((n_2 - n_1) n_{\mathbf{k},\lambda} + n_2 \right). \quad (5.1.1)$$

Unter Berücksichtigung von $\omega_{ij} = -\omega_{ji} = \omega_{\mathbf{k}}$ wird unsere Kopplungskonstante (5.7) eingesetzt in Gleichung (5.1.1):

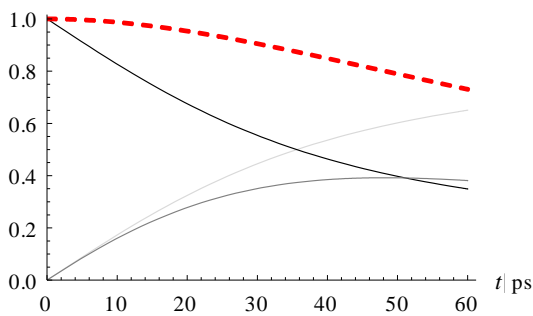
$$\dot{n}_{\mathbf{k},\lambda} = \frac{\pi\omega_{\mathbf{k}}d_{12}^2}{\hbar\varepsilon_0V} \left((n_2 - n_1)n_{\mathbf{k},\lambda} + n_2 \right). \quad (5.1.2)$$

Analog ergibt sich für die Besetzungszahlen n_1 und n_2 in Markov-Näherung:

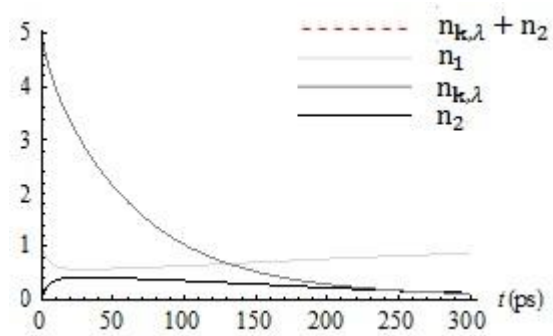
$$\dot{n}_2 = -\frac{\pi\omega_{\mathbf{k}}d_{12}^2}{\hbar\varepsilon_0V} \left((n_2 - n_1)n_{\mathbf{k},\lambda} + n_2 \right), \quad (5.1.3)$$

$$\dot{n}_1 = \frac{\pi\omega_{\mathbf{k}}d_{12}^2}{\hbar\varepsilon_0V} \left((n_2 - n_1)n_{\mathbf{k},\lambda} + n_2 \right). \quad (5.1.4)$$

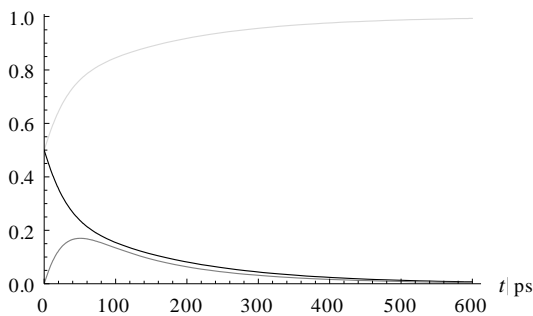
Zur grafischen Illustration der mittleren Besetzungswahrscheinlichkeiten werden die Gleichungen (5.1.2) - (5.1.4) am Beispiel eines GaAs-Quantenpunktes für vier verschiedene Anfangsbedingungen (AB) numerisch gelöst. Alle Werte werden in Numerik-Einheiten fs, nm, eV, Kelvin und Elementarladungen verrechnet. Typische Werte [9] sind $\omega_{\mathbf{k}}\hbar = 1,5$ eV, $d_{12} = 0,3 e \cdot \text{nm}$ und $V = 10^6 \text{ nm}^3$. Um Kavitätsverluste zu simulieren wird in Gleichung (5.1.2) der Dämpfungsterm $-\gamma n_{\mathbf{k},\lambda}$ mit $\gamma = 10\mu\text{eV}/\hbar$ hinzugefügt. Siehe dazu Abbildung 3(a-d):



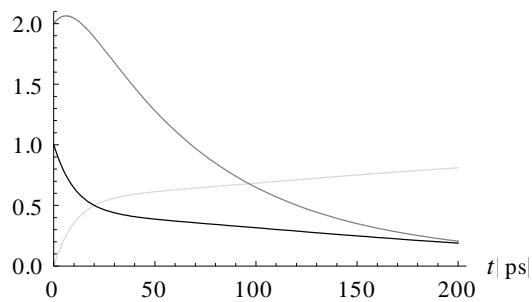
(3a): Spontane Emission.
AB: $n_{\mathbf{k},\lambda}(0) = 0, n_1(0) = 0, n_2(0) = 1$.



(3b): Große Photonenzahl.
AB: $n_{\mathbf{k},\lambda}(0) = 5, n_1(0) = 1, n_2(0) = 0$.



(3c): Kohärent gepumpt.
AB: $n_{\mathbf{k},\lambda}(0) = 0, n_1(0) = 0,5, n_2(0) = 0,5$.



(3d): Stimulierte und spontane Emission.
AB: $n_{\mathbf{k},\lambda}(0) = 2, n_1(0) = 0, n_2(0) = 1$.

Abbildung 3(a-d): Die mittlere Photonenzahl $n_{\mathbf{k},\lambda}$ wird durch die dunkelgraue Kurve dargestellt, die mittlere Besetzungswahrscheinlichkeit n_1 des Grundniveaus durch die

hellgraue Kurve. Die schwarze Kurve repräsentiert das Leitungsniveau n_2 . Die gestrichelte Linie in (3a) ist $(n_{\mathbf{k},\lambda} + n_2)$. Sie nimmt wegen den Kavitätsverlusten stetig ab und zeigt die Stärke der Dämpfung.

Es sollen die gewonnenen Ergebnisse kurz diskutiert werden. Man kann in allen vier Grafiken gut erkennen, dass bei jeglicher Anfangsbedingung ein Gleichgewichtszustand angestrebt wird. Hierbei nimmt die Zahl der Photonen aufgrund der Kavitätsverluste stetig ab. Das hat auch Einfluss auf die angeregten Zustände, welche folglich keinen konstanten Wert annehmen, sondern langsam gegen Null laufen. Dementsprechend läuft das Grundniveau gegen den Wert Eins. Man erkennt stets, dass im Falle einer Relaxation die Zahl der Photonen zunimmt (siehe 3a, spontane Emission). Abb. 3b zeigt ein schnelles Anregungsverhalten und langsames Relaxieren der angeregten Zustände bei großer Photonenzahl. Kohärentes Pumpen (Abb. 3c) bedeutet, dass ein Anfangszustand präpariert wird, welcher Grund- und Leitungsniveau mit gleicher Wahrscheinlichkeit besetzt. In Abb. 3d sieht man gut, dass zu der spontanen Emission noch die stimulierte Emission hinzukommt, da die Photonenzahl kurzzeitig ihren Anfangswert übersteigt.

5.2. Einsteinkoeffizient

Es soll hier die Dynamik des Quantenpunktes in einem ausgedehnten System untersucht werden. Dabei wird vom Kavitätsmodell abgesehen, was uns schließlich zum Einsteinkoeffizient der spontanen Emission führt.

Wir betrachten die Bewegungsgleichung des Leitungsniveaus n_2 :

$$\dot{n}_2 = - \sum_{\mathbf{k},\lambda} 2\pi g_{\mathbf{k},\lambda}^{12} g_{\mathbf{k},\lambda}^{21} \left((n_2 - n_1) n_{\mathbf{k},\lambda} + n_2 \right) \delta(\omega_0 - \omega_{\mathbf{k}}) \quad (5.2.1)$$

$$= - \sum_{\mathbf{k},\lambda} 2\pi \frac{(g_{\mathbf{k},\lambda}^{12})^* g_{\mathbf{k},\lambda}^{12}}{|g_{\mathbf{k},\lambda}^{12}|^2} \left((n_2 - n_1) n_{\mathbf{k},\lambda} + n_2 \right) \delta(\omega_0 - \omega_{\mathbf{k}}) \quad (5.2.2)$$

$$= - \sum_{\mathbf{k}} \frac{\pi \omega_0^2}{\hbar \varepsilon_0 \omega_{\mathbf{k}} V} |\mathbf{d}_{12}|^2 \cdot (1 - \cos^2 \theta) \left((n_2 - n_1) n_{\mathbf{k},\lambda} + n_2 \right) \delta(\omega_0 - \omega_{\mathbf{k}}) \quad (5.2.3)$$

$$= - \sum_{\mathbf{k}} \frac{\pi \omega_0^2}{\hbar \varepsilon_0 \omega_{\mathbf{k}} V} d_{12}^2 (1 - \cos^2 \theta) \left((n_2 - n_1) n_{\mathbf{k},\lambda} + n_2 \right) \delta(\omega_0 - \omega_{\mathbf{k}}). \quad (5.2.4)$$

Das Quantisierungsvolumen V soll beliebig groß sein, sodass die sich einstellenden Schwingungsmoden \mathbf{k} quasi-kontinuierlich werden. Schritt (5.2.2) auf (5.2.3) ist im Appendix (Abschnitt 10.2) ausführlich vorgerechnet. Um die Deltadistribution auszuwerten, überführen wir Gleichung (5.2.4) in die Integraldarstellung in Kugelkoordinaten. Dabei wird folgender Ansatz gemacht:

$$\sum_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\Delta \mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}} \Delta \mathbf{k} \xrightarrow{\lim_{\Delta \mathbf{k} \rightarrow 0}} \frac{1}{\Delta \mathbf{k}} \int d^3 \mathbf{k} = \frac{L^3}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dk \mathbf{k}^2 \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) \int_0^{2\pi} d\varphi. \quad (5.2.5)$$

Für die Dynamik des Leitungsniveaus ergibt sich folglich:

$$\dot{n}_2 = -\frac{L^3 \omega_0^2 d_{12}^2}{4\pi^2 \hbar \varepsilon_0 V} \int_0^\infty dk \mathbf{k}^2 \underbrace{\frac{1}{\omega_{\mathbf{k}}} \int_0^\pi d\theta \sin \theta (1 - \cos^2 \theta)}_{4/3} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi}_{2\pi} \left((n_2 - n_1) n_{\mathbf{k},\lambda} + n_2 \right) \delta(\omega_0 - \omega_{\mathbf{k}}) \quad (5.2.6)$$

$$= -\frac{\omega_0^2 d_{12}^2}{3\pi \hbar \varepsilon_0} \int_0^\infty dk \mathbf{k}^2 \frac{1}{\omega_{\mathbf{k}}} \left((n_2 - n_1) n_{\mathbf{k},\lambda} + n_2 \right) \delta(\omega_0 - \omega_{\mathbf{k}}) \quad (5.2.7)$$

$$= -\frac{\omega_0^2 d_{12}^2}{3\pi \hbar \varepsilon_0} \int_0^\infty d\omega_{\mathbf{k}} \frac{\omega_{\mathbf{k}}}{c^3} \left((n_2 - n_1) n_{\mathbf{k},\lambda} + n_2 \right) \delta(\omega_0 - \omega_{\mathbf{k}}) \quad (5.2.8)$$

$$= -\frac{\omega_0^3 d_{12}^2}{3\pi \hbar c^3 \varepsilon_0} \left((n_2 - n_1) n_{\mathbf{k},\lambda} + n_2 \right), \quad (5.2.9)$$

wobei Γ der Einsteinkoeffizient der spontanen Emission ist.

6. Wirkungsgrade von Solarzellen

Nachdem nun die Dynamik der wichtigsten Observablen und deren Photon-assistierte Größen bekannt ist, können einige weiterführende Aspekte betrachtet werden. Es wird in den folgenden Unterabschnitten ein fundamentales Limit hergeleitet, sowie das Shockley-Queisser-Modell erläutert.

6.1. Thermodynamisches Limit

Wir wollen nun ein Zwei-Niveau-System im Gleichgewicht betrachten, um herauszufinden, unter welcher Bedingung die Erzeugungsrate von Elektronen-Loch-Paaren genau ihrer Rekombinationsrate entspricht. Wir können dabei die mittlere Photonenzahl $\langle \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda} \rangle$ als eine Bose-Einstein-Verteilung

$$n_{\mathbf{k},\lambda} = \langle \hat{n}_{\mathbf{k},\lambda} \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{k_B T}} - 1} \quad (6.1.1)$$

annehmen. Hierbei ist k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur des Systems. In der Bose-Einstein-Statistik existiert, im Gegensatz zur Fermi-Dirac-Statistik, keine Begrenzung für Besetzungszahlen in einem Zustand. Desweiteren betrachten wir das System in einer Kavität, sodass wir den rein resonanten Fall mit $\omega_0 = \omega_{\mathbf{k}}$ annehmen können.

Wir bedienen uns der Gleichung (5.2), substituieren mit

$$R_1 = 2\pi g_{\mathbf{k},\lambda}^{12} g_{\mathbf{k},\lambda}^{21} n_1, \quad R_2 = 2\pi g_{\mathbf{k},\lambda}^{12} g_{\mathbf{k},\lambda}^{21} n_2, \quad R = (R_2 - R_1) \quad (6.1.2)$$

und machen eine weitere Annahme der statistischen Physik: Das Verhältnis der Besetzungszahlen R_1/R_2 ist für hohe Temperaturen T_U (durchschnittliche Umgebungstemperaturen von ca. 300 K) durch die Boltzmann-Verteilung

$$\frac{R_1}{R_2} = e^{\frac{\hbar\omega_0 - eV}{k_B T_U}} \quad (6.1.3)$$

gegeben. Der Term $eV = \mu_2 - \mu_1$ ist die Differenz der chemischen Potentiale im Leitungs- und Valenzband und kann als Zellspannung interpretiert werden. Man betrachtet also die Bandlückenenergie $\hbar\omega_0$ abzüglich der Diffusionsspannung eV im Gleichgewicht. Ersetzt man nun in Gleichung (5.2) die Besetzungszahl der Photonen $\bar{n}_{\mathbf{k},\lambda}$ auf der rechten Seite durch die Boltzmann-Verteilung des Sonnenspektrums, also für die Temperatur T_S , so erhält man:

$$\dot{n}_{\mathbf{k},\lambda} = -R \left(\frac{1}{\frac{\hbar\omega_0}{e^{k_B T_S}} - 1} - \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_0 - eV}{k_B T_U}} - 1} \right). \quad (6.1.4)$$

Letztendlich sieht man an dieser Gleichung, dass die Änderung der Photonenzahl unter der Bedingung für die Zellspannung

$$eV = \hbar\omega_0 \left(1 - \frac{T_U}{T_S} \right) \quad (6.1.5)$$

zum Erliegen kommt. Es werden in diesem Gleichgewichtszustand genauso viele Photonen absorbiert, wie sie auch wieder (durch Rekombination) emittiert werden. Der Term

$$\eta_C = 1 - \frac{T_U}{T_S} \quad (6.1.6)$$

wird Carnot-Wirkungsgrad (Carnot-Faktor) genannt. Dieses theoretisch hergeleitete thermodynamische Limit bedeutet, dass der Wirkungsgrad einer jeden Solarzelle nach oben hin begrenzt wird.

6.2. Shockley-Queisser-Limit

Das Modell von William Shockley und Hans-Joachim Queisser [8] berücksichtigt typische Eigenschaften von Halbleitermaterialien, welche im vorherigen Unterabschnitt nicht betrachtet wurden. Dadurch wird der Wirkungsgrad nach unten hin korrigiert. Allgemein wird sowohl von einem Schwarzkörper als Strahlenquelle (Sonne), als auch von einem Schwarzkörper als Solarzelle ausgegangen. Die Solarzelle absorbiert somit jedes Photon, welches energetisch über seiner Bandlücke liegt. Alle Photonen der Frequenz ν , die energetisch über dieser Resonanzfrequenz ν_g liegen, steuern nach einer Reihe von strahlungslosen Phononenübergängen bei der Energieumsetzung trotzdem nur einen Energiebetrag von $h\nu_g$ bei. Die absorbierte bzw. umgesetzte Strahlungsdichte berechnet sich folglich aus dem Integral über dem Produkt aus Photonenzahl $Q_S = Q(\nu_g, T_S)$ und der jeweils umgesetzten Photonenergie $h\nu_g$. Die Photonenzahl wiederum ist das Produkt aus der Zahl der Eigenschwingungen pro Frequenzintervall $4\pi\nu^2/c^3$, der Zahl der

möglichen Polarisationszustände und der mittleren Besetzungszahl der Photonen, spricht der Bose-Verteilung:

$$Q(\nu_g, T_S) = \frac{8\pi}{c^3} \int_{\nu_g}^{\infty} d\nu \frac{\nu^2}{e^{k_B T_S \nu} - 1}. \quad (6.2.1)$$

Hierbei ist ν_g die Resonanzfrequenz des Halbleitermaterials. Wir substituieren mit $x = h\nu/k_B T_S$ und erhalten für die elektrische Energie der Elektronen

$$h\nu_g Q(\nu_g, T_S) = \nu_g \frac{8\pi(k_B T_S)^3}{c^3 h^2} \int_{x_g}^{\infty} dx \frac{x^2}{e^x - 1}. \quad (6.2.2)$$

Die Gesamtstrahlungsdichte P_S der Sonne wird als Integral über die Planck-Formel

$$P_S = \frac{8\pi(k_B T_S)^4}{c^3 h^3} \int_0^{\infty} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (6.2.3)$$

angenommen. Das Integral in Gleichung (6.2.3) hat die Lösung $\pi^4/15$, also folgt:

$$P_S = \frac{8\pi^5(k_B T_S)^4}{15c^3 h^3}. \quad (6.2.4)$$

Der Wirkungsgrad $\eta(x_g)$ ist letztendlich das Verhältnis von umgesetzter elektrischer Energie zur einfallenden Strahlungsdichte:

$$\eta(x_g) = k_B T_S x_g \frac{Q_S}{P_S}. \quad (6.2.5)$$

Dieses Ergebnis ist der Grundstein der Shockley-Queisser-Betrachtung und wird in folgender Abbildung graphisch dargestellt.

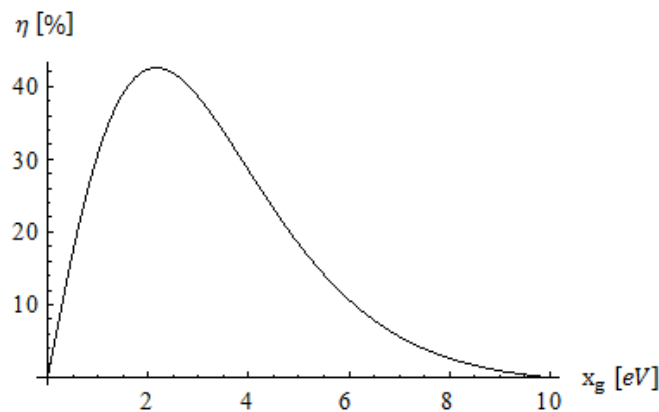


Abbildung 2: Wirkungsgrad in Abhängigkeit von $x_g = \frac{h}{k_B T_S} \nu_g$ für $T_S = 5800$ K.

Aufbauend auf diesem einfachen Zusammenhang zwischen der umgesetzten elektrischen Energie der Solarzelle und einfallender Strahlungsdichte der Sonne wird des Weiteren gezeigt [8], dass der Wirkungsgrad zusätzlich von dem idealen Strom-Spannungs-Verhältnis, von der Geometrie der Solarzelle und vom Einfallswinkel der Sonnenstrahlung

abhängt. Die einfallende Strahlungsdichte wird somit dargestellt, als Produkt eines geometrischen Faktors f_ω , der Fläche A der Solarzelle und der Gesamtstrahlungsdichte P_S :

$$P = f_\omega \cdot A \cdot P_S, \quad (6.2.6)$$

wobei $f_\omega = \omega_S/\pi$ und ω_S der Winkel, unter dem der Kugelsektor der Sonne hier erscheint. Die maximale Leistung einer Solarzelle kann erreicht werden, indem eine Spannung V anliegt sodass das Produkt von Strom und Spannung ein Maximum ergibt:

$$\frac{dIV}{dV} = 0. \quad (6.2.7)$$

6.3. Diskussion

Auch wenn es sich beim thermodynamischen Limit um eine grobe Abschätzung handelt, so wird trotzdem klar, dass die Energieausbeute durch Rekombinationsprozesse geschwächt wird. Das bedeutet, dass die Lebensdauer vieler Exzitonen zu kurz ist um effektiv zur Stromleitung beizutragen. Dieser Effekt ist der Hauptverlustmechanismus einer Solarzelle. Bei einer Photosphärentemperatur der Sonne von 5800 K und einer Umgebungstemperatur der Solarzelle von 300 K ergibt sich ein maximaler Carnot-Wirkungsgrad von 95 %. In gekühlter Umgebung sinkt die Rekombinationsrate.

Im Rahmen der praxisnäheren Shockley-Queisser-Betrachtung zeigt sich, dass der Wirkungsgrad in einem dreidimensionalen Halbleiter (also ohne Quantenpunkte) zusätzlich von der Bandlücke des verwendeten Halbleitermaterials abhängt. Es kommen weitere Verluste durch den geometrischen Faktor und die Rekombinationsrate hinzu. In diesem Modell werden mit unfokussiertem Sonnenlicht bei Bandlücken von um die 1,3 eV Wirkungsgrade von knapp über 30 % erreicht [8], was noch über den Werten kommerzieller Solarzellen liegt.

Neben den Rekombinationsverlusten kommt ein weiterer Verlustmechanismus hinzu. Bei Elektronenanregung mit Photonenenergien oberhalb der Bandlücke kommt es zu Phononenerzeugung mit daraus resultierender Hitzeentwicklung. Dieser Effekt kann jedoch durch einen Multilayer von Halbleitermaterialien verschiedener Bandlücken gemindert werden, in dem jede Schicht einen spektralen Bereich absorbiert und somit das sichtbare Sonnenspektrum ganzheitlicher verwendet werden kann. Diese Anordnung wird auch als *multi-junction-cell* [5] bezeichnet. Höherenergetische Strahlung, welche nicht von der roten Schicht absorbiert wird, führt also weniger zur Phononenbildung, sondern zur Absorption durch die grüne Schicht, usw.. Es handelt sich daher nicht um eine fundamentale Begrenzung.

Jede Umwandlung von elektromagnetischer Strahlung in elektrische Energie ist durch ein thermodynamisches Limit begrenzt. Gelingt es jedoch einen Mechanismus zu finden, der Rekombinationseffekte mindert, so lässt sich die mögliche Zellspannung erhöhen und der Wirkungsgrad steigern. Dass eine Möglichkeit dazu existiert, zeigt Marlan O. Scully [7]. Prinzipiell verwendet er dabei den umgekehrten Mechanismus des *lasing without inversion*. Folglich wird Gleichung (6.1.5) unter der Bedingung einer kohärenten Kopplung eines Doublet-Leitungszustandes durch einen Korrekturterm ergänzt. Es wird in diesem drei-Niveau-System mittels Quantenkohärenz gezeigt, dass dieses fundamentale Limit, was ursprünglich den maximal möglichen Wirkungsgrad definiert hat, nicht so statisch ist, wie einst angenommen.

7. Modell einer Quantenpunkt-basierten Solarzelle

In Anlehnung an die Vorgehensweise zum Shockley-Queisser-Limit [8] wird ein Wirkungsgrad hergeleitet, der für ein Quantenpunkt-Ensemble in einer *multi-junction-cell* gilt. Die einfallende Energiedichte P_S soll wieder als Integral über die Planck-Verteilung gegeben sein:

$$P_S = \frac{8\pi^5 (k_B T_S)^4}{15c^3 h^3}. \quad (7.1)$$

Betrachten wir eine Quantenpunktschicht, welche die Frequenzen des Planck-Spektrums absorbiert, die um einen Mittelwert (z.B. 1,8 eV) normalverteilt sind, so ist die umgesetzte Energiedichte durch

$$E_{el} = \frac{8\pi}{c^3} \int_0^\infty dv \frac{v^2}{e^{k_B T_S} - 1} \cdot hv_{Gap} \frac{g_{QD}(v)}{N_{QD}} \quad (7.2)$$

gegeben. Um zu gewährleisten, dass nicht alle Quantenpunkt-Resonanzfrequenzen gleichhäufig vorkommen, werden diese mit einer Normalverteilung $g_{QD}(v)$ um eine Hauptresonanzfrequenz E_{QD}/h der Quantenpunkte gewichtet. Hierbei ist N_{QD} das Maximum von $g_{QD}(v)$. Das bewirkt eine Normierung derart, dass im Absorptionsschwerpunkt alle eintreffenden Photonen zu einer Anregung führen. Die Bandlücke des umschließenden Halbleitermaterials ist durch hv_{Gap} gegeben. Ein einfallendes Photon regt ein Elektron im Quantenpunkt an, welches dann mit der thermischen Energie von $k_B T_U \approx 0,025$ eV in das Leitungsband mit der Energie hv_{Gap} gehoben wird. Siehe dazu folgende Abbildung:

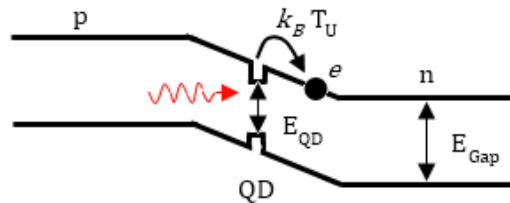


Abbildung 4: Quantenpunkt (QD) im Bändermodell.

Deshalb wird in unserem Modell die Bandlücke des die Quantenpunktschicht einschließenden Halbleitermaterials mit 0,005 eV über dem Absorptionsschwerpunkt angesetzt. Im Endeffekt trägt jedes Photon, welches ein Elektron eines Quantenpunktes im Ensemble anregt, zu einer elektrischen Energie bei, die der Bandlücke hv_{Gap} des umliegenden Materials entspricht. Deshalb wird in Gleichung (7.2) an das Integral über die Zahl der Photonen, die zu einer Anregung eines Quantenpunktes führen, der Energiebetrag hv_{Gap} ranmultipliziert. Analog trägt im Shockley-Queisser-Modell jedes Photon den Energiebetrag der Bandlücke des Halbleitermaterials bei.

Geht man von einem Schwerpunkt der Absorption bei 1,8 eV aus, sowie einer Standardabweichung von 0,01 eV (inhomogene Verbreiterung), so ergibt sich folgendes Verhältnis:

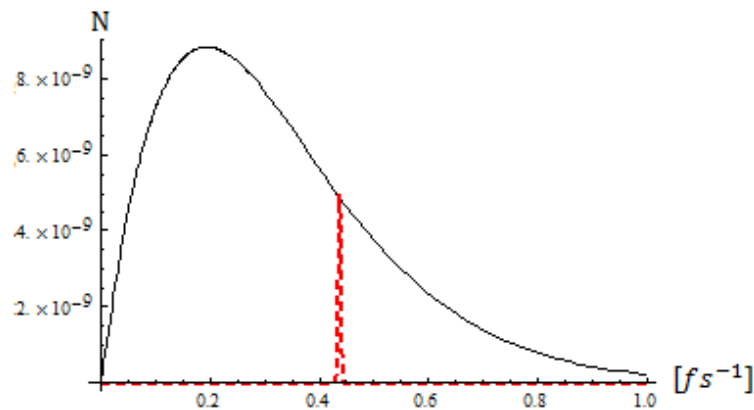


Abbildung 5: Photonenzahl N (schwarze Kurve) und Zahl der angeregten Elektronen (gestrichelt) in Abhängigkeit der Frequenz ν .

Der daraus resultierende Wirkungsgrad für ein solches Quantenpunkt-Ensemble liegt bei

$$\eta = E_{el}/P_S = 1,03 \% \quad (7.3)$$

Die Dünnschichtigkeit der Quantenpunkt-Zellen bietet sich an, um einen *multi-junction-cell* Aufbau zu realisieren. Hierbei ist anzumerken, dass jede Quantenpunktschicht von einer eigenen zugehörigen Halbleiterschicht mit unterschiedlicher Bandlücke umgeben sein soll. Gehen wir davon aus, dass wir eine vierschichtige Solarzelle betrachten mit Absorptionsschwerpunkten bei 1,25 eV ($h\nu_{\text{Gap}} = 1,255 \text{ eV}$), 1,5 eV, 1,75 eV und bei 2 eV, sowie gleichbleibender Standardabweichung, so ergibt sich mit

$$h\nu_{\text{Gap}} \frac{g_{\text{QD}}(\nu)}{N_{\text{QD}}} \rightarrow \quad (7.4)$$

$$\frac{g_{1,25}(\nu)}{N_{1,25}} 1,255 \text{ eV} + \frac{g_{1,5}(\nu)}{N_{1,5}} 1,505 \text{ eV} + \frac{g_{1,75}(\nu)}{N_{1,75}} 1,755 \text{ eV} + \frac{g_2(\nu)}{N_2} 2,005 \text{ eV}$$

folgende Energieausbeute:

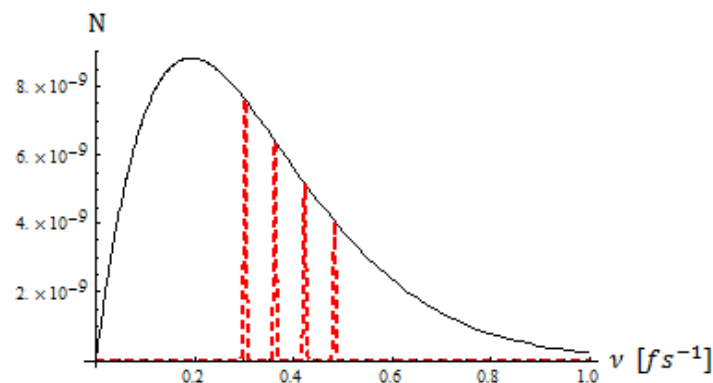


Abbildung 6: Photonenzahl N (schwarze Kurve) und Zahl der angeregten Elektronen (gestrichelt) in Abhängigkeit der Frequenz ν .

Bei einem solchen *multi-junction-cell* Aufbau würde in unserem naiven Modell ein Wirkungsgrad von $\eta = 4,14 \%$ erreicht werden.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Nach einer Abhandlung über die vollständige Quantisierung der Licht-Materie-Wechselwirkung wurden systematisch alle wichtigen das System beschreibenden Bewegungsgleichungen berechnet. Anschließend wurde die Dynamik eines Zwei-Niveau-Systems im Falle eines GaAs-Quantenpunktes in einer Kavität untersucht und anhand verschiedener Anfangsbedingungen illustriert. Der Einsteinkoeffizient der spontanen Emission wurde für ein ausgedehntes System berechnet. Dann wurde in Anlehnung an die Arbeit von M. O. Scully ein thermodynamisches Limit für Solarzellen hergeleitet, das Shockley-Queisser-Modell erläutert und verschiedene Verlustmechanismen diskutiert. Zu guter letzt wurde im Sinne einer Kombination beider Arbeiten ein eigenes, naives Modell eines Quantenpunkt-multi-junction-Solarmoduls entworfen und dessen Wirkungsgrad berechnet.

Dieser Ansatz ließe sich verbessern, wenn man analog zum Shockley-Queisser-Modell das ideale Strom-Spannungs-Verhältnis, die dreidimensionale Geometrie der Solarzelle, den Einstrahlwinkel der Sonne und die Rekombinationsverluste mit in Betrachtung ziehen würde. Man könnte auch den Tunnelströmen in Quantenpunkten Aufmerksamkeit schenken und gängige Materialparameter verwenden. Ziel sollte es sein, einen mikroskopischen Zugang zu den makroskopisch gewonnenen Ergebnissen zu finden.

9. Danksagung

Ich möchte vor allem Dr. Carsten Weber und Dr. Frank Milde für die freundliche und kompetente Betreuung meiner Bachelorarbeit danken.

Desweiteren danke ich Prof. Andreas Knorr für das häufige Anbieten seiner Hilfe und für das Gutachten meiner Arbeit. Auch Prof. Tobias Brandes danke ich für das Zweitgutachten. Ich möchte meinem Vater danken, der mir ein unbeschwertes Physik-Studium ermöglicht, und meinen Freunden und Freundinnen, die für mein geistiges Wohl gesorgt haben.

10. Appendix

In diesem Abschnitt werden einige Nebenrechnungen ausführlich dargestellt.

10.1. Photonen-Hamiltonian

Ortsableitungen der transversalen Deltadistribution:

$$\begin{aligned}
 \sum_i \partial_i \delta_T^{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') &= \sum_i \partial_i \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \left(\delta_{ij} - \frac{k_i k_j}{\mathbf{k}^2} \right) \\
 &= \sum_i \partial_i \frac{\delta_{ij}}{(2\pi)^3} \int d^3k e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} - \sum_i \partial_i \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \frac{k_i k_j}{\mathbf{k}^2} \\
 &= \partial_j \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} + \sum_i \frac{\partial_i \partial_i \partial_j}{(2\pi)^3} \int d^3k e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \frac{1}{\mathbf{k}^2} \\
 &= \partial_j \left(\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \frac{\Delta}{(2\pi)^3} \int d^3k e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \frac{1}{\mathbf{k}^2} \right) \\
 &= \partial_j \left(\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \frac{1}{4\pi} \Delta \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) = \partial_j \left(\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \frac{1}{4\pi} 4\pi \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \right) \\
 &= \partial_j (\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')) = 0.
 \end{aligned}$$

Beweis von Gleichung (2.1.24) – (Äquivalenzrelation)

$$\begin{aligned}
 (\nabla \times \mathbf{A})^2 &= \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{lmn} \partial_j A_k \partial_m A_n \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_l = \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{lmn} \partial_j A_k \partial_m A_n \delta_{il} \\
 &= \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{imn} \partial_j A_k \partial_m A_n \delta_{il} = (\delta_{jm} \delta_{kn} - \delta_{jn} \delta_{km}) \partial_j A_k \partial_m A_n \\
 &= \delta_{jm} \delta_{kn} \partial_j A_k \partial_m A_n - \delta_{jn} \delta_{km} \partial_j A_k \partial_m A_n \\
 &= \partial_m A_k \partial_m A_k - \partial_n A_k \partial_k A_n \\
 &= \sum_{k,m=1}^3 (\partial_m A_k)^2,
 \end{aligned}$$

wobei

$$\begin{aligned}\partial_n A_k \partial_k A_n &= k_n r_n A_k k_k r_k A_n = k_k r_k A_k k_n r_n A_n \\ &= \partial_k A_k \partial_n A_n = (\nabla \cdot \mathbf{A})^2 = 0.\end{aligned}$$

Unter Verwendung der Äquivalenzrelation (2.1.24) folgt

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{pt}} &= \frac{1}{2} \int d^3r \left(\varepsilon_0 (\partial_t \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t))^2 + \frac{1}{\mu_0} (\nabla \times \hat{\mathbf{A}})^2 \right) \\ &= \frac{1}{2} \int d^3r \left(\varepsilon_0 (\partial_t \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t))^2 + \frac{1}{\mu_0} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{m}} (\partial_{\mathbf{m}} \hat{A}_{\mathbf{k}})^2 \right)\end{aligned}\quad (10.1.1)$$

Der Hamiltonoperator soll auf die Form

$$\hat{H}_{\text{pt}} = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \left(\hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda} + \frac{1}{2} \right)$$

gebracht werden. Hierbei hebt sich die Zeitabhängigkeit im Produkt beider Operatoren gegenseitig auf:

$$\hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda} = \hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t} \hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda} e^{i\omega_{\mathbf{k}} t} = \hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger(t) \hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda}(t),$$

auch wenn beide Operatoren für sich eine Zeitabhängigkeit besitzen. Wir berechnen aus Gleichung (10.1.1) getrennt die Ableitungen von $\hat{\mathbf{A}}$:

$$\left(\partial_t \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t) \right)^2 = \left(\partial_t \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{k}} \varepsilon_0 V}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda} e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t} + \partial_t \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{k}} \varepsilon_0 V}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger e^{i\omega_{\mathbf{k}} t} \right)^2$$

$$\text{Sei } \Gamma = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{k}} \varepsilon_0 V}} \text{ und } \gamma = \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t :$$

$$\begin{aligned}&= \left(\sum_{\mathbf{k}, \lambda} (-i\omega_{\mathbf{k}}) \Gamma \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda} e^{i\gamma} + \sum_{\mathbf{k}, \lambda} (i\omega_{\mathbf{k}}) \Gamma \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger e^{-i\gamma} \right)^2 \\ &= - \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \omega_{\mathbf{k}}^2 \Gamma^2 \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda}^2 (\hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda})^2 e^{2i\gamma} - \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \omega_{\mathbf{k}}^2 \Gamma^2 \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda}^2 (\hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger)^2 e^{-2i\gamma} \\ &\quad + \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \omega_{\mathbf{k}}^2 \Gamma^2 \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda}^2 \hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger + \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \omega_{\mathbf{k}}^2 \Gamma^2 \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda}^2 \hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda}.\end{aligned}$$

Mit

$$\mathbf{e}_{\mathbf{k},1}^2 = \mathbf{e}_{\mathbf{k},2}^2 = 1$$

ergibt sich für die Zeitableitung von $\hat{\mathbf{A}}$:

$$(\partial_t \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t))^2 = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \omega_{\mathbf{k}}^2 \Gamma^2 \left[-e^{2i\gamma} (\hat{\mathbf{c}}_{\mathbf{k}, \lambda})^2 - e^{-2i\gamma} (\hat{\mathbf{c}}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger)^2 + \hat{\mathbf{c}}_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{\mathbf{c}}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger + \hat{\mathbf{c}}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger \hat{\mathbf{c}}_{\mathbf{k}, \lambda} \right]. \quad (10.1.2)$$

Netzt wird der zweite Ableitungsterm aus Gleichung (10.1.1) berechnet.

$$\begin{aligned} \sum_{i,j} (\partial_i \hat{A}_j)^2 &= \sum_{i,j} \left(\partial_i \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \Gamma e_{\mathbf{k}, \lambda}^j \hat{\mathbf{c}}_{\mathbf{k}, \lambda} e^{i\gamma} + \partial_i \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \Gamma e_{\mathbf{k}, \lambda}^j \hat{\mathbf{c}}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger e^{-i\gamma} \right)^2 \\ &= \sum_{i,j} \left(\sum_{\mathbf{k}, \lambda} ik_i \Gamma e_{\mathbf{k}, \lambda}^j \hat{\mathbf{c}}_{\mathbf{k}, \lambda} e^{i\gamma} - \sum_{\mathbf{k}, \lambda} ik_i \Gamma e_{\mathbf{k}, \lambda}^j \hat{\mathbf{c}}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger e^{-i\gamma} \right)^2 \\ &= \sum_{i,j} \left[- \sum_{\mathbf{k}, \lambda} k_i^2 \Gamma^2 e^{2i\gamma} (e_{\mathbf{k}, \lambda}^j \hat{\mathbf{c}}_{\mathbf{k}, \lambda})^2 - \sum_{\mathbf{k}, \lambda} k_i^2 \Gamma^2 e^{-2i\gamma} (e_{\mathbf{k}, \lambda}^j \hat{\mathbf{c}}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger)^2 \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\mathbf{k}, \lambda} k_i^2 \Gamma^2 (e_{\mathbf{k}, \lambda}^j)^2 \hat{\mathbf{c}}_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{\mathbf{c}}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger + \sum_{\mathbf{k}, \lambda} k_i^2 \Gamma^2 (e_{\mathbf{k}, \lambda}^j)^2 \hat{\mathbf{c}}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger \hat{\mathbf{c}}_{\mathbf{k}, \lambda} \right] \\ &= - \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \mathbf{k}^2 \Gamma^2 e^{2i\gamma} (\hat{\mathbf{c}}_{\mathbf{k}, \lambda})^2 - \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \mathbf{k}^2 \Gamma^2 e^{-2i\gamma} (\hat{\mathbf{c}}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger)^2 \\ &\quad + \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \mathbf{k}^2 \Gamma^2 \hat{\mathbf{c}}_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{\mathbf{c}}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger + \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \mathbf{k}^2 \Gamma^2 \hat{\mathbf{c}}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger \hat{\mathbf{c}}_{\mathbf{k}, \lambda}. \end{aligned}$$

Hierbei gilt

$$\sum_{j=1}^3 e_{\mathbf{k}, \lambda}^j e_{\mathbf{k}, \lambda}^j = 1, \quad \sum_{i=1}^3 k_i k_i = \mathbf{k}^2,$$

also folgt:

$$\sum_{i,j} (\partial_i \hat{A}_j)^2 = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \mathbf{k}^2 \Gamma^2 \left(-e^{2i\gamma} (\hat{\mathbf{c}}_{\mathbf{k}, \lambda})^2 - e^{-2i\gamma} (\hat{\mathbf{c}}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger)^2 + \hat{\mathbf{c}}_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{\mathbf{c}}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger + \hat{\mathbf{c}}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger \hat{\mathbf{c}}_{\mathbf{k}, \lambda} \right). \quad (10.1.3)$$

Nun setzen wir die Ergebnisse (10.1.2) und (10.1.3) in (10.1.1) ein:

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{\text{pt}} &= \int d^3r \left(\sum_{\mathbf{k},\lambda} \frac{\varepsilon_0 \omega_{\mathbf{k}}^2 \Gamma^2}{2} \left(-e^{2i\gamma} (\hat{c}_{\mathbf{k},\lambda})^2 - e^{-2i\gamma} (\hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger)^2 + \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda} \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger + \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda} \right) \right. \\
&\quad \left. + \sum_{\mathbf{k},\lambda} \frac{\mathbf{k}^2 \Gamma^2}{2\mu_0} \left(-e^{2i\gamma} (\hat{c}_{\mathbf{k},\lambda})^2 - e^{-2i\gamma} (\hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger)^2 + \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda} \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger + \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda} \right) \right) \\
&= \int d^3r \left(\sum_{\mathbf{k},\lambda} \left(\frac{\varepsilon_0 \omega_{\mathbf{k}}^2 \Gamma^2}{2} + \frac{\mathbf{k}^2 \Gamma^2}{2\mu_0} \right) \left(-e^{2i\gamma} (\hat{c}_{\mathbf{k},\lambda})^2 - e^{-2i\gamma} (\hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger)^2 + \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda} \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda} \right) \right).
\end{aligned}$$

Betrachtung des konstanten Vorfaktors:

$$\begin{aligned}
\left(\varepsilon_0 \omega_{\mathbf{k}}^2 + \frac{\mathbf{k}^2}{\mu_0} \right) \frac{\Gamma^2}{2} &= \left(\varepsilon_0 \omega_{\mathbf{k}}^2 + \frac{\mathbf{k}^2}{\mu_0} \right) \frac{\hbar}{4\omega_{\mathbf{k}} \varepsilon_0 V} = \left(1 + \frac{\mathbf{k}^2}{\mu_0 \varepsilon_0 \omega_{\mathbf{k}}^2} \right) \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{4V} \\
&= \left(1 + \frac{\mathbf{k}^2 c^2}{\omega_{\mathbf{k}}^2} \right) \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{4V} = \left(1 + \frac{\mathbf{k}^2}{\mathbf{k}^2} \right) \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{4V} \\
&= \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{2V}.
\end{aligned}$$

Daraus folgt für den Hamiltonoperator \hat{H}_{pt} :

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{\text{pt}} &= \int d^3r \left(\sum_{\mathbf{k},\lambda} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{2V} \left(-e^{2i\gamma} (\hat{c}_{\mathbf{k},\lambda})^2 - e^{-2i\gamma} (\hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger)^2 + \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda} \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger + \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda} \right) \right) \\
&= - \sum_{\mathbf{k},\lambda} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{2V} (\hat{c}_{\mathbf{k},\lambda})^2 \int d^3r e^{2i\gamma} - \sum_{\mathbf{k},\lambda} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{2V} (\hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger)^2 \int d^3r e^{-2i\gamma} \\
&\quad + \sum_{\mathbf{k},\lambda} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{2V} (\hat{c}_{\mathbf{k},\lambda} \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger + \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}) \int d^3r \\
&= - \sum_{\mathbf{k},\lambda} \frac{\hbar c \mathbf{k}}{2V} (\hat{c}_{\mathbf{k},\lambda})^2 \underbrace{e^{-2i\omega_{\mathbf{k}} t} \int d^3r e^{2i\mathbf{k}r}}_{(2\pi)^3 \delta(\mathbf{k})} - \sum_{\mathbf{k},\lambda} \frac{\hbar c \mathbf{k}}{2V} (\hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger)^2 \underbrace{e^{2i\omega_{\mathbf{k}} t} \int d^3r e^{-2i\mathbf{k}r}}_{(2\pi)^3 \delta(\mathbf{k})}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{2} (\hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda}^{\dagger} + \hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda}) \\
& = - \underbrace{\sum_{\mathbf{k}, \lambda} \mathbf{k} \delta(\mathbf{k})}_{=0} \frac{\hbar c}{2V} (2\pi)^3 \left[(\hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda})^2 e^{-2i\omega_{\mathbf{k}} t} + (\hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda}^{\dagger})^2 e^{2i\omega_{\mathbf{k}} t} \right] \\
& + \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{2} (\hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda}^{\dagger} + \hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda} + \hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda} - \hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda}) \\
& = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{2} (2\hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda} + 1) \\
& = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \left(\hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}, \lambda} + \frac{1}{2} \right).
\end{aligned}$$

10.2. Skalarprodukt von Dipolmoment und Polarisationsvektor

$$\begin{aligned}
\sum_{\lambda=1}^2 |\mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \mathbf{d}|^2 & = \sum_{i,j} \sum_{\lambda=1}^2 e_{\mathbf{k}, \lambda}^i d_i (e_{\mathbf{k}, \lambda}^j d_j)^* = \sum_{i,j} \sum_{\lambda=1}^2 \underbrace{e_{\mathbf{k}, \lambda}^i e_{\mathbf{k}, \lambda}^j}_{=\delta_{ij} - \frac{k_i k_j}{k^2}} d_i d_j^* \\
& = \sum_i^3 d_i d_i^* - \sum_{i,j} \frac{k_i d_i k_j d_j^*}{k^2} = |\mathbf{d}|^2 - \frac{|\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}|^2}{k^2} = |\mathbf{d}|^2 - \frac{|\mathbf{k}|^2 |\mathbf{d}|^2 \cos^2 \theta}{k^2} \\
& = |\mathbf{d}|^2 (1 - \cos^2 \theta).
\end{aligned}$$

11. Bibliographie

- [1] BMU: Erneuerbare Energien in Zahlen
<http://www.erneuerbare-energien.de/inhalt/2720/>
- [2] Rolf Hug: *Mitsubishi Electric entwickelt anwendungsreife Silizium-Solarzelle mit 18,6 % Wirkungsgrad*, Der Solarserver. 25. März 2008
- [3] M. A. Green, K. Emery, D. L. King, Y. Hishikawa, W. Warta: *Solar Cell Efficiency Tables (Version 2)*, Prog. Photovolt: Res. Appl. 14, 2006, S. 455–461
- [4] *Solarmer Energy, Inc. Breaks Psychological Barrier with 8.13% OPV Efficiency*, Pressemitteilung der Firma Solarmer Energy vom 27. Juli 2010 auf Forbes Businesswire
- [5] *Very High Efficiency Solar Cell Modules*, Prog. Photovolt: Res. Appl. 2009; **17**:75–83
- [6] F. Schwabl, *Quantenmechanik für Fortgeschrittene*, Springer (1997)
- [7] M.O. Scully, Phys. Rev. Lett. **104**, 207701 (2010)
- [8] W. Shockley und H.J. Queisser, Jo. Appl. Phys. **32**, 510 (1961)
- [9] Landolt-Bornstein Group III: *Condensed Matter*, Springer (2002)
- [10] T. Fliessbach, *Elektrodynamik*, BI Mannheim, S. 30 (1994)
- [11] H. Haken und W. Wolf, *Quantenfeldtheorie des Festkörpers*, Teubner (1973)
- [12] M.O. Scully, *Quantum Optics*, Cambridge Uni. Press (1997)
- [13] Frank Milde, *Quantum dynamics in graphene and semiconductor quantum dots*, Dissertation, Berlin (2010)