

Atomare und elektronische Struktur von Akzeptorkomplexen und Oberflächen des Zinkoxids

vorgelegt von
Diplom-Physiker
Marc A. Gluba
aus Potsdam

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

Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuß:

Vorsitzender: Prof. Dr. Michael Lehmann
Gutachter: Prof. Dr. Norbert H. Nickel
Gutachter: Prof. Dr. Michael Kneissl
Gutachter: Prof. Dr. Sergei Baranovski

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 6. Juli 2010

Berlin 2010
D 83

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Methoden	9
2.1	Elektronenspinresonanz	9
2.2	Dichtefunktionaltheorie	11
2.2.1	Grundlagen	11
2.2.2	Korrelations-Korrektur GGA + U	12
2.2.3	Oberflächenenergien	14
2.2.4	Chemische Potentiale	16
2.2.5	Technische Parameter	20
3	Elektronenspinresonanz in ZnO-Volumenkristallen	21
3.1	Wasserstoff-Donator	21
3.2	Wasserstoffaktivierte Mangan-Resonanz	28
4	Diskussion	35
4.1	Mangan-Paradoxon	36
4.1.1	Umladungsniveaus substitutioneller 3d-Übergangsmetalle	37
4.1.2	Mangan-Akzeptor-Komplexe	48
4.2	Phasendiagramme der Oberflächenrekonstruktionen	52
4.2.1	Relaxation der idealen {0001}-Oberflächen	57
4.2.2	Stabilität der rekonstruierten Oberfläche	60
4.3	Stickstoff-induzierte Defekte	81
4.3.1	Atomarer substitutioneller Stickstoff	81
4.3.2	Molekularer Stickstoff	83
5	Zusammenfassung	97

1 Einleitung

Zinkoxid (ZnO) ist ein binärer Verbindungshalbleiter aus Elementen der Gruppen II^b und VI. Seine Bandlücke ist direkt und beträgt 3.4 eV bei 6 K [1]. Daher und aufgrund seiner außergewöhnlich hohen Exzitonenbindungsenergie von etwa 60 meV [1] ist ZnO besonders interessant für optoelektronische Anwendungen im nahen Ultraviolett und blauen Spektralbereich.

Aufgrund der großen Bandlücke ist ZnO transparent für sichtbares Licht. Es lässt sich darüber hinaus sehr effektiv *n*-dotieren und mit einer Vielzahl von Metallen ohmsch kontaktieren. In dieser Kombination findet es Anwendung als transparenter Frontkontakt für Solarzellen [2, 3] und in der Herstellung von Dünnschicht-Transistoren in der Display-technologie [4].

Weitere potentielle Anwendungen liegen im Bereich der Spintronik. Nach theoretischen Berechnungen von Dietl et al. [5] ist eine ferromagnetische Ordnung in verdünnt übergangsmetall-dotiertem ZnO bis zu Raumtemperatur stabil. Diese Vorhersage hat eine Vielzahl von Untersuchungen an ZnO in Verbindung mit Übergangsmetallen hervorgerufen [6–8].

Eine grundlegende Voraussetzung zur Entwicklung ZnO-basierter bipolarer Halbleiterbauelemente ist die kontrollierte Dotierbarkeit des Materials. Hier liegt das Hauptproblem und zugleich ein Hauptschwerpunkt der ZnO-Forschung. ZnO zeigt eine starke Dotierasymmetrie zugunsten der *n*-Leitung [9]. Eine reproduzierbare und langzeitstabile *p*-Dotierung konnte bisher noch nicht erzielt werden. Die Gründe für diese Dotierasymmetrie sind vielfältig.

Die natürliche *n*-Dotierung des ZnO wurde lange Zeit überwiegend intrinsischen Defekten zugeschrieben. Erste Messungen zum halbleitenden Charakter von ZnO datieren in den Anfang des 20. Jahrhunderts. Somerville stellte 1912 in einer Studie zur Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit gesinterten Zinkoxids Variationen der Leitfähigkeit über sechs Größenordnungen fest [10]. Erste systematische Studien zum mikroskopischen Hintergrund dieser enormen Leitfähigkeitsänderungen folgten von Fritsch [11] (1935) und Mollwo et al. [12] (1948). Die Autoren fanden für unterschiedliche ZnO-Proben stets zwei Temperaturbereiche charakteristischer Leitfähigkeitsvariation. Einen Hochtemperaturbereich, in dem die Leitfähigkeit sowohl mit der Temperatur, als auch mit dem Sauerstoffpartialdruck der Umgebung variiert und einen Niedertemperaturbereich, in dem die Leitfähigkeit nur noch von der Temperatur, jedoch stark von der Vorgeschichte des Kristalls abhängt. In einer Zusammenfassung der Arbeiten gibt Stöckmann [13] ein Modell

an, welches diese Temperaturbereiche mit der Bildung und dem Einfrieren interstitieller Zinkatome korreliert.

Mit dem Aufkommen belastbarer theoretischer Vorhersagemethoden in Form von *ab initio* Berechnungen wurde diese Zuordnung aufgrund hoher Bildungsenergien des interstitiellen Zinkatoms relativiert [14]. Infolge dessen wurde die natürliche *n*-Dotierung des ZnO vermehrt extrinsischen Dotanden zugeordnet. Die energetische Lage der ZnO Valenz- und Leitungsbänder auf einer absoluten Skala ist sehr tief [15]. Entsprechend bilden viele Fremdatome bei Dotierung besetzte Zustände in der Nähe des Leitungsbandes und zeigen damit Donatorcharakter. Einen Einschnitt in der ZnO-Forschung markiert die theoretische Vorhersage von Van de Walle, daß insbesondere Wasserstoff einen flachen Donatorzustand in ZnO bildet [16]. Diese Studie hat einen regelrechten Aufschwung der Forschungsaktivitäten zur *p*-Dotierung angestoßen. Zwar ist bereits seit den 1950er Jahren durch Untersuchungen von Mollwo [17] und Thomas et al. [18] bekannt, daß Wasserstoff die Leitfähigkeit des ZnO-Kristalls um Größenordnungen erhöht. Die mikroskopische Struktur des zugrunde liegenden Donators in Form von $\text{O}-\text{H}^+$ -Zentren konnte jedoch erst durch die Arbeit von Van de Walle aufgedeckt werden. Experimentelle Untersuchungen der Infrarotabsorption von McCluskey et al. [19] bestätigen die Bildung dieser Zentren. Elektronenspinresonanz- und Hall-Effekt-Studien zeigen, daß Wasserstoff einen flachen Donatorzustand etwa 40 bis 60 meV unterhalb der Leitungsbandkante aufweist [20].

Die Kompensation potentieller Akzeptoren durch extrinsische Donatoren wie Wasserstoff ist ein Grund für die geringe Effizienz der *p*-Dotierung in ZnO. In Kapitel 4.1 der vorliegenden Arbeit wird darüber hinaus ein Mechanismus diskutiert, der die Akzeptorkompensation auch mit isoelektrischen Verunreinigungen erklärt. Anhand von Elektronenspinresonanzuntersuchungen an Volumenkristallen (Kapitel 3) zeigt sich, daß der Ladungszustand geringer Spuren von Mangan empfindlich auf die Dotierung des ZnO reagiert. Aufgrund der inhärenten *n*-Dotierung in natürlichem ZnO und der damit verbundenen energetischen Lage des Fermi-Niveaus an der Leitungsbandkante erwartet man deshalb auch das Umladungsniveau der Manganionen in der Nähe des Leitungsbandes. Die dichtefunktionaltheoretischen Berechnungen dieser Arbeit zeigen jedoch, daß das Manganumladungsniveau in der unteren Hälfte der Bandlücke anzusiedeln ist. Die experimentelle Beobachtung kann demnach nicht allein durch das Umladen isolierter Manganionen erklärt werden. Zur Lösung dieses Paradoxons wird in der vorliegenden Arbeit ein mögliches Modell basierend auf der Bildung von Mangan-Akzeptor-Komplexen vorgestellt. Die Komplexbildung führt dabei zum einen zu einem effektiven Ladungswechsel des Mn-Ions und zum anderen zur Kompensation des beteiligten Akzeptors.

Das epitaktische Wachstum von ZnO erfolgt hauptsächlich auf $\{0001\}$ -orientierten Substraten, bzw. solchen die eine *c*-Achsenvorzugsrichtung der wachsenden ZnO-Schicht bedingen. Wachstumsmethoden, die Schichten hoher kristalliner Qualität hervorbrin-

gen, erfordern hierzu das langsame lagenweise Aufwachsen atomarer Schichten. Es ist daher anzunehmen, daß das Wachstum durch die atomare Struktur der polaren ZnO-Oberflächen entscheidend beeinflußt wird. So zeigen beispielsweise *in situ* RHEED-Untersuchungen des Wachstums von ZnO-Schichten mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) die Ausbildung von (3×3) -rekonstruierten Oberflächen [21]. In Kapitel 4.2 der vorliegenden Arbeit werden stabile (2×2) - und (3×3) -Rekonstruktionen der polaren ZnO-Oberflächen untersucht. Es zeigt sich, daß über den gesamten wachstumsrelevanten Temperaturbereich Adatomrekonstruktionen mit zusätzlichen Atomen auf Zwischengitterpositionen die günstigsten Rekonstruktionen darstellen. Eine mögliche Folge dieser Zwischengitteradatomatome kann eine Tendenz zur Erzeugung intrinsischer Punktdefekte bereits während des Wachstums sein, die als eine Quelle der inhärenten *n*-Dotierung des ZnO angesehen werden.

Ein vielversprechender Kandidat der *p*-Dotierung ist substitutioneller Stickstoff. Für diesen Akzeptor wird ein flaches Niveau 400 meV über der Valenzbandkante vorhergesagt [22]. Erste Erfolge der *p*-Dotierung mit Stickstoff bestätigen dies [23]. Allerdings beträgt die Dotiereffizienz dieses Akzeptors auch bei hochentwickelten Wachstumstechniken nur 10^{-4} [24]. Dabei kann der Prozeß der Dotierung selbst zur geringen Dotiereffizienz beitragen. Die Reaktivität atomaren Stickstoffs bedingt auch im ZnO eine Tendenz zur Molekülbildung. Die vorliegende Arbeit zeigt dabei in Kapitel 4.3, daß nicht nur interstitielle Stickstoffmoleküle, sondern auch an Gittersauerstoff gebundene Defektkomplexe existieren können. Die Deformation des Gitters, die mit der Bildung von molekularen Stickstoffkomplexen einhergeht führt zur Erzeugung besetzter Störstellen in der Bandlücke. Über die Vernichtung zweier potentieller Akzeptoren durch die Molekülbildung hinaus, können diese Defektzustände ebenfalls Löcher einfangen und neutralisieren.

2 Methoden

2.1 Elektronenspinresonanz

Die Wechselwirkung des Spins $\mathbf{S}$ der Elektronen mit dem Magnetfeld $\mathbf{B} = (B_x, B_y, B_z)^T$ führt zur Zeeman-Aufspaltung des elektronischen Zustands in $(2S + 1)$ äquidistante Energieniveaus, die Eigenwerte des Hamiltonoperators [25]

$$\hat{\mathcal{H}}^{ZS} = \mu_B g \mathbf{B}^T \hat{\mathbf{S}}. \quad (2.1)$$

Hierin bezeichnet $\hat{\mathbf{S}} = (\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z)^T$ den vektoriellen Spinoperator, $\mu_B = e\hbar/2mc$ das Bohrsche Magneton und g den Elektronen- g -Faktor. Zwischen den Zeeman-Niveaus können durch Absorption und Emission elektromagnetischer Strahlung Übergänge induziert werden, wenn die Resonanzbedingung

$$h\nu = g\mu_B B \quad (2.2)$$

erfüllt ist. Die Frequenz ν geeigneter Strahlung liegt für Labormagnetfelder von der Größenordnung eines Tesla im Bereich der Mikrowellenstrahlung. Die Änderung der Mikrowellenabsorption in der Nähe der Spinresonanz ist das Meßsignal der ESR-Spektroskopie. Experimentell wird dabei zur Erfassung eines Spektrums das Magnetfeld B zu gegebener Mikrowellenfrequenz ν durchgefahren und die Mikrowellenabsorption in Resonanz detektiert.

Für freie Elektronen beträgt der g -Wert $g_e = 2.0023$. Beobachtet man die Elektronenspinresonanz jedoch in Materie, so führen sowohl die Kopplung zwischen Spin und Bahndrehimpuls in Atomen als auch die lokalen Felder im Festkörper zu Abweichungen von diesem Wert. In geordneten Kristallen sind diese Abweichungen zudem von der Orientierung des Kristalls im externen Magnetfeld abhängig. Daher ist g im Allgemeinen tensoriell. Je nach Symmetrie des entsprechenden Zentrums kann sich die Anzahl der maximal sechs freien Parameter des g -Tensors weiter reduzieren. Für Zentren mit kubischer bzw. axialer Symmetrie läßt sich der g -Tensor beispielsweise in die Form

$$\mathbf{g}_{iso} = \begin{pmatrix} g & 0 & 0 \\ 0 & g & 0 \\ 0 & 0 & g \end{pmatrix} \text{ bzw. } \mathbf{g}_{ax} = \begin{pmatrix} g_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & g_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & g_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

diagonalisieren. Für Zentren mit axialer Geometrie kann darüber hinaus das Magnetfeld über den Winkel θ zur Symmetrieachse als $\mathbf{B} = (B \cos \theta, 0, B \sin \theta)^T$ parametrisiert werden. Auf diese Weise reduziert sich der g -Tensor auf einen winkelabhängigen skalaren g -Wert [26]

$$g_{eff} = \sqrt{g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta}. \quad (2.4)$$

Die Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem Kernspin I führt zu einer zusätzlichen Hyperfeinaufspaltung in $2I + 1$ äquidistante Linien gleicher Intensität. Die entsprechenden Energieniveaus sind die Eigenwerte des Operators [25]

$$\hat{\mathcal{H}}^{HFS} = \hat{\mathbf{S}}^T \mathbf{A} \hat{\mathbf{I}}, \quad (2.5)$$

mit dem Tensor der Hyperfeinaufspaltung $\mathbf{A}$. Analog zum g -Tensor enthält auch dieser Tensor bei kubischer Symmetrie des Zentrums einen unabhängigen Parameter A_{iso} oder zeigt axiale Symmetrie mit den Parametern $A_{\parallel}$ und $A_{\perp}$.

In Systemen mit mehreren ungepaarten Elektronen beobachtet man aufgrund der Kopplung der Elektronenspins zu einem Gesamtspin $S > 1/2$, eine zusätzliche Aufspaltung der Resonanz in $2S$ Linien. Die Wechselwirkung der Elektronen untereinander und mit dem sie umgebenden Kristallfeld bewirkt hier die Aufhebung der Entartung der Energieniveaus bereits ohne externe magnetische Felder. Diese Wechselwirkung wird als Feinaufspaltung bezeichnet. Sie kann quantenmechanisch als Spin-Spin-Wechselwirkung mit dem Hamiltonoperator [25]

$$\hat{\mathcal{H}}^{FS} = \hat{\mathbf{S}}^T \mathbf{D} \hat{\mathbf{S}} \quad (2.6)$$

beschrieben werden. Der Tensor der Nullfeldaufspaltung $\mathbf{D}$ ist dabei symmetrisch und spurfrei, und kann in die Form

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{3}D + E & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3}D - E & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3}D \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

transformiert werden. Ausführen der Matrixmultiplikation in 2.6 zeigt den axialen Charakter des Parameters D in seiner alleinigen Wirkung auf $\hat{\mathbf{S}}_z^2$. Die Größe E ist dementsprechend ein Maß für die Abweichung von der axialen Symmetrie.

Zur quantenmechanischen Beschreibung eines Zentrums mit Zeeman-, Fein- und Hyperfein-Wechselwirkung faßt man die Gleichungen 2.1, 2.5 und 2.6 zum Spinhamiltonoperator

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}^{ZS} + \hat{\mathcal{H}}^{FS} + \hat{\mathcal{H}}^{HFS} = \mu_B \mathbf{B}^T \mathbf{g} \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{S}}^T \mathbf{D} \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{S}}^T \mathbf{A} \hat{\mathbf{I}} \quad (2.8)$$

zusammen. Dieser bildet die Grundlage der Simulation der Winkelabhängigkeit von ESR-Spektren in Kapitel 3.2. Durch Diagonalisieren der Matrixdarstellung der Gleichung 2.8 läßt sich die Aufspaltung der elektronischen Niveaus berechnen und die freien Parameter des Spinsystems bestimmen. Hierfür wurde das Programm EasySpin von Stoll et al. [27] verwendet.

2.2 Dichtefunktionaltheorie

2.2.1 Grundlagen

Die Wechselwirkung der Elektronen und Atomkerne im Festkörper wird durch die Stationäre Schrödinger-Gleichung [28]

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_i^n -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_i^n \sum_j^N -\frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (2.9)$$

(im CGS-System $c = e^2 = m = 1$) beschrieben. Für ein System aus n Elektronen an den Orten $\mathbf{r}_i$ und N Atomkernen der Ladung Z_i an den Orten $\mathbf{R}_i$ berücksichtigt dieser neben der kinetischen Energie der Elektronen auch die Elektron-Kern-, Elektron-Elektron- und die Kern-Kern-Wechselwirkung. Die Wellenfunktion

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \quad (2.10)$$

ist dann eine Vielteilchenwellenfunktion in den $3(n+N)$ Koordinaten der Elektronen und Kerne.

In Systemen einiger hundert Atome ist selbst eine numerische Lösung dieses Problems nicht möglich. Die Dichtefunktionaltheorie bietet hierfür einen Ausweg, indem sie das Vielteilchenproblem durch die Beschreibung einzelner Elektronen im effektiven Potential der übrigen Elektronen ersetzt. Den Kern der Dichtefunktionaltheorie bildet das Hohenberg-Kohn-Theorem. Hiernach kann zur Beschreibung des Grundzustands eines Vielteilchensystems die Wellenfunktion durch eine äquivalente Variable, die Elektronendichte, ersetzt werden. Die Ersetzung der Variablen verringert die Dimensionalität des Problems von $3(n+N)$ auf die drei Koordinaten des Raumes.

Anstelle der Schrödingergleichung sind dann die Kohn-Sham-Gleichungen [29]

$$\hat{\mathcal{H}}^{KS} \Phi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{KS}[n] \right] \Phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

$$v_{KS}[n] = v_{ext} + v_{ee}[n] + v_{xc}[n] \quad (2.12)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\Phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.13)$$

zu lösen. Das effektive Kohn-Sham-Potential v_{KS} beinhaltet neben dem Potential der Atomkerne v_{ext} auch die von der Elektronendichte selbst abhängige Elektron-Elektron-Wechselwirkung [29]

$$v_{ee}[n(\mathbf{r})] = \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.14)$$

und das Austausch-Korrelations-Funktional $v_{xc}[n]$. Die Austausch-Korrelations-Wechselwirkung ergänzt das effektive Eielektronensystem um die charakteristischen Eigenschaften des Vielteilchensystems.

Zur Beschreibung des Grundzustands ist die Dichtefunktionaltheorie eine exakte Formulierung. Allein die Unkenntnis des exakten $v_{xc}[n]$ macht sie zu einer Approximation. Im allgemeinen existiert keine geschlossene Form für dieses Funktional. In der Lokalen Dichte Approximation (LDA) wird es durch die Austausch-Korrelations-Energie eines homogenen Elektronengases der gleichen Dichte $n(\mathbf{r})$ angenähert. Die Folge ist die Überschätzung der Bindungsstärke und Unterschätzung von Bindungslängen. Eine Weiterentwicklung dieser Form des Austausch-Korrelations-Funktional stellt die Generalisierte-Gradienten-Approximation (GGA) dar. Das Austausch-Korrelations-Funktional ist hier neben der Elektronendichte auch von deren räumlicher Änderung abhängig. Die DFT-Rechnungen dieser Arbeit werden im Rahmen der GGA in der Parametrisierung von Perdew, Burke und Ernzerhof [30] durchgeführt.

Eine weitere Vereinfachung des Vielteilchenproblems stellt die Verwendung von Pseudopotentialen anstelle der vollständigen Kernpotentiale dar. Das externe Potential v_{ext} wird dabei aus der Superposition der teilweise von den kernnahen Elektronen abgeschirmten Kernpotentiale gebildet. Da der Einfluß der kernnahen Elektronen auf die Bindung im Festkörper gering ist, kann die Berechnung auf diese Weise auf die Valenzelektronen der beteiligten Atome reduziert werden. Eine Weiterentwicklung dieses Prinzips teilt den Definitionsbereich der Wellenfunktionen zusätzlich in kernnahe und interatomare Bereiche auf. Die Methode der Projektor-erweiterten ebenen Wellen (*projector augmented waves* PAW) nach Blöchl [31] beschreibt dabei die kernnahen Wellenfunktionen mit Hilfe der atomaren Wellenfunktionen und die Wellenfunktionen im interatomaren Raum durch Superposition ebener Wellen. In der vorliegenden Arbeit wird dieser Ansatz unter Verwendung der entsprechenden Pseudopotentiale von Kresse et al. [32, 33] angewandt.

2.2.2 Korrelations-Korrektur GGA + U

Die Formulierung des Austausch-Korrelations-Funktional hat entscheidende Bedeutung für die Berechnung der elektronischen Eigenschaften von Halbleitern. Aufgrund des approximativen Charakters dieses Funktional tendiert die Dichtefunktionaltheorie zur übermäßigen Delokalisierung von Elektronen [34]. Infolge dessen wird zum einen die Größe der Bandlücke und zum anderen die Bindungsenergie hoch korrelierter Elektronensysteme, wie die der d -Elektronen der Übergangsmetalle, unterschätzt.

Eine empirische Lösung letzteren Problems geht auf dichtefunktionaltheoretische Untersuchungen von Anisimov et al. [35] zurück. Die darin eingeführte empirische Coulomb-Korrektur U bewirkt eine Verschiebung der elektronischen Niveaus auf der Ener-

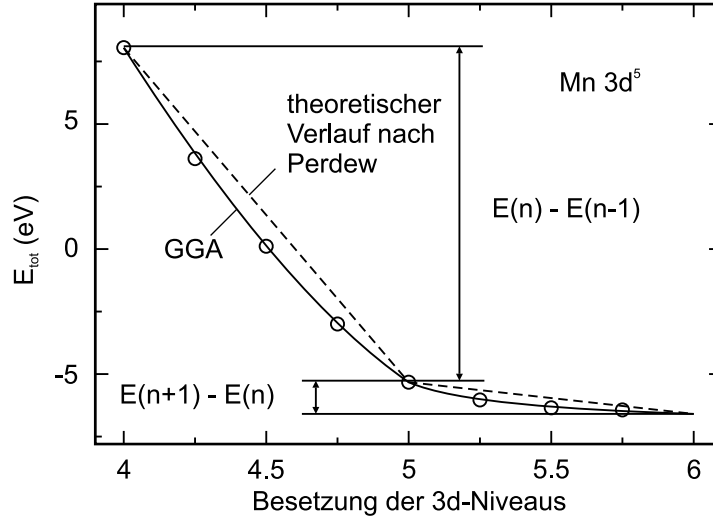


Abbildung 2.1: Abhängigkeit der atomaren Energie von der Besetzung der 3d-Niveaus am Beispiel Mn berechnet mittels GGA. Der theoretische Verlauf bei partieller Besetzung entspricht Gl. 2.16.

gieskala. Anhand der Größe von U läßt sich damit die fehlerhafte energetische Position der 3d-Elektronen der Übergangsmetalle korrigieren. In der vorliegenden Arbeit wird diese empirische Coulomb-Korrektur in der rotationsinvarianten Formulierung von Liechtenstein et al. [36] verwendet.

Der Wert von U und damit die Größe der Korrektur kann anhand einer atomaren Korrelationsenergie [37]

$$U = \frac{[E(n+1) - E(n)] - [E(n) - E(n-1)]}{\epsilon^\infty} \quad (2.15)$$

mit der statischen Dielektrizitätskonstante ϵ^∞ bestimmt werden. Darin beschreibt $E(n-1) - E(n)$ bzw. $E(n+1) - E(n)$ den Energieunterschied bei Entfernen bzw. Hinzufügen eines d -Elektrons zur $3d^n$ -Elektronenkonfiguration des Übergangsmetalls.

Abbildung 2.1 zeigt den Zusammenhang zwischen Energie und Besetzung der 3d-Niveaus am Beispiel des Manganatoms. Aus dem konvexen Verlauf der Energie-Besetzungskurve in der Abbildung wird deutlich, daß die Korrelationskorrektur U proportional zur Krümmung der Energie-Besetzungskurve ist. Über die Ausführungen in Ref. [37] hinaus, leitet sich hieraus eine zusätzliche qualitative Motivation für Gleichung 2.15 ab.

Nach Perdew et al. [38] ist die Energie eines partiell besetzten Zustands $n + \delta n$ eine Linearkombination der ganzzahligen Besetzungen

$$E(n + \delta n) = (1 - \delta n) \cdot E(n) + \delta n \cdot E(n + 1) \quad (2.16)$$

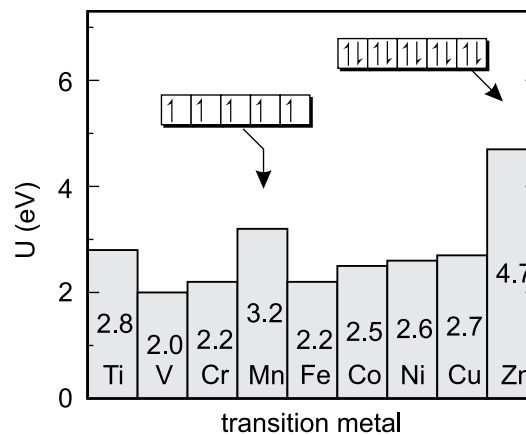


Abbildung 2.2: Berechnete Coulombkorrektur U für einige Übergangsmetalle. Angaben in eV.

(unterbrochene Linie in Abb. 2.1). Dieser Verlauf wird von der GGA-Rechnung offensichtlich nicht wiedergegeben. Fügt man nun beispielsweise einem System zweier isolierter Manganatome ein Elektron hinzu, so macht es nach Perdew keinen Unterschied ob sich das zusätzliche Elektron am einen oder am anderen Atom aufhält. Die Energie einer solchen Anordnung ist immer die Summe der Einzelenergien. Die GGA-Berechnung führt in diesem Beispiel jedoch zur Delokalisierung des Elektrons auf beide Manganatome bei einer zu geringen Energie $2 \cdot E^{GGA}(5.5) < E(5) + E(6)$.

Diese Abweichung wird durch den Parameter U korrigiert. Dieser ergibt sich aber gerade aus der Krümmung der Energie-Besetzungskurve. D.h. je stärker der berechnete Energieverlauf von der Idealform abweicht, desto größer ist die Coulombkorrektur. Die empirische Berechnung der Parameter aus Gleichung 2.15 erhält hierdurch eine zusätzliche qualitative Motivation. Durch Berechnungen der atomaren Gesamtenergie verschiedener Übergangsmetalle erhält man mit $\varepsilon^\infty = 3.8$ [37] eine systematische Reihe von Korrekturparametern (vgl. Abb. 2.2).

2.2.3 Oberflächenenergien

Ein Maß für die Stabilität einer Oberfläche ist ihre Oberflächenenergie. Sie wird im Wesentlichen durch die

- chemische Zusammensetzung,
- Orientierung,
- eventuelle Adsorbate, sowie

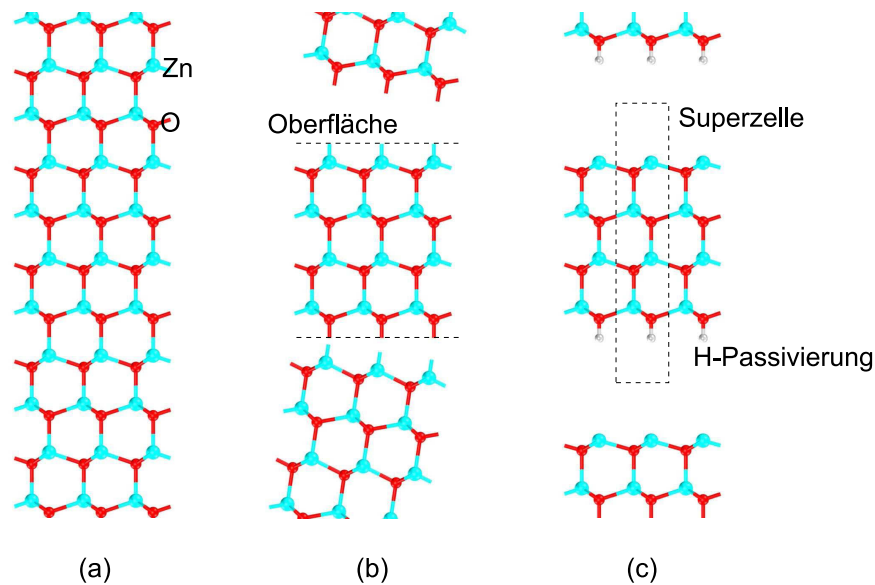


Abbildung 2.3: Superzellenansatz zur Modellierung von Oberflächen, a) ausgedehnter Kristall, b) Spalten erzeugt Oberflächen, c) 1x1-Superzelle mit passivierter Rückseite.

- Relaxation und Rekonstruktion

der Oberfläche bestimmt. Die Oberflächenenergie kann im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie berechnet werden. Der Ansatz ebener Wellen erforderte jedoch einen unendlich ausgedehnten Festkörper mit perfekter Translationssymmetrie (Abb. 2.3 a). Oberflächen brechen diese Symmetrie und können daher zunächst nicht mit ebenen Wellen modelliert werden. Eine Lösung ist der Einsatz eines Übergitters aus periodischen Schichten einzelner Oberflächen (Abb. 2.3 b). Hierbei handelt es sich um Superzellen, die in Richtung der Oberflächennormalen einen Teil des Kristallgitters, sowie eine Vakuumregion aufweisen. Parallel zur Oberfläche gibt der künstliche Kristall so die Translationssymmetrie des realen Kristallgitters wieder. Bei der Interpretation der berechneten Energien sind jedoch einige Besonderheiten zu beachten.

Eine Superzelle wird von jeweils zwei Oberflächen begrenzt. Die berechnete Gesamtenergie einer Zelle beinhaltet demnach auch die Oberflächenenergie der Rückseite. Des weiteren führen gebrochene Bindungen in der Regel zu lokalisierten Zuständen innerhalb der Bandstruktur. Daher müssen die Bindungen an der Rückseite der Superzelle mit Pseudowasserstoff passiviert werden (Abb. 2.3 c). Hierbei handelt es sich um ein wasserstoffähnliches Potential mit nicht ganzzahliger Ordnungszahl. Die Ordnungszahl des Pseudowasserstoffs richtet sich nach der Anzahl der Elektronen der zu sättigenden

Bindung. Im Zinkoxid ist jedes Zinkatom vierfach gebunden. Es muß seine zwei 4s-Valenzelektronen auf vier Bindungen verteilen, steuert also pro Bindung ein halbes Elektron bei. Um den bindenen Zustand vollständig zu besetzen muß ein entsprechendes Pseudowasserstoff eineinhalb Elektronen zur Verfügung stellen. Ein Sauerstoffatom müßte auf diese Weise mit $H^{0.5}$ passiviert werden. Ein weiteres Problem ergibt sich bei der Berücksichtigung der endlichen Dicke des Stapels. Die Gesamtenergie pro Superzelle ist über die Anzahl der enthaltenen Atome auch abhängig von der Dicke des Stapels. Die Oberflächenenergie hängt jedoch nur von der Größe der Oberfläche ab.

Für einen symmetrischen Oberflächenstapel, in dem Vorder- und Rückseite identisch sind, läßt sich die Oberflächenenergie absolut bestimmen. Sie ist gegeben durch

$$\gamma = \frac{1}{A} \left(E_{tot}(\text{slab, relaxiert, passiviert}) - E_{tot}(\text{ZnO, Volumen}) - E_H - \sum_i n_i \mu_i \right). \quad (2.17)$$

Hierin sind A die Fläche der Superzelle, $E_{tot}(\text{slab, relaxiert, passiviert})$ die Gesamtenergie der relaxierten und rückseitig passivierten Superzelle, $E_{tot}(\text{ZnO, Volumen})$ die Gesamtenergie einer ZnO-Superzelle ohne Vakuumregion, jedoch mit gleicher Anzahl von Atomen, n_i und μ_i die Anzahl und chemischen Potentiale hinzugefügter Adsorbate und E_H der Energiebeitrag der Wasserstoffpassivierung. Im Fall symmetrischer Oberflächen ist

$$E_H = \frac{1}{2} (E_{tot}(\text{slab, unrelaxiert, beidseitig passiviert}) - E_{tot}(\text{ZnO, Volumen})). \quad (2.18)$$

Im Fall unsymmetrischer Oberflächen, insbesondere der polaren (0001)- und (000 $\bar{1}$)-Oberflächen des Zinkoxids ist E_H für beide Oberflächen unterschiedlich und daher nicht zugänglich. Hier ist nur eine relative Bestimmung der Oberflächenenergie möglich. So läßt sich beispielsweise angeben, wie stark die Oberflächenenergie durch Relaxation oder aufbringen von Adsorbaten verändert wird.

2.2.4 Chemische Potentiale

Sauerstoff chemisches Potential

Das chemische Potential als Energieniveau eines Reservoirs von Atomen ist keine absolute Konstante, sondern beruht auf den experimentellen Parametern wie Partialdrücken und Temperatur des Wachstumsprozesses. Aufgrund der Vielzahl thermodynamischer Potentiale kann auch das chemische Potential über mehrere äquivalente Ansätze berechnet werden. Hier wird aus technischen Gründen die Berechnung über die Ableitung der freien Energie F nach der Teilchenzahl N

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} \quad (2.19)$$

verwendet. Aufgrund der Definition der freien Energie $F = E - TS$ als Differenz von innerer Energie und Entropie, setzt sich das chemische Potential ebenfalls aus zwei Anteilen zusammen. Der temperaturunabhängige Anteil ergibt sich aus der Ableitung der inneren Energie E für $T = 0$ K nach der Teilchenzahl N . Da die innere Energie eine extensive Größe setzt man für den Differentialquotienten $\frac{\partial E}{\partial N} \approx \frac{E_{tot}}{N}$, also die berechnete Gesamtenergie pro Superzellenatom an. Für den Fall eines isolierten Sauerstoffmoleküls mit zwei Atomen pro Superzelle erhält man demnach $\mu_O^0(T = 0 \text{ K}) = \frac{1}{2}E_{tot}(O_2)$. Durch Optimierung der Bindungslänge des O_2 -Moleküls ergibt sich aus der Rechnung

$$\mu_O^0(T = 0 \text{ K}) = -4.375 \text{ eV}$$

bei einem Gleichgewichtsabstand von $d_0 = 1.227 \text{ \AA}$. Dieser ist nur geringfügig größer als der experimentelle Bindungsabstand $d_0^{exp} = 1.208 \text{ \AA}$ [39].

Aufgrund der großen Anzahl von Freiheitsgraden sind insbesondere die chemischen Potentiale von Gasen stark temperaturabhängig. Bei endlichen Temperaturen tritt hier zusätzlich die Ableitung des zweiten Terms der freien Energie $T \frac{\partial S}{\partial N}$ in Erscheinung. Die Freiheitsgrade der Moleküle gehen darin über die Entropie $S = k \ln Q$ und die darin enthaltene ebenfalls temperaturabhängige kanonische Zustandssumme Q ein.

Zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials von Sauerstoff wird die Näherung des idealen zweiatomigen Gases verwendet. Die kanonische Zustandssumme zerfällt dann in die molekularen Zustandssummen der Translation q_{trans} , der Rotation q_{rot} und der Vibration q_{vib} . Da es sich um ein Gas N ununterscheidbarer Moleküle handelt, d.h. $Q = \frac{1}{N!} (q_{trans} q_{rot} q_{vib})^N$, erhält man aus der Ableitung

$$T \frac{\partial S}{\partial N} = kT \left(\ln \frac{q_{trans}}{N} + \ln q_{rot} + \ln q_{vib} \right). \quad (2.20)$$

Der Beitrag der Translation ist dabei im Wesentlichen durch den Druck p , der Beitrag der Rotation durch das Trägheitsmoment $\frac{m}{2}d_0^2$ und der Beitrag der Vibration durch die Frequenz ν der Streckschwingung des O_2 -Moleküls bestimmt. Letztere ergibt sich aus der Berechnung der molekularen Kraftkonstanten zu $\nu = 1551 \text{ cm}^{-1}$ und ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von $\nu^{exp} = 1580 \text{ cm}^{-1}$ [39]. Die einzelnen Beiträge der Zustandssumme für das lineare, homoatomare, zweiatomige Sauerstoffmolekül berechnen sich gemäß

$$\begin{aligned} q_{trans} &= \left(\frac{4\pi m}{h^2} kT \right)^{\frac{3}{2}} \frac{NkT}{p} \\ q_{rot} &= \frac{4\pi^2}{h^2} \cdot \frac{m}{2} d_0^2 \cdot kT \\ q_{vib} &= \frac{e^{-\frac{h\nu}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \end{aligned} \quad (2.21)$$

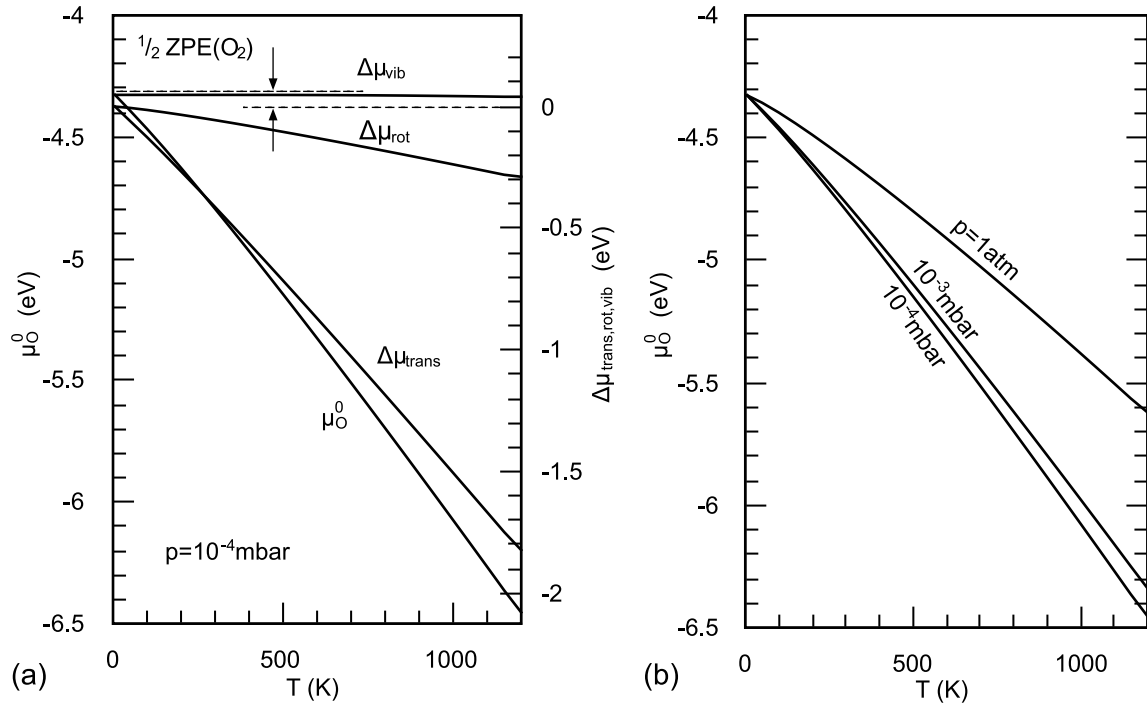


Abbildung 2.4: Abhängigkeit des Sauerstoff chemischen Potentials μ_O^0 von Temperatur und Druck.

a) Der translatorische Anteil der Zustandssumme $\Delta\mu_{trans}$ bestimmt über nahezu den gesamten Temperaturbereich den Verlauf von μ_O^0 . Der Beitrag der Vibration $\Delta\mu_{vib}$ ist verhältnismäßig gering, aufgrund der Nullpunktsenergie $ZPE(O_2) = \frac{h\nu}{2}$ jedoch positiv.

b) Der Wert des Sauerstoff chemischen Potentials wird überwiegend durch die Temperatur bestimmt. Die Druckabhängigkeit ist nur von geringer Bedeutung.

mit der Sauerstoffatommasse m . Für das chemische Potential eines einzelnen Sauerstoffatoms ergibt sich damit unter Berücksichtigung des halben Beitrags von Gl. 2.20

$$\mu_O^0 = \frac{1}{2} E_{tot}[O_2] - \frac{1}{2} kT \left(\ln \frac{kT}{p} \left(\frac{4\pi m}{h^2} kT \right)^{\frac{3}{2}} + \ln \frac{4\pi^2}{h^2} \frac{m}{2} d_0^2 kT + \ln \frac{e^{-\frac{h\nu}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \right). \quad (2.22)$$

Abbildung 2.4 a) zeigt den Vergleich der jeweiligen Beiträge der translatorischen, rotatorischen und vibronischen Zustandssumme zur Temperaturabhängigkeit des Sauerstoff chemischen Potentials. Die Änderung des vibronischen Anteils mit der Temperatur ist

vergleichsweise gering. Dafür bestimmt dieser Anteil die Nullpunktsenergie des Sauerstoffmoleküls, die als einzige Komponente das chemische Potential erhöht. Die Beiträge der Rotation und der Translation reduzieren das chemische Potential mit steigender Temperatur. Der translatorische Beitrag zur Zustandsumme bildet dabei den bestimmenden Anteil. Die Änderung des Sauerstoff chemischen Potentials für verschiedene Drücke ist in Abbildung 2.4 b) gezeigt. Die Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes führt zu einem Abflachen der Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials. Bei konstanter Temperatur steigt das chemische Potential demnach mit dem Druck an. Allerdings ist die Auswirkung einer Druckänderung aufgrund des Logarithmus in Gleichung 2.22 vergleichsweise gering. Diese Tendenz steht in Einklang mit der experimentellen Erfahrung. Zeigt sie doch, daß das Einbringen eines Sauerstoffatoms mit zunehmender Temperatur erschwert aber mit zunehmendem Druck erleichtert wird.

Zink chemisches Potential

Als Quelle der Zinkatome dient metallisches Zink. Dieses kristallisiert in der hexagonal dichtesten Kugelpackung. Durch Optimierung der Gitterparameter ergibt sich analog zur freien Energie des Sauerstoffs bei $T = 0$ K

$$\mu_{\text{Zn}}^0(T = 0 \text{ K}) = -0.747 \text{ eV}.$$

Im Fall des Festkörpers Zink fällt die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials jedoch weniger stark ins Gewicht. Aufgrund des Fehlens von translatorischen und rotatorischen Freiheitsgraden betrachten wir lediglich die Beiträge der Phononmoden des Zinkkristalls. Die freie Energie ergibt sich daher zu [40]

$$F = E_{\text{tot}}(\text{Zn}) - kT \sum_{j=1}^{3N} \ln \frac{e^{-\frac{h\nu_j}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_j}{kT}}}. \quad (2.23)$$

Hierin läuft j über die Normalschwingungen ν_j aller N Zinkatome im Kristall. Die Elementarzelle des Zinkkristalls besteht aus zwei Atomen. Je Zelle finden sich daher zunächst sechs Moden mit der gruppentheoretischen Bezeichnung $A_{2u} + B_{1g} + E_{1u} + E_{2g}$ [41]. Hiervon sind die akustischen Moden, die zweifach entartete transversale A_{2u} -Mode und die longitudinale E_{1u} -Mode, aufgrund der verschwindenden Eigenfrequenz ohne Belang. Die Frequenzen der übrigen Moden sind in Tabelle 2.1 zusammengefaßt. Wenn gleich die Entartung der transversal optischen E_{2g} -Mode in der Berechnung nicht absolut wiedergegeben wird, zeigt sich doch eine außerordentlich gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten.

Da die Normalschwingungen aller Atome identisch sind läßt sich die Summe im vibronischen Anteil der freien Energie (Gl. 2.23) zu $NkT \cdot \sum_{j=1}^3 \ln \frac{e^{-\frac{h\nu_j}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_j}{kT}}}$ vereinfachen.

Phononmode		$\nu^{\text{DFT}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu^{\text{exp}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
transversal akustisch	A_{2u}	-	-
longitudinal akustisch	E_{1u}	-	-
transversal optisch	E_{2g}	68/74	74
longitudinal optisch	B_{1g}	153	156

Tabelle 2.1: Γ -Punkt Phononmoden von elementarem Zink. Experimentelle Daten aus [42].

Durch Differentiation der freien Energie nach der Teilchenzahl ergibt sich das chemische Potential zu

$$\mu_{\text{Zn}}^0 = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \mu_{\text{Zn}}^0(T = 0 \text{ K}) + kT \sum_{j=1}^3 \ln \frac{e^{-\frac{h\nu_j}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_j}{kT}}}. \quad (2.24)$$

2.2.5 Technische Parameter

Die in dieser Arbeit vorgestellten Dichtefunktionalrechnungen wurden mit Hilfe des Vienna ab initio simulation package (VASP) [32, 33] von Kresse et al. durchgeführt. Die Relaxation der Gitterparameter des ZnO ergibt für die Gitterkonstante der Basalebene $a = 3.242 \text{ \AA}$, der c -Achse $c = 5.224 \text{ \AA}$ und für den internen Strukturparameter $u = 0.380$. Die interatomaren Kräfte wurden dabei auf Werte kleiner $10 \text{ meV/\AA}$ relaxiert. Die Berechnungen elektronischer Umladungsniveaus erfolgten an hexagonalen $(3 \times 3 \times 2)$ -Superzellen mit 72 Atomen. Für die Brillouinzoneintegrationen wurde ein Γ -zentriertes k -Punktgitter zugrunde gelegt, das 144 k -Punkten je Elementarzelle entspricht. Im Fall der Madelung-Korrektur wurden abweichend Superzellen mit bis zu 256 Atomen und bis zu 1296 k -Punkten pro Einheitszelle verwendet. Das Programm VASP in der vorliegenden Version 4.6.31 unterstützt die Verwendung der Coulombkorrektur GGA+U nur für einen Orbitaltyp je Atomspezies. Um eine *a priori* Korrektur der Bandlücke (vgl. Kapitel 4.1.1) mit zusätzlicher Coulombwechselwirkung für die 3d- und 4s-Elektronen des Zinks zu ermöglichen wurde der Quellcode entsprechend angepaßt.

Die Superzellen zur Berechnung der Oberflächenenergien enthalten je nach Oberflächenbesetzung zwischen vier und fünf ZnO-Doppellagen. Zur Nachbildung der Struktur des Volumenkristalls wurde eine Doppellage der Superzelle mit Pseudowasserstoff passiviert und bei der Relaxation der übrigen Atompositionen festgehalten. An die relaxierten Ionenlagen schließt sich eine Vakuumregion von $12.5 \text{ \AA}$ an. Die k -Punktfaltung aus der Berechnung der Umladungsniveaus wurde beibehalten. Die Berechnungen zur Molekülbildung von Stickstoff in ZnO wurden abweichend an orthorhombischen Superzellen mit 96 Atomen bei einer $(3 \times 3 \times 3)$ k -Punktfaltung durchgeführt.

3 Elektronenspinresonanz in ZnO-Volumenkristallen

Eine Vielzahl von Spektroskopiemethoden, darunter insbesondere optische wie Raman- und Infrarotspektroskopie, erfordern zur Identifizierung von Defekten Konzentrationen von etwa 10^{20}cm^{-3} . Für elektronische Anwendungen sind jedoch bereits geringe Fremdatomkonzentrationen von Interesse.

Die Elektronenspinresonanz (ESR) besitzt in der hier verwendeten Form (Bruker E580 X-Band Spektrometer) eine Auflösungsgrenze von etwa 10^{11} Spins je Gauß Linienbreite. Sie eignet sich daher besonders um geringe Spuren intrinsischer und extrinsischer paramagnetischer Defekte bis in den Bereich von etwa 10^{14}cm^{-3} nachzuweisen. Die im Folgenden vorgestellten ESR-Untersuchungen an kommerziellen ZnO-Einkristallen weisen Mangan als eine typische Verunreinigung undotierten Zinkoxids in diesem Konzentrationsbereich aus.

In etablierten Halbleitermaterialien wie Silizium werden elektrisch aktive Defekte und Verunreinigungen häufig mit Wasserstoff passiviert. Aufgrund seines amphoteren Charakters in Silizium, kompensiert Wasserstoff diese Defekte. Im ZnO ist Wasserstoff dagegen nur als Donator stabil. Dies läßt interessante Effekte in der Wechselwirkung mit Verunreinigungen des ZnO erwarten. So zeigen die nachfolgenden Untersuchungen, daß das Auftreten der Elektronenspinresonanz von Manganspuren in Konzentrationen von 10^{14}cm^{-3} mit dem Vorhandensein des Wasserstoffdonators korreliert ist.

3.1 Wasserstoff-Donator

Abbildung 3.1 zeigt das ESR-Spektrum eines unbehandelten, nominell undotierten ZnO-Einkristalls, aufgenommen bei einer Temperatur von 5 K. Das ESR-Spektrum der unbehandelten Probe wird von einer leicht asymmetrischen Linie mit einem g -Wert von $g = 1.957 \pm 0.001$ bestimmt. Wie der Vergleich mit idealen Linienformen in Abbildung 3.2 a) zeigt, ist die Linie eher gauß- als lorentzförmig. Dies ist ein Hinweis auf vereinzelte Zentren, die untereinander nicht in Wechselwirkung stehen. In den äußeren Flanken zeigen sich jedoch leichte Abweichungen von der idealen Gaußform. Die Wahl einer Voigtlinienform (vgl. Abb. 3.2 b) führt zu einer verbesserten Anpassung, gibt jedoch nicht die leichte Asymmetrie der Linie wieder. Erst unter Verwendung zweier gaußförmiger Linien mit den g -Werten $g_1 = 1.956(5)$ und $g_2 = 1.955(8)$ wird auch dieses Detail

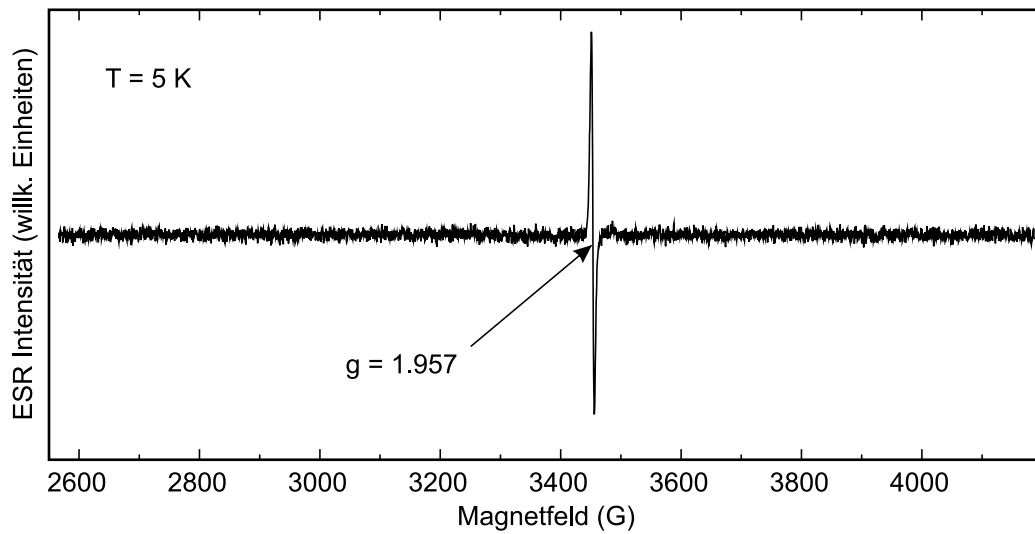


Abbildung 3.1: ESR-Spektrum eines nominell undotierten ZnO-Einkristalls. Das Spektrum der unbehandelten Probe zeigt über einen Magnetfeldbereich von 1500 G eine Linie bei $g = 1.957$.

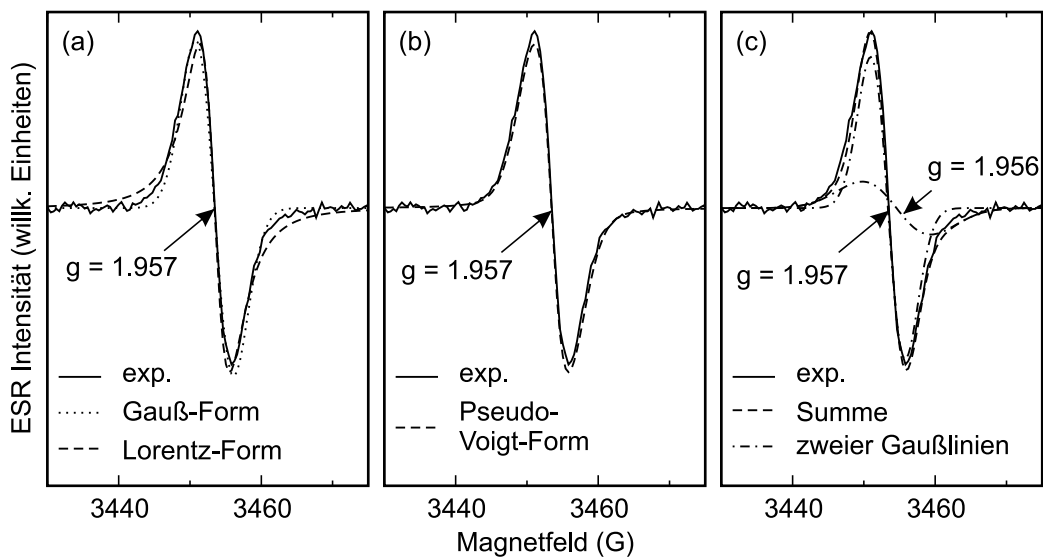


Abbildung 3.2: Anpassung der Linie bei $g = 1.957$ durch a) ideale Gauß- und Lorentzlinien, b) eine Linearkombination von Gauß- und Lorentzlinie (Pseudo-Voigt) und c) zwei unabhängige Gaußlinien. Die Anpassung der Asymmetrie ist erst mit zwei unabhängigen Gaußlinien möglich.

ESR-Zentrum/Dotand	g -Wert		Referenz
Zn _i , V _O	$g_{\parallel} = 1.956$	$g_{\perp} = 1.953$	[44]
H	$g_{\parallel} = 1.9569 \pm 0.00005$	$g_{\perp} = 1.9552 \pm 0.00005$	[20]
Cl, F	$g = 1.960 \pm 0.001$		[45]
Ga	$g_{\parallel} = 1.9576 \pm 0.0003$	$g_{\perp} = 1.9561 \pm 0.0003$	[46, 47]
In	$g_{\parallel} = 1.9574 \pm 0.0005$	$g_{\perp} = 1.9562 \pm 0.0005$	[47, 48]
Al	$g = 1.96$		[49]

Tabelle 3.1: Literaturangaben für ESR-Zentren mit g -Werten im Bereich $g = 1.957 \pm 0.003$ in ZnO.

berücksichtigt (vgl. Abb. 3.2 c).

In der Literatur findet man eine Reihe von ESR-Zentren mit ähnlichen g -Werten aus dem Bereich $g = 1.957 \pm 0.003$ (vgl. Tab. 3.1). Für eine umfangreiche Zusammenstellung empfiehlt sich Referenz [43]. Aufgrund der Vielzahl möglicher Elemente ist die Zuordnung der Linie allein über den g -Wert problematisch. Erschwerend kommt hinzu, daß keine Fein- oder Hyperfeinaufspaltung beobachtet wird, obgleich diese, durch Linienverbreiterung verdeckt, durchaus vorhanden sein können. Der Ursprung der Resonanz kann daher nicht mit Gewißheit bestimmt werden. Es könnte sich beispielsweise um intrinsische Defekte wie Zwischengitteratome und Vakanzen, aber auch um Restwasserstoff aus einer Vorbehandlung oder dem Wachstumsprozeß des kommerziellen Einkristalls handeln. Aufgrund der asymmetrischen Linienform ist darüber hinaus eine Kombination verschiedener Quellen wahrscheinlich. Diese Beobachtung steht im Einklang mit Ergebnissen von Hofmann et al., die in ESR- und Elektron-Nukleon-Doppelresonanz-Untersuchungen (ENDOR) an ZnO-Einkristallen zwei unabhängige Zentren mit vergleichbaren g -Werten, unter ihnen den Wasserstoffdonator, nachgewiesen haben [20].

Von besonderem Interesse sind die Veränderungen, welche die Resonanz bei $g = 1.957$ durch eine zusätzliche Wasserstoffbehandlung erfährt. Die Hydrogenisierung erfolgt dabei thermisch unter Wasserstoffatmosphäre. Hierzu wird eine evakuierte Quarzampulle bis zu einem Druck von 800 mbar mit Wasserstoff gefüllt und die Probe darin eine Stunde lang bei 1100 K getempert. Die Temperung führt dabei zu einer verbesserten Löslichkeit von Wasserstoff in ZnO infolge der Erhöhung von Temperatur und Gasdruck in der versiegelten Ampulle. Nach Löslichkeitsmessungen von Thomas et al. verbleibt durch die Hydrogenisierung bei raschem Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur eine Wasserstoffkonzentration von $c_H = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ im Kristall [18]. Die Eindiffusion von Wasserstoff in dieser Konzentration verändert das ESR-Spektrum der Proben sowohl in der Intensität, als auch in seiner grundlegenden Struktur.

Abb. 3.3 zeigt hierzu zunächst die Resonanz bei $g = 1.957$. Im Vergleich zur unbehandelten Probe beobachtet man durch die zusätzliche Wasserstoffbehandlung eine Inten-

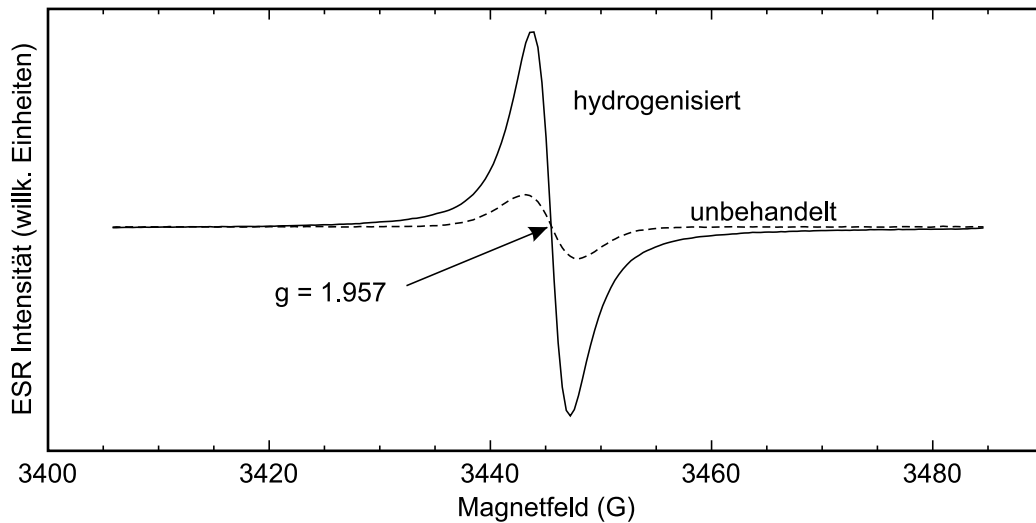
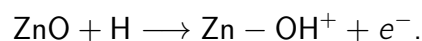


Abbildung 3.3: ESR-Spektren unbehandelter und hydrogenisierter ZnO-Einkristalle. Die Intensität des ESR-Signals bei $g = 1.957$ wird durch Wasserstoffbehandlung um den Faktor sechs vergrößert. Die Spektren wurden bei $T = 5\text{ K}$ aufgenommen.

sitätssteigerung um einen Faktor sechs. Weiterhin verändert sich die Linienform von der beobachteten Doppelgaulinienform zu einer ausgeprägten Lorentzform. Diese Veränderung deutet auf eine stärkere Wechselwirkung zwischen den Zentren, und damit auf eine Verkürzung ihres mittleren Abstands hin. Aufgrund der Zunahme der Linienintensität infolge der Hydrogenisierung, und im Einklang mit den Ergebnissen von Hofmann et al. [20], ist daher der neutrale Wasserstoffdonator die wahrscheinliche Quelle der Resonanz bei $g = 1.957$.

Für die mikroskopische Struktur des Wasserstoffdonators existieren verschiedene theoretische Modelle. Die Hydrogenisierung kann zum einen zur Ausbildung von O–H-Bindungen eines Gittersauerstoffatoms mit interstitiellem Wasserstoff führen [16]. Van de Walle et al. finden in ihren Berechnungen die energetisch günstigste Position des Wasserstoffs an einem Gittersauerstoff innerhalb der Bindung zum nächsten Zinknachbarn. Experimentell wurde allerdings eine Konfiguration aus einer O–H-Bindungen in Richtung des Zwischengitters bestätigt [19]. Der Donator entsteht jedoch in beiden Fällen durch die Bindung des Protons an den Gittersauerstoff gemäß



Als eine zweite mögliche Struktur des Wasserstoffdonators wird ein substitutionelles Wasserstoffatom auf einem Sauerstoffplatz angegeben [50]. Diese konnte jedoch bisher

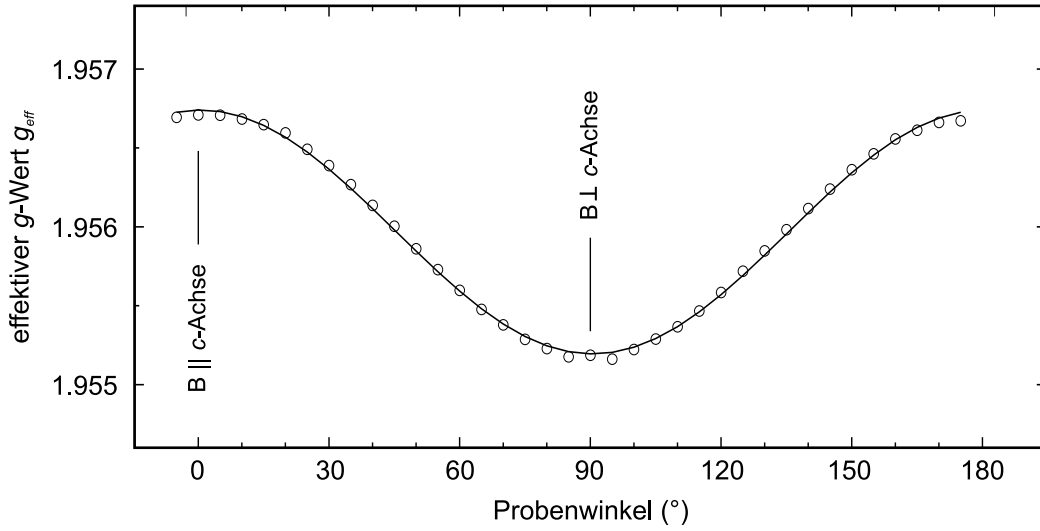


Abbildung 3.4: Winkelabhängigkeit des effektiven g -Wertes des Wasserstoffzentrums. Die Datenpunkte zeigen die experimentellen Linienpositionen in Abhängigkeit vom Winkel zwischen Magnetfeld und Kristall- c -Achse. Die eingezeichnete Anpassung nach Gl. 2.4 ergibt $g_{||} = 1.956(7)$ und $g_{\perp} = 1.955(2)$.

experimentell noch nicht bestätigt werden.

Die Wasserstoffresonanz der hydrogenisierten Probe zeigt eine deutliche g -Wertanisotropie, mit der axialen Symmetrie des Kristalls. Für Zentren dieser Symmetrie kann der g -Tensor durch den winkelabhängigen skalaren g -Wert nach Gleichung 2.4 ersetzt werden. In Abbildung 3.4 ist hierzu der effektive g -Wert der Wasserstoffresonanz in Abhängigkeit vom Winkel zwischen der c -Achse des Kristalls und dem externen Magnetfeld dargestellt. Der sinusförmige Verlauf des effektiven g -Faktors nach Gleichung 2.4 wird experimentell sehr gut wiedergegeben. Aus der Anpassung der experimentellen Daten ergibt sich für die beobachtete Resonanz eine g -Wertanisotropie von $g_{||} = 1.956(7)$ zu $g_{\perp} = 1.955(2)$. Diese Werte sind in sehr gutem Einklang mit den von Hofmann et al. ermittelten g -Werten $g_{||} = 1.9569$ und $g_{\perp} = 1.9552$ [20] des Wasserstoffdonators in ZnO.

Durch Vergleich mit einem Silizium-Spinstandard wurde eine Abschätzung der Konzentration der Wasserstoffzentren durchgeführt. Dazu wird als Maß für die absorbierte Mikrowellenleistung das Integral der ESR-Linien von Wasserstoffresonanz und Spinstandard herangezogen. Das Absorptionsvermögen eines Zentrums ist von den Übergangswahrscheinlichkeiten der beteiligten Zustände abhängig. Diese sind für verschiedene Spinsysteme berechnet und tabelliert [51–53]. Die Autoren Nagy et al. entwickelten ein

Verfahren zur Konzentrationsbestimmung in der ESR mit Hilfe der Gleichung

$$N_x = k \cdot \frac{(2S_x + 1)(2I_x + 1)}{(2S_{St} + 1)(2I_{St} + 1)} \cdot \frac{Y_{St}}{Y_x} \cdot \frac{A_x}{A_{St}} \cdot N_{St}. \quad (3.1)$$

Hierin bezeichnen S_x und S_{St} den Elektronenspin, I_x und I_{St} den Kernspin, A_x und A_{St} die integrierte Linienfläche und N_x und N_{St} die Anzahl der gesuchten (Index x) bzw. der Vergleichszentren (Index St). Der Korrekturfaktor k berücksichtigt etwaige Unterschiede in den Meßbedingungen der zu vergleichenden Spektren. Die Intensitätsfaktoren Y_x und Y_{St} beinhalten im Wesentlichen die Übergangswahrscheinlichkeiten der jeweiligen Resonanzen. Für Spin- $1/2$ -Systeme mit vernachlässigbarer Anisotropie sind die Intensitätsfaktoren durch $Y^{1/2} = 0.05355 \cdot g$ gegeben [52]. Unter Berücksichtigung des g -Wertes des Spinstandards von $g = 2.0055$ (entspricht gebrochenen Siliziumbindungen [54]) erhält man eine Konzentration von paramagnetischen Wasserstoffzentren von

$$c_H = 2 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$$

in hydrogenisierten ZnO-Einkristallen.

Um den Wasserstoffdonator eingehender zu charakterisieren wurden temperaturabhängige Halleffekt-Messungen an unbehandelten und hydrogenisierten ZnO-Einkristallen durchgeführt. Dabei ist zu beachten, daß die komplementären Meßverfahren ESR-Spektroskopie und Hall-Effekt unterschiedliche Ladungszustände des Wasserstoffdonators detektieren. Während die ESR nur paramagnetische Zentren, also den neutralen Wasserstoff H^0 , nachweisen kann, beruht der Hall-Effekt auf dem Transport von aktivierten Ladungsträgern, also dem ionisierten Wasserstoffdonator H^+ . Abb. 3.5 zeigt hierzu die ermittelte Gesamtladungsträgerdichte im Bereich von 20 K bis Raumtemperatur. Die gemessenen Halldaten lassen sich durch ein Modell [55] basierend auf der Ladungsneutralität des Halbleiters und der Näherung parabolischer Bänder mit der effektiven Elektronenmasse $m_e^* = 0.25m_0$ und der effektiven Lochmasse $m_h^* = 0.59m_0$ [56] beschreiben. Dabei finden sich in beiden Proben zwei Donatoren D_0 und D_1 mit unterschiedlicher Konzentration aber vergleichbarer Aktivierungsenergie (siehe Tabelle 3.2).

Infolge der Hydrogenisierung steigt die Konzentration des Donators D_0 auf 10^{18}cm^{-3} an. Dieser Wert steht in sehr guter Übereinstimmung mit der Wasserstoffkonzentration in hydrogenisiertem ZnO aus Löslichkeitsmessungen von Thomas et al. [18]. Die Aktivierungsenergie des Donators D_0 liegt mit 48 meV im Bereich des häufig in ZnO beobachteten flachen Donators mit Aktivierungsenergien zwischen 30 und 50 meV [57–59]. Der Ursprung dieses Donators wird noch immer diskutiert. Jedoch wurde mit Hilfe von Müonenspinrotations-Untersuchungen (μSR) durch Cox et al. nachgewiesen, daß auch Wasserstoff einen flachen Donatorzustand in diesem Bereich aufweist [60]. Daher ist davon auszugehen, daß es sich beim Donator D_0 um den flachen Wasserstoffdonator handelt.

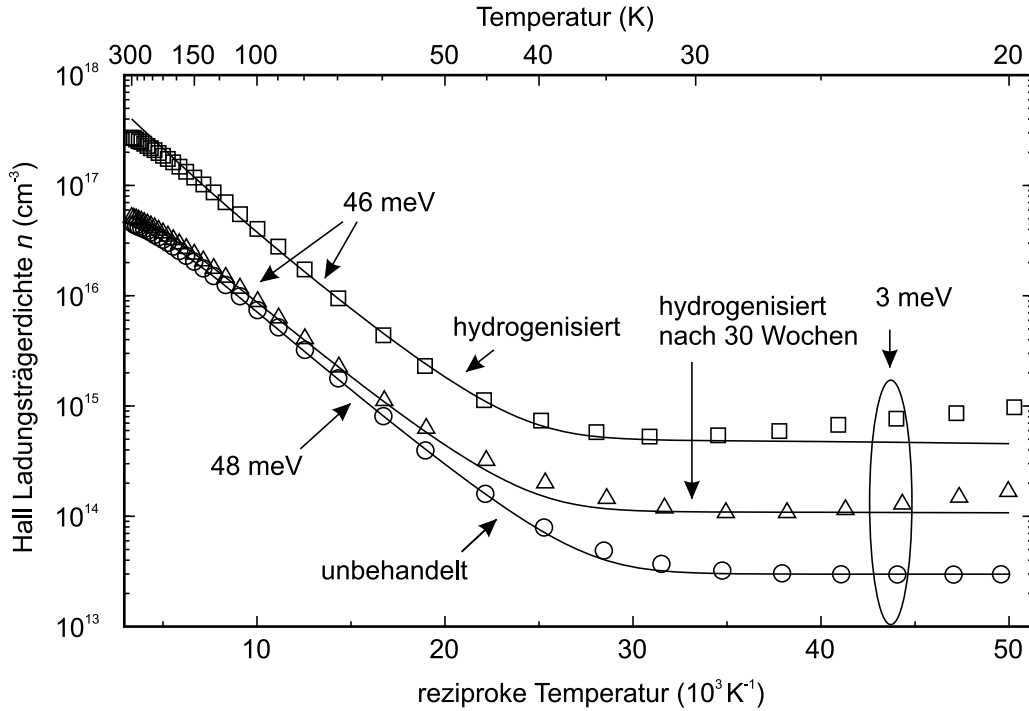


Abbildung 3.5: Temperaturabhängige Ladungsträgerdichte aus Halleffekt-Messungen an unbehandeltem und hydrogenisiertem ZnO. Die eingezeichneten Linien sind das Ergebnis einer Modellrechnung basierend auf Ladungsneutralität mit zwei Donatoren (siehe Tabelle 3.2)

Im Vergleich mit den Ergebnissen der ESR ist die ermittelte Konzentration des neutralen Wasserstoffdonators H^0 bei $T = 5$ K jedoch fast zwei Größenordnungen kleiner als die Konzentration des ionisierten H^+ bei Raumtemperatur. Trotz der geringen Temperatur von 5 K in den ESR-Messungen liegt demnach nur ein Bruchteil der vorhandenen Wasserstoffdonatoren im neutralen Ladungszustand vor. Dies wird unterstützt durch theoretische Untersuchungen der Wasserstoff-Ladungszustände in ZnO. Nach dichtefunktionaltheoretischen Berechnungen von Van de Walle ist der neutrale Ladungszustand H^0 infolge einer negativen Korrelationsenergie in ZnO instabil [61]. Es ist daher wahrscheinlich, daß beim Abkühlen der Probe ionisierte Wasserstoffdonatoren zurückbleiben.

Aufgrund der geringen Aktivierungsenergie von 3 meV handelt es sich bei D_1 vermutlich nicht um einen Donatorzustand. Die nahezu konstante bzw. ansteigende Ladungsträgerdichte bei Temperaturen unter 40 K ist eher Hinweis auf Ladungstransport in einem Defektband [58, 62–64]. Dieses kann sowohl aus überlappenden Niveaus von Volumendefekten, als auch aus einem oberflächenleitfähigen Kanal bestehen (vgl. Kap. 4.2.1).

Probe	Konzentration (cm^{-3})		E_A (eV)	
	D_0	D_1	D_0	D_1
unbehandelt	$(5 \pm 1) \cdot 10^{16}$	$(3 \pm 1) \cdot 10^{13}$	48 ± 5	3 ± 3
hydrogenisiert	$(10 \pm 1) \cdot 10^{17}$	$(5 \pm 1) \cdot 10^{14}$	46 ± 5	3 ± 3
nach 30 Wochen	$(6 \pm 1) \cdot 10^{16}$	$(10 \pm 1) \cdot 10^{13}$	46 ± 5	3 ± 3

Tabelle 3.2: Aus Halldaten bestimmte Konzentration und Aktivierungsenergie E_A der Donatoren in unbehandelten und hydrogenisierten ZnO-Einkristallen. Die letzte Zeile zeigt die erneute Messung eines hydrogenisierten Einkristalls nach 30 Wochen. Die ermittelten Größen sind das Ergebnis einer Modellrechnung basierend auf der Ladungsneutralität des Halbleiters und der Näherung parabolischer Bänder [55].

Für eine Defektbandleitung spricht dabei, daß das Ansteigen der Ladungsträgerdichte zu tiefen Temperaturen in der hydrogenisierten Probe stärker ausgeprägt ist. Die Wasserstoffdotierung scheint jedoch nicht die unmittelbare Ursache des Defektbandes zu sein, da es bei erneuter Messung der hydrogenisierten Probe nach der Dissoziation des Wasserstoffdonators nicht vollständig zurückgebildet wird. Interessanterweise tritt sowohl in den μSR -Untersuchungen von Cox et al., als auch in den ESR-Experimenten von Hofmann et al. ein zweiter Donator mit vergleichbar geringer Aktivierungsenergie auf. Sein Ursprung konnte jedoch in beiden Arbeiten nicht zweifelsfrei geklärt werden.

3.2 Wasserstoffaktivierte Mangan-Resonanz

Betrachtet man einen größeren Magnetfeldbereich von etwa 1500 G um die Wasserstoffresonanz (siehe Abb. 3.6), so wird in den hydrogenisierten Proben eine Vielzahl zusätzlicher ESR-Linien sichtbar. Es handelt sich dabei um mindestens 30 Linien, die allein infolge der Hydrogenisierung auftreten. Die zusätzlichen Resonanzen sind mit einer Linienbreite von 0.3 G sehr schmal und gruppieren sich um einen g -Wert von $g = 2.001$. Wie in der Abb. 3.6 angedeutet, können die Linien nach Intensität und jeweiligem Abstand in fünf Gruppen zu je sechs Linien eingeteilt werden.

Aufgrund der großen Anzahl der Linien und vor allem wegen des großen Magnetfeldbereichs, über den sich das Spektrum erstreckt ist anzunehmen, daß das Zentrum um $g = 2.001$ sowohl Feinaufspaltung, als auch Hyperfeinaufspaltung zeigt. Die beobachtete Multiplizität von jeweils sechs Linien vergleichbarer Intensität deutet dabei auf eine Hyperfeinwechselwirkung mit einem Kernspin von $I = 5/2$ hin.

Eine Vielzahl von Elementen besitzt den Kernspin $I = 5/2$. Eingeschränkt wird die Auswahl jedoch durch zwei weitere Faktoren, die sich aus dem ESR-Spektrum extrahieren

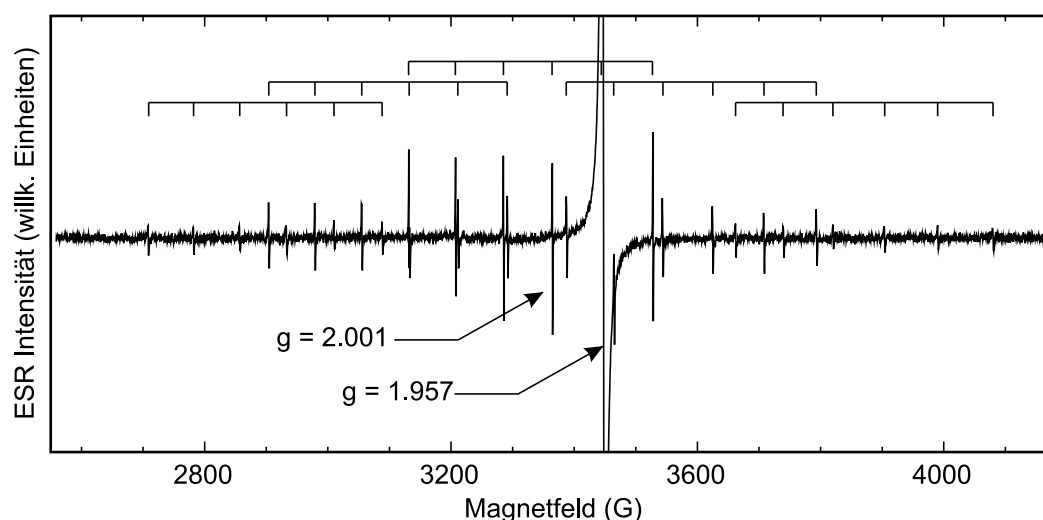


Abbildung 3.6: ESR-Spektrum eines hydrogenisierten ZnO-Einkristalls. Auf größerer Magnetfeldskala erscheint eine Reihe neuer Resonanzen. Das Spektrum wurde bei $T = 5$ K und mit der Kristall- c -Achse senkrecht zum externen Magnetfeld aufgenommen. Aufgrund der Anisotropie der Resonanzen (siehe unten) liegt $g = 2.001$ in dieser Meßgeometrie nicht genau im Zentrum der Linien.

lassen. So deuten die fünf Liniengruppen auf eine Feinaufspaltung eines Multispinsystems mit dem Gesamtspin $S = 5/2$ hin. Hinzu kommt, daß die Resonanz um $g = 2.001$ ausschließlich Hyperfeinaufspaltung mit $I = 5/2$ zeigt. Bei Elementen mit mehreren natürlich vorkommenden Isotopen entstünden zusätzliche Linien zwischen den Hyperfeinresonanzen aus der Überlagerung von Hyperfeinaufspaltungen mit unterschiedlichen Kernspins und magnetischen Kernmomenten. Dies ist jedoch hier nicht der Fall. Man kann dem ESR-Spektrum demnach entnehmen, daß die Isotopenhäufigkeit des gesuchten Elements nahe oder genau 100 % beträgt. Tabelle 3.2 zeigt alle Elemente mit Kernspin $I = 5/2$ und einer natürlichen Isotopenhäufigkeit nahe 100 %. Die angegebene Elektronenkonfiguration entspricht der des freien Atoms. Die letzte Spalte gibt den Ladungszustand des entsprechenden Ions an, das zusätzlich eine elektronische Konfiguration mit $S = 5/2$ realisiert.

Aus der Reihe potentieller Kandidaten für die beobachtete Resonanz bei $g = 2.001$ scheidet ^{27}Al aus, da es keine d -Schale aufweist, ohne die der beobachtete Elektronenspin von $S = 5/2$ nicht zu erreichen ist. ^{127}I ist auszuschließen, da es nur durch extreme Umladungen eine passende elektronische Konfiguration aufweist. Ebenso unwahrscheinlich sind ^{85}Rb und ^{141}Pr , da der Einbau von Metallen mit positiven Ladungszuständen

Element	Isotopen- häufigkeit (%)	atomare Elektronen- konfiguration	Ladungszustand für $S = 5/2$
^{27}Al	100	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$	–
^{55}Mn	100	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$	$\pm 0, +2$
^{85}Rb	72.17	$[\text{Kr}] 5s^1$	$-6, -4$
^{127}I	100	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^5$	+10
^{141}Pr	100	$[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$	–2

Tabelle 3.3: Elemente mit Kernspin $I = 5/2$ und Isotopenhäufigkeit nahe 100 %. Die Spalte *Ladungszustand* gibt an, wieviele Elektronen aufgenommen (–) bzw. abgegeben (+) werden müssen, um zusätzlich $S = 5/2$ zu erfüllen. Daten entnommen aus [65].

einhergeht. Beide Metalle zeigen jedoch nur in negativem Ladungszustand den gesuchten Gesamtspin von $S = 5/2$. Das ESR-Zentrum um $g = 2.001$ in hydrogenisiertem ZnO wird daher mit hoher Wahrscheinlichkeit durch ^{55}Mn hervorgerufen. Dabei kann aus der ESR der Ladungszustand nur auf Mn^0 oder Mn^{2+} festgelegt werden, da die elektronischen Konfigurationen $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$ und $[\text{Ar}] 3d^5 4s^0$ in der ESR gleichwertig sind. Es ist allerdings davon auszugehen, daß Mangan in ZnO isoelektrisch, d.h. im Ladungszustand $2+$ auf einem Zinkplatz eingebaut wird (vgl. Kap. 4.1.1).

Die Intensität und Position der Einzellinien der Mangan-Resonanz sind stark von der Orientierung des ZnO-Kristalls abhängig (vgl. Abb. 3.7). In der 90° -Geometrie, in der die c -Achse senkrecht zum externen Magnetfeld steht, erkennt man deutlich die fünf Gruppen der je sechs Hyperfeinlinien. Unter diesem Probenwinkel sind die Linien relativ dicht um den gemeinsamen Schwerpunkt gedrängt. Bei einem Winkel von etwa 60° überschneiden sich die Liniengruppen und laufen bis zur Parallelstellung der Achsen wieder auseinander. In der parallelen Geometrie sind jedoch nur noch drei der ursprünglich fünf Gruppen erkennbar. Die äußeren Linien sind hier von geringer Intensität, so daß diese nicht mehr nachgewiesen werden konnten. Sobald die hochsymmetrischen Probengeometrien verlassen werden treten zusätzliche Linien innerhalb der zentralen Liniengruppe auf. Dabei handelt es sich um verbotene Übergänge. Sie entstehen durch die Kopplung von Elektronen- und Kernspins. Die Auswahlregel $\Delta M_I = 0$ mit der Spinquantenzahl M_I des Kernspins wird hier außer Kraft gesetzt.

Bei einem Winkel von etwa 40° spalten die einzelnen Linien noch einmal in zwei Linien mit einem Abstand von etwa 2.5 G auf. Diese Aufspaltung ist in Abb. 3.7 zur Wahrung der Übersicht nicht gezeigt. Sie resultiert aus den zwei möglichen Gitterpositionen, die das Mangan im Wurtzitgitter des Zinkoxids einnehmen kann (vgl. Abb. 3.8). Diese sind nicht äquivalent und so tritt bei Effekten höherer Ordnung eine Überlagerung der Spektren der Manganzentren beider Gitterpositionen auf. Beobachtet wurde dieser Effekt zum

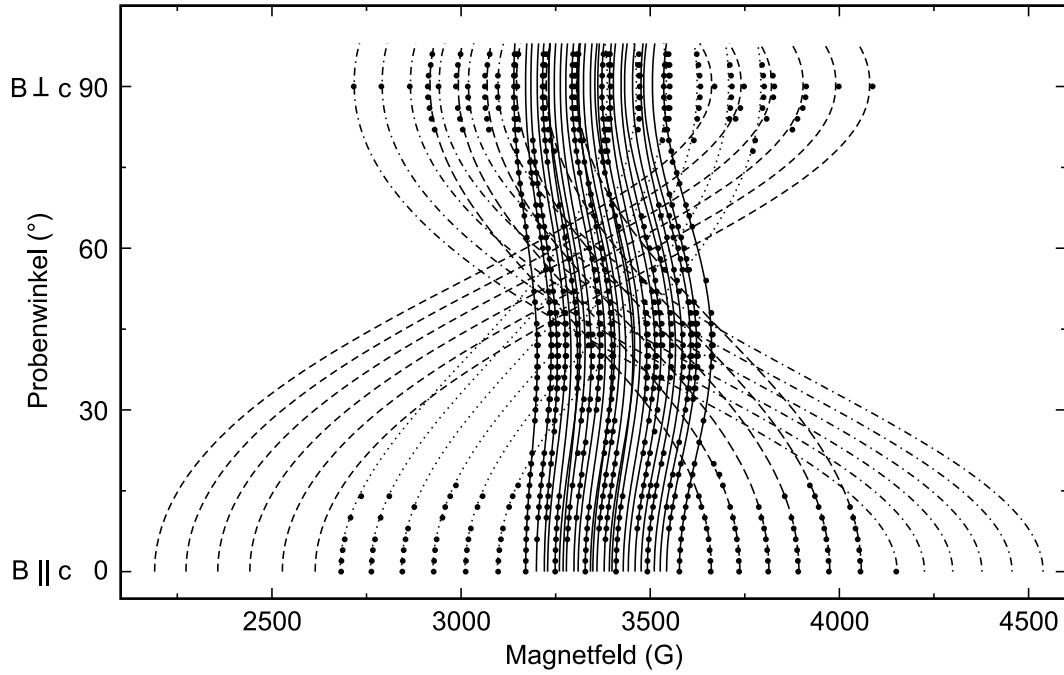


Abbildung 3.7: Winkelabhängigkeit der Linienpositionen der Resonanz um $g = 2.001$ in hydrogenisiertem ZnO. Die Datenpunkte zeigen die experimentellen Linienpositionen in Abhängigkeit vom Winkel zwischen Magnetfeld und der c -Achse des Kristalls. Die eingezeichneten Linien sind das Ergebnis einer Simulation eines Zentrums mit $S = 5/2$ und $I = 5/2$ mit Hilfe des Programms EasySpin von Stoll et al. [27]

Beispiel an Fe^{3+} in ZnO [66].

Die Linien in Abb. 3.7 sind das Ergebnis einer Simulation. Diese wurde mit dem Programm EasySpin von Stoll et al. [27] durchgeführt. Der Modell-Hamiltonoperator für ein Zentrum mit $S = 5/2$ und $I = 5/2$ nach Gleichung 2.8 beinhaltet dabei drei Wechselwirkungen: den Zeeman-Effekt, die Fein- und die Hyperfeinaufspaltung. In diesem Hamiltonoperator sind nur Terme bis zur Ordnung $\hat{\mathbf{S}}^2$ enthalten. Aus diesem Grund ist die zusätzliche Aufspaltung der Hyperfeinlinien infolge der Inäquivalenz der möglichen Gitterplätze nicht Bestandteil der Simulation. Dennoch lassen sich die experimentellen Daten durch systematisches Optimieren der fünf Parameter des Hamiltonoperators sehr gut reproduzieren (vgl. Abb. 3.7). Die ermittelten Parameter sind in Tabelle 3.4 zusammengefaßt. Die Anisotropie der Spektren kommt vorwiegend durch die Nullfeldaufspaltung, also den Einfluß des Kristallfeldes zustande. Der Einfluß der Anisotropie der Hyperfeinwechselwirkung und des g -Wertes ist dagegen vergleichsweise gering.

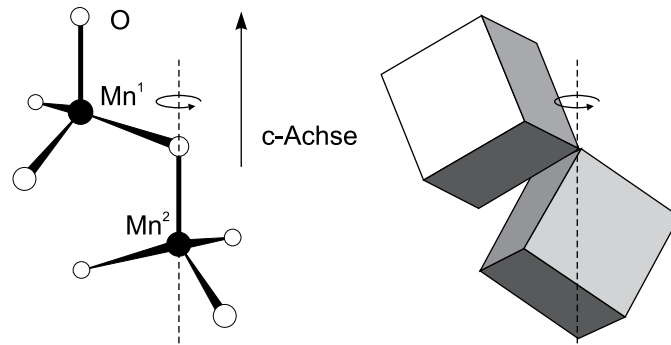


Abbildung 3.8: Mögliche Gitterplätze des Mangans im Wurtzitgitter des Zinkoxids. Die Stapelfolge beinhaltet zwei gedrehte Tetraeder, die im Kristallfeld nicht äquivalent sind. Nach [66]

Der Vergleich der Spektren mit experimentellen Daten von Hausmann et al. [67] für Mn-dotierte ZnO-Kristalle und mit Schichten von Chikoidze et al. [68] bestätigt Mangan als Quelle der Resonanzen um $g = 2.001$. Die ermittelten Parameter der Fein- und Hyperfeinaufspaltung stimmen sehr gut mit aktuellen Ergebnissen von Chikoidze et al. überein. Allein im Vergleich mit den älteren Literaturwerten von Hausmann et al. zeigen sich größere Abweichungen, die vermutlich mit Verbesserungen in der heute erzielbaren Kristallqualität zu erklären sind (vgl. Tab. 3.4).

	Simulation	Chikoidze et al. [68]	Hausmann et al. [67]
$g_{ }$	2.002 ± 0.001	2.0016	1.9984 ± 0.0002
$g_{\perp}$	2.001 ± 0.001	2.0016	1.9998 ± 0.0002
$A_{ }$ (G)	80.3 ± 0.5	81.4	79.24 ± 0.02
$A_{\perp}$ (G)	79.9 ± 0.5	81.4	78.73 ± 0.02
D (G)	243 ± 10	233	252.18 ± 0.04

Tabelle 3.4: Parameter der Simulation der winkelabhängigen Linienpositionen des Mn-Zentrums. Der Vergleich mit Literaturwerten zeigt gute Übereinstimmung. Der größte Anteil der Anisotropie entstammt der Nullfeldaufspaltung D , also dem Einfluß des Kristallfeldes.

Verglichen mit der Wasserstoffresonanz ist die Intensität der zusätzlichen Manganlinien gering. Sie beträgt nur etwa ein Hundertstel der Intensität der Wasserstofflinie. Die Konzentrationsbestimmung verläuft analog nach Gleichung 3.1. Unter Berücksichtigung des Intensitätsfaktors für Spin- $5/2$ -Zentren $Y^{5/2} = 0.9639$ [53] erhält man für das Mangan-

zentrum eine Konzentration von

$$c_{\text{Mn}} = 7 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-3}.$$

Die Intensität der Linien ist zeitlich nicht stabil. Abbildung 3.9 zeigt zusammenfassend eine Serie von ESR-Spektren eines ZnO-Einkristalls a) vor der Hydrogenisierung, b) nach der Hydrogenisierung, c) nach einer Zeit von etwa vier Wochen und d) nach erneuter Hydrogenisierung. Die Lagerung der Probe erfolgte dabei im Dunkeln und bei Raumtemperatur.

In den Teilbildern a) und b) sind die bereits beschriebenen Effekte der Wasserstoffbehandlung zu erkennen: die Intensitätssteigerung der Wasserstoffresonanz und das zusätzliche Auftreten der Manganlinien. Diese Charakteristika bilden sich jedoch stetig innerhalb einiger Wochen bei Raumtemperatur zurück. Nach etwa vier Wochen hat die Wasserstoffresonanz ihre Ausgangsintensität angenommen. Das Mangansignal ist dann vollständig verschwunden. In Abb. 3.9 d) ist eine nach dem Abklingen der Resonanzen rehydrogenisierte Probe gezeigt. Das Manganzentrum ist infolge der wiederholten Wasserstoffbehandlung erneut mit vergleichbarer Intensität zu beobachten.

Als Quelle der Manganverunreinigung kommen verschiedene Prozesse in Betracht:

- Herstellung des Ausgangsmaterials. Aufgrund ihrer chemischen Ähnlichkeit können Übergangsmetalle wie Mangan und Zink nur schwer getrennt werden. Daher kann die Manganverunreinigung bereits im Ausgangsmaterial zur Herstellung des ZnO-Kristalls enthalten sein.
- Wachstum des Kristalls. Das Wachstum der vorliegenden Proben durch Erstarren aus der Schmelze (*pressurized melt growth*) erfordert hohe Temperaturen. Dabei können manganhaltige Bestandteile der Wachstumsapparatur mit der Schmelze in Kontakt kommen.
- Hydrogenisierung. Quelle der Manganverunreinigung wäre in diesem Fall das Wasserstoffgas selbst. Dies ist jedoch unwahrscheinlich, da Wasserstoff hoher Reinheitsklasse 6N verwendet wurde. Darüber hinaus müßte die Verunreinigung und damit die Intensität der Mn-Resonanzen mit wiederholter Hydrogenisierung ansteigen. Dies wurde nicht beobachtet (vgl. Abb. 3.9 b,d).

Die Wasserstoffbehandlung kann als Quelle der Manganverunreinigung demnach ausgeschlossen werden. Das Manganzentrum ist bereits in unbehandelten ZnO-Einkristallen vorhanden und wird durch die Hydrogenisierung aktiviert. Das Auftreten und Verschwinden der Manganresonanzen ist damit offenbar an die Bildung und Dissoziation des Wasserstoffdonators gebunden.

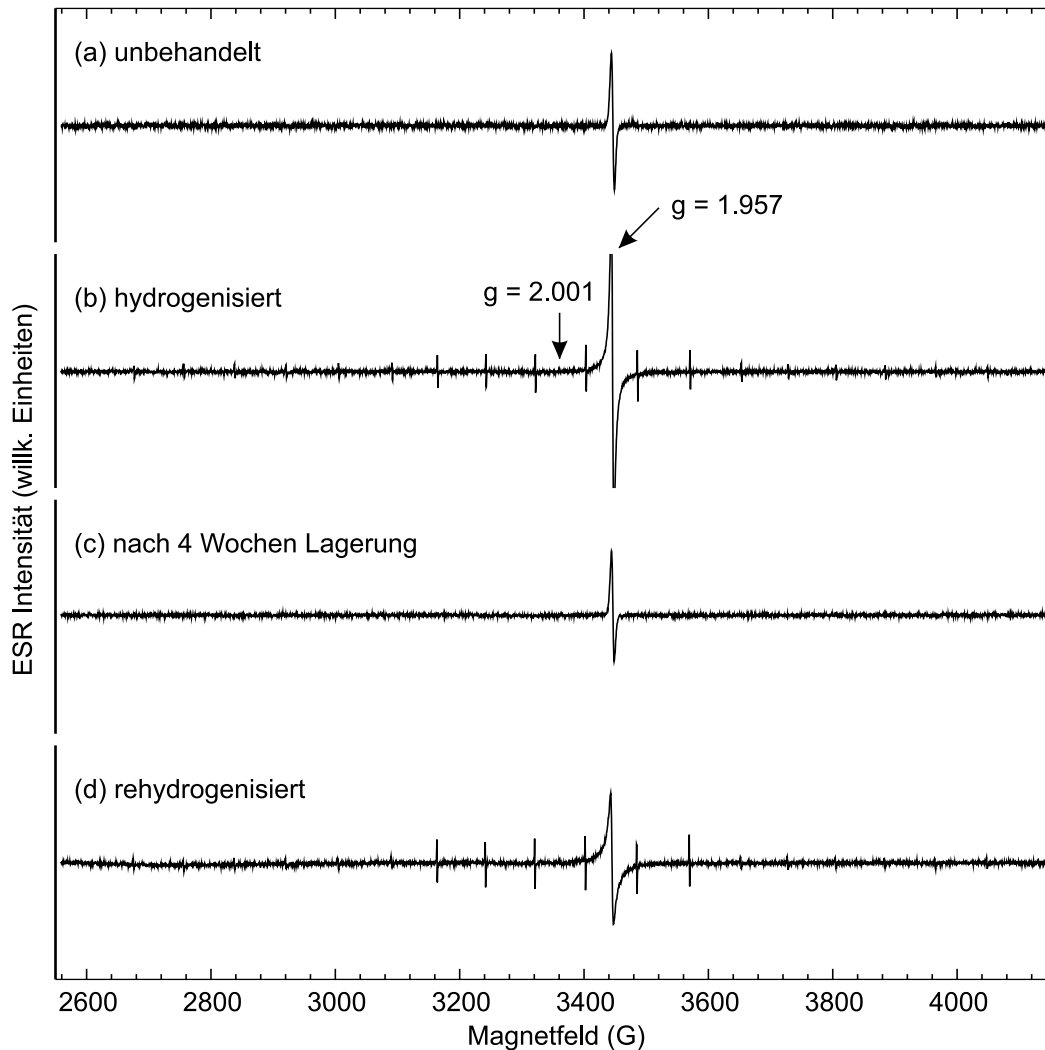


Abbildung 3.9: a) ESR-Spektrum eines unbehandelten ZnO-Einkristalls. Erkennbar ist die einzelne Resonanz bei $g = 1.957$. b) Durch die Ampullen-Hydrogenisierung wird sowohl das Wasserstoffsignal intensiviert, als auch die zusätzliche Manganresonanz sichtbar. c) Nach vier Wochen bei Raumtemperatur sind beide ESR-Signale wieder auf ihren Ausgangszustand abgeklungen. Die Manganresonanz ist vollständig verschwunden. d) Nach einer Rehydrogenisierung erscheint die Manganresonanz erneut mit vergleichbarer Intensität. Die Intensität der Wasserstoffresonanz ist etwas geringer als nach der ersten Hydrogenisierung. Die Spektren wurden bei $T = 5\text{ K}$ und mit der Kristall- c -Achse parallel zum externen Magnetfeld aufgenommen.

4 Diskussion

Aufgrund der energetisch tiefen absoluten Lage der Valenz und Leitungsbänder des Zinkoxids [15] zeigt natürliches ZnO eine Dotierasymmetrie zugunsten der Elektronenleitung. So läßt sich ZnO zwar leicht *n*-dotieren, die für Bauelemente ebenfalls notwendige *p*-Dotierung stellt jedoch eine große Herausforderung dar. Es existiert eine Reihe von Publikationen in denen über *p*-Typ ZnO berichtet wird (Ref. [69] und enthaltene Referenzen). Die bisher erzielten Ergebnisse sind jedoch zumeist nicht reproduzierbar, zeigen geringe Dotiereffizienz und oder mangelnde Langzeitstabilität.

Die Ursachen der Probleme bei der Herstellung *p*-dotierter ZnO-Schichten sind vielfältig und derzeit Gegenstand intensiver Forschung. Drei mögliche Kompensationsmechanismen, die zur geringen Dotiereffizienz potentieller Akzeptoren in ZnO beitragen, werden im Folgenden näher untersucht.

Im Kapitel 4.1 wird zunächst die Wechselwirkung extrinsischer Verunreinigungen mit der Dotierung des ZnO diskutiert. Am Beispiel der wasserstoffaktivierten Mangan-Resonanz in den Elektronenspinresonanz-Untersuchungen aus Kapitel 3 wird gezeigt, daß selbst isoelektrische Verunreinigungen von der Dotierung des ZnO beeinflußt werden. Eine mögliche Erklärung dieses Prozesses basiert auf der Umladung der Mn-Ionen in Abhängigkeit von der vorherrschenden Dotierung. Dieses Modell wird auf der Grundlage von berechneten Umladungsniveaus von isolierten Mn-Ionen und Mn-Akzeptorkomplexen diskutiert. Die Komplexbildung potentieller Stickstoffakzeptoren mit Mn-Spuren führt dabei zur Verschiebung des Akzeptorniveaus ins Leitungsband und damit zur Kompensation des beteiligten Akzeptors.

Eine weitere wahrscheinliche Ursache der geringen *p*-Dotiereffizienz liegt im Wachstum der Schichten selbst. Es ist naheliegend, daß die Struktur der Oberfläche entscheidenden Einfluß auf das Wachstum hat. Theoretische Untersuchungen der Stabilität möglicher (2×2) - und (3×3) -Rekonstruktionen der polaren ZnO-Oberflächen in Kapitel 4.2 ergeben eine Tendenz zur Anordnung von Adatomen auf Zwischengitterplätzen. Werden diese intrinsischen Defekte beim Wachstum eingebaut, können auch auf diese Weise potentielle Akzeptoren kompensiert werden.

Die Diskussion schließt mit der Untersuchung von Defekten, die infolge der *p*-Dotierung entstehen können. Hierzu werden in Kapitel 4.3 die atomare Struktur, sowie die elektronischen und vibronischen Eigenschaften von molekularem Stickstoff in ZnO diskutiert. Die Molekülbildung ist dabei von besonderem Interesse, da sie zum einen zwei Stickstoffatome als potentielle Akzeptoren vernichtet und zum anderen zusätzliche elek-

Element	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Koordination	-	okt.	okt.	okt.	tetr.	tetr.	tetr.	tetr.	tetr.	tetr.
Ionenradius in Å	-	1.00	0.93	0.94	0.80	0.77	0.72	0.69	0.71	0.74

Tabelle 4.1: Ionenradii der Elemente der Eisengruppe im divalenten Ladungszustand und angegebener oktaedrischer oder tetraedrischer Koordination. Die Daten sind Ref. [71] entnommen.

trisch aktive strukturelle Defekte entstehen.

4.1 Mangan-Paradoxon¹

Die Experimente aus Kapitel 3 zeigen markante Änderungen in der Struktur der ESR-Spektren nominell undotierter ZnO-Einkristalle infolge einer Ampullenpassivierung. Neben der Intensivierung der Wasserstoffresonanz führt die Wasserstoffbehandlung zur Aktivierung eines Manganzentrums mit einem g -Wert von $g = 2.001$. Mangan ist ein typischer Vertreter der Übergangsmetalle und gehört zu einer Gruppe von Verunreinigungen, die beim Wachstum von ZnO nur schwer zu vermeiden sind.

Die Metalle der Eisengruppe, zu denen auch Zink gehört, sind aufgrund ihrer gemeinsamen Valenzkonfiguration $4s^2$ chemisch und strukturell sehr ähnlich. Die Ionenradii wichtiger Vertreter wie Mangan, Eisen oder Cobalt sind vergleichbar mit denen des Zinkatoms (vgl. Tabelle 4.1). Der substitutionelle Einbau dieser Elemente auf Zn-Gitterplätzen bedingt daher nur geringe Verspannungen des Kristallgitters. Aus diesem Grund und wegen der chemischen Ähnlichkeit der Übergangsmetalle enthält natürliches ZnO geringe Spuren dieser Elemente. So auch im Fall der in Kapitel 3 untersuchten nominell undotierten Einkristalle.

Da alle Übergangsmetalle zwei $4s$ -Elektronen besitzen, verhalten sich diese zunächst isoelektrisch bei der Substitution eines Zinkgitteratoms. Es ist allerdings bekannt, daß Übergangsmetalle im ZnO nicht ausschließlich im Ladungszustand $2+$, sondern je nach Lage des (Quasi-)Fermi-niveaus in verschiedenen Ladungszuständen vorliegen können. So wurde beispielsweise die lichtinduzierte Umwandlung von Ni^{2+} in Ni^{3+} mit Hilfe von ESR- und Photolumineszenzmessungen nachgewiesen [72, 73]. Dieses Verhalten wurde auch an einer Reihe weiterer Übergangsmetalle der Eisengruppe beobachtet ($V^{2+/3+}$ [74], $Fe^{2+/3+}$ [75]). Dabei vollzieht sich die Änderung des Ladungszustandes jeweils in der Aufnahme bzw. Abgabe von $3d$ -Elektronen.

Die Anzahl und Verteilung der $3d$ -Elektronen auf die d -Orbitale des Übergangsmetalls entscheidet dabei über die Struktur und Beobachtbarkeit der Elektronenspinresonanz.

¹Teile der Ausführungen sind in Ref. [70] veröffentlicht.

Daher und aufgrund des Donatorcharakter des Wasserstoffs, liegt es nahe die in Kapitel 3 beobachtete wasserstoffaktivierte Mn-Resonanz mit einem elektronischen Umladungsprozeß zu erklären.

Die Elektronenkonfiguration des Manganzentrums in hydrogenisiertem ZnO ist durch die beobachteten Spektren auf $3d^5$ festgelegt. Aufgrund des Donatorcharakters des Wasserstoffs, führt die Hydrogenisierung zur Verschiebung der Fermienergie in Richtung des Leitungsbandes. Ungeachtet der genauen Lage des Manganumladungsniveaus muß die Aktivierung der Elektronenspinresonanz daher mit der Aufnahme von $3d$ -Elektronen verbunden sein. Die ESR-inaktive Form des Mangans im unbehandelten ZnO besitzt demnach eine Oxidationszahl von $+3$ oder höher.

Wie im folgenden gezeigt wird, liegt das Umladungsniveau von Mangan sehr tief in der Bandlücke. Aufgrund der inhärenten n -Leitung ist die Fermi-Energie in unbehandeltem ZnO jedoch nahe der Leitungsbandkante zu erwarten. Es ist demnach nahezu ausgeschlossen, Mangan in ZnO allein über die Variation der Hintergrunddotierung umzuladen.

4.1.1 Umladungsniveaus substitutioneller $3d$ -Übergangsmetalle

Dieses Dilemma wird anhand der Lage des $Mn^{2+/3+}$ -Umladungsniveaus offensichtlich. So zeigt sich im Folgenden, daß substitutionelles Mn in natürlichem ZnO ausschließlich im Ladungszustand Mn^{2+} vorliegt.

Bandstruktur

Abbildung 4.1 a) zeigt die Bandstruktur eines undotierten ZnO-Einkristalls. Die Rechnung wurde in der Generalisierten GGA mit zusätzlicher Coulomb-Korrektur für die $3d$ -Elektronen des Zinks durchgeführt (vgl. Kapitel 2.2.2). Die berechnete Bandlücke von $E_G^{GGA+U} = 1.37$ eV verfehlt den experimentellen Wert um etwa 60 %. Die Größenordnung dieser Abweichung ist typisch für Bandstrukturechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie. Da sich diese Abweichung auch auf die Defektniveaus im ZnO auswirkt, sind umfangreiche Korrekturen notwendig. Die Fermi-Energie des perfekten ZnO-Kristalls liegt etwas unterhalb der Bandlückenmitte bei $E_V + 0.3$ eV. In natürlichem ZnO ist die Lage der Fermi-Energie aufgrund der starken n -Typ-Leitung durch ein Übermaß an Donatoren bestimmt. Bei geringen Temperaturen und ausgefrorenen Ladungsträger ist sie aufgrund der Vielzahl flacher Donatoren in ZnO nur wenige 100 meV unterhalb der Leitungsbandkante zu erwarten.

Abbildung 4.1 b) zeigt die Bandstruktur von mangandotiertem ZnO. Die Dotierung erfolgt dabei durch Austausch eines Zn-Atoms einer 72-atomigen Superzelle durch ein

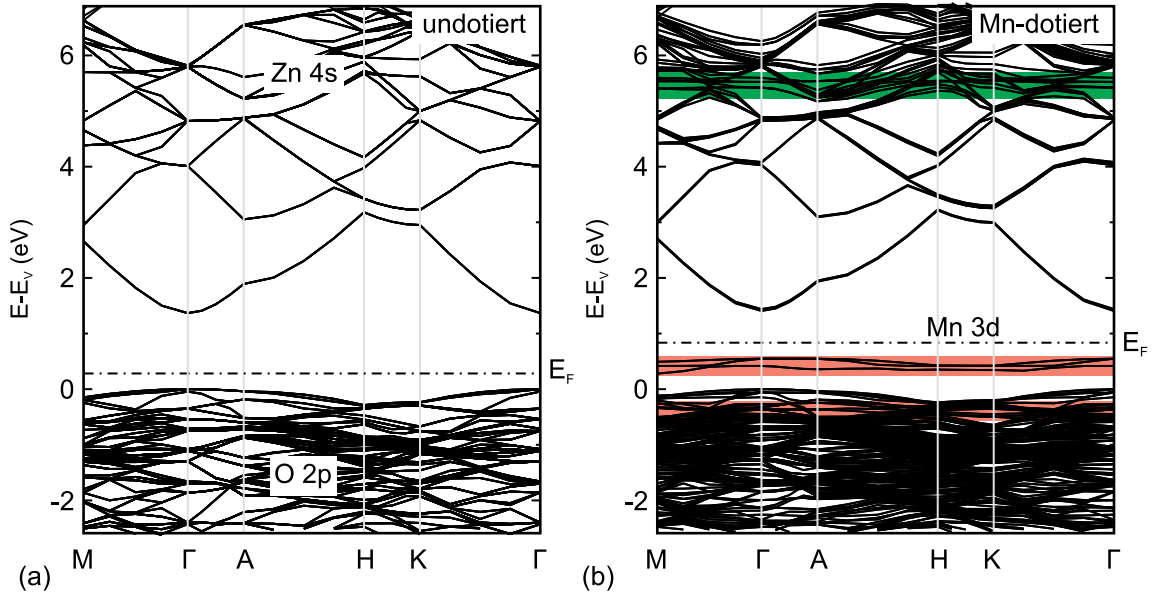


Abbildung 4.1: Vergleich der Bandstrukturen von a) undotiertem und b) mangandotiertem ZnO. Die Lage der Fermi-Energie ist durch eine strichpunktuierte Linie gekennzeichnet. Zusätzliche Bänder im mangandotierten ZnO sind farbig hinterlegt.

Mn-Atom. Die Dotierkonzentration liegt damit bei etwa 1.4 at-%, deutlich über der experimentell bestimmten Konzentration der Manganspuren in undotierten ZnO-Kristallen.

Wie bereits anhand der vergleichbaren Ionenradii von Mn und Zn vermutet, führt der Einbau von Mn nur zu geringen Verzerrungen des Gitters. Der Vergleich der gestörten und der idealen Bandstruktur zeigt daher nur geringe Abweichungen. In der gestörten Bandstruktur sind zunächst nur drei zusätzliche flache Bänder bei $E_V + 0.5$ eV zu erkennen. Die geringe Dispersion der Bänder zeigt, daß die Wechselwirkung des Mangananzentrums sowohl mit den Kristallbändern, als auch mit den Manganatomen benachbarter Superzellen vernachlässigbar ist. Die Fermienergie wird durch den Einbau von Mangan um 600 meV zum Leitungsband verschoben und befindet sich damit oberhalb der zusätzlichen Zustände in der Bandlücke.

Eine genauere Betrachtung der spinpolarisierten Zustandsdichte der Defektsuperzelle zeigt darüber hinaus, das die zusätzlichen Bänder deutlichen *d*-Charakter besitzen und an den Manganionen lokalisiert sind (siehe Abb. 4.2). Zwei der besetzten *Spin-up*-Niveaus der $3d^5$ -Konfiguration überlappen mit dem Valenzband. Die *Spin-down*-Niveaus liegen ausschließlich im Leitungsband. Die *d*-Niveaus des Mn-Ions spalten demnach in zwei Gruppen entgegengesetzten Spins auf, von denen die eine vollständig besetzt

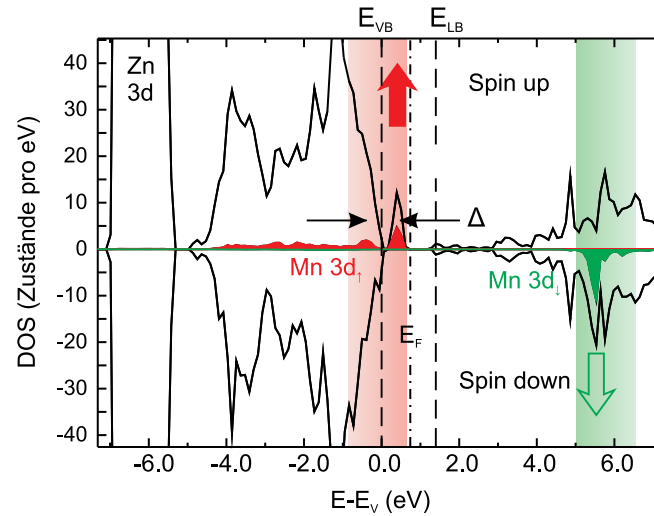


Abbildung 4.2: Gesamt- und Mn-3d-projizierte Zustandsdichten (DOS) von Mn-dotiertem ZnO. Direkt über dem Valenzband liegen die drei besetzten 3d-Niveaus (vgl. Abb. 4.1). Zwei tieferliegende besetzte 3d-Zustände überlappen mit dem Valenzband. Im Leitungsband liegen die unbesetzten Mn-3d-Niveaus mit entgegengesetztem Spin.

und die andere leer ist (*high spin* Konfiguration). Die besetzten Niveaus weisen darüber hinaus eine Unterstruktur auf, in der drei der *d*-Niveaus von den übrigen abgespalten werden. Der Grund hierfür ist die Wechselwirkung mit den Sauerstoffliganden in der tetraedrischen Koordination des ZnO-Kristalls.

Die *d*-Niveaus können je nach Drehimpulsquantenzahl in verschiedene Orbitale eingeteilt werden. Im freien Atom sind diese Orbitale energetisch entartet. Beim Einbau des Mn-Ions in das ZnO-Gitter konzentriert sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} -Orbitale mehr in Richtung der Sauerstoffliganden, die der $d_{x^2-y^2}$ - und d_{z^2} -Orbitale überwiegend in Richtung des Zwischengitters. Abbildung 4.3 a) zeigt schematisch die Orbitale in der tetraedrischen Koordination des ZnO-Gitters. Aufgrund der unterschiedlich starken Wechselwirkung mit den Sauerstoffnachbarn wird die Entartung der 3d-Orbitale teilweise aufgehoben. Dies führt zu der beobachteten Aufspaltung der 3d-Niveaus in das dreifach entartete t_{2g} -Niveau und das zweifach entartete e_g -Niveau (vgl. Abb. 4.3 b). Im vorliegenden Fall befinden sich die e_g -Niveaus im Valenzband. Die Aufspaltung der Suborbitale kann daher nur abgeschätzt werden und beträgt etwa $\Delta = 0.7$ eV.

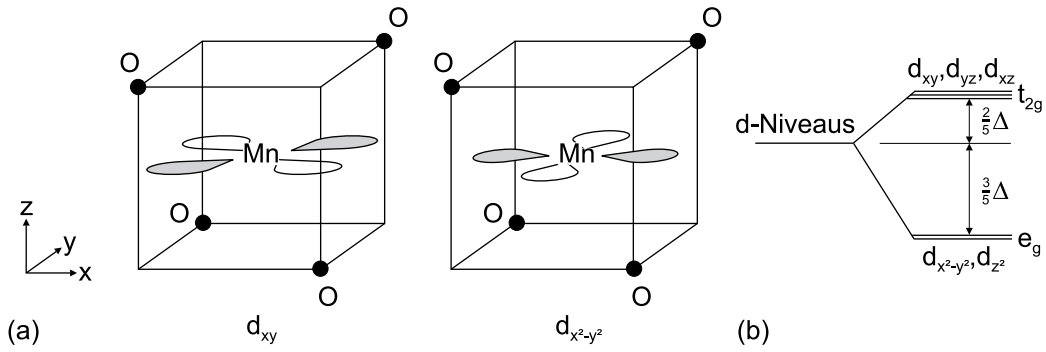


Abbildung 4.3: a) Schematische Darstellung der 3d-Orbitale in tetraedrischer Koordination und b) teilweise Aufhebung der Entartung durch Wechselwirkung mit den Sauerstoffliganden.

Umladungsniveau und Bandlückenkorrektur

Um das Umladungsniveau eines geladenen Defektes zu bestimmen genügt die Kenntnis der effektiven Einteilchen-Orbitalenergien nicht. Die Energetische Position des Niveaus im Gesamtelektronenbild lässt sich aus der thermodynamischen Bilanz der freien Energie des gestörten und des ungestörten ZnO-Kristalls berechnen. Hierzu bestimmt man die Bildungsenergie des Defektes in Abhängigkeit seines Ladungszustandes und der Fermi-Energie des Kristalls. Die Bildungsenergie des substitutionellen Manganions im Ladungszustand $q+$ ist durch [76]

$$E^f(\text{Mn}^{q+}) = E_{\text{tot}}(\text{ZnO:Mn}^{q+}) - E_{\text{tot}}(\text{ZnO, ideal}) + \mu_{\text{Zn}} - \mu_{\text{Mn}} + q^*(E_F + E_V) \quad (4.1)$$

gegeben. $E_{\text{tot}}(\text{ZnO:Mn}^{q+})$ und $E_{\text{tot}}(\text{ZnO, ideal})$ bezeichnen die freie Energie einer Superzelle mit und ohne Mn-Atom, $\mu_{\text{Zn}} = \mu_{\text{Zn}}^0 + \Delta\mu_{\text{Zn}}$ und $\mu_{\text{Mn}} = \mu_{\text{Mn}}^0 + \Delta\mu_{\text{Mn}}$ sind die chemischen Potentiale der Zink- und Manganquelle. Das chemische Potential μ_{Zn} variiert je nach chemischer Umgebung im Bereich der Bildungsenthalpie $\Delta H^f(\text{ZnO}) \leq \Delta\mu_{\text{Zn}} \leq 0$ und Null (vgl. Kapitel 2.2.4). Für μ_{Mn} wird im Folgenden eine manganreiche Umgebung mit $\Delta\mu_{\text{Mn}} = 0$ angenommen. Der Term $q^*(E_F + E_V)$ beschreibt den Ladungstransfer mit dem Fermi-niveau E_F relativ zur Valenzbandkante E_V bei der Erzeugung des Ladungszustandes $q+$. Die transferierte Ladung q^* ist nicht mit q identisch, da das Mn mit dem isoelektrischen Zn^{2+} -Ion ausgetauscht wird. Im Ladungszustand Mn^{2+} ist daher kein Elektronentransfer zwischen dem Fermi-niveau des Kristalls und dem Mn-Niveau notwendig, d.h. $q^* = 0$. Im Fall des Mn^{3+} wird ein Elektron in das Reservoir bei E_F transferiert, hier ist $q^* = 1$. Die Bildungsenergie ist demnach eine lineare Funktion der Fermi-Energie des Kristalls, deren Steigung durch den Ladungszustand des Defektes bestimmt ist. Aus dem Schnittpunkt der Bildungsenergiekurven der Ladungszustände 2+

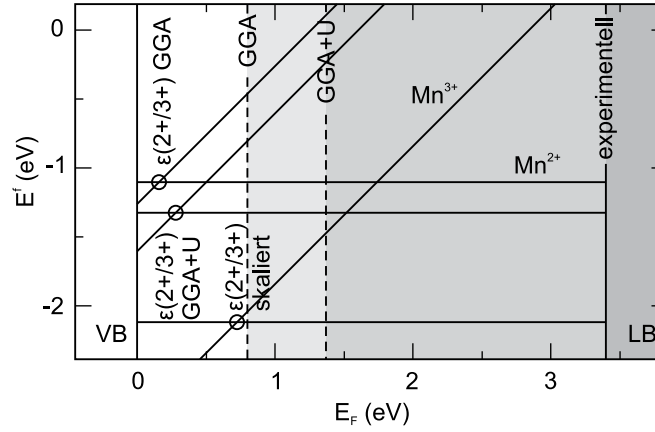


Abbildung 4.4: Bildungsenergie von Mn^{2+} und Mn^{3+} in ZnO für GGA- und GGA+U-Rechnungen in Abhängigkeit von der Fermienergie. Die Geraden der Steigung Null (Eins) entsprechen dem Ladungszustand 2+ (3+). Die Angaben gelten unter zink- und manganreichen Bedingungen ($\Delta\mu_{\text{Zn}} = \Delta\mu_{\text{Mn}} = 0$). $\varepsilon(2+/3+)$ bezeichnet das Umladungsniveau von Mn. Die jeweilige Größe der berechneten Bandlücke ist durch unterschiedlich schattierte Bereiche angedeutet. Die Skalierung des Umladungsniveaus auf die experimentelle Bandlücke erfolgt nach Gleichung 4.3.

und 3+ läßt sich das Umladungsniveau

$$\varepsilon(2+/3+) = E_{\text{tot}}(\text{ZnO}:\text{Mn}^{2+}) - E_{\text{tot}}(\text{ZnO}:\text{Mn}^{3+}) - E_V \quad (4.2)$$

des Manganzentrums bestimmen. Die energetische Position des Umladungsniveaus ist unabhängig von den chemischen Potentialen. Die chemische Umgebung beeinflusst lediglich die absolute Größe der Bildungsenergien und damit die Konzentration des Defektes.

Abbildung 4.4 zeigt das Bildungsenergiendiagramm des substitutionellen Mn-Atoms in ZnO berechnet auf Grundlage der GGA und der GGA+U. Die Bildungsenergien im betrachteten Mn-reichen Grenzfall sind negativ, d.h. die Bildung des Mn-Defektes verläuft spontan. Unter Berücksichtigung der zusätzlichen Coulombkorrektur für die 3d-Elektronen des Zinks zeigt sich eine partielle Öffnung der Bandlücke von $E_G^{\text{GGA}} = 0.8 \text{ eV}$ auf $E_G^{\text{GGA+U}} = 1.37 \text{ eV}$. Gleichzeitig ändert sich die Position des Umladungsniveaus von $\varepsilon(2+/3+)^{\text{GGA}} = 0.16 \text{ eV}$ für die GGA-Rechnung zu $\varepsilon(2+/3+)^{\text{GGA+U}} = 0.28 \text{ eV}$ im Fall der GGA+U-Rechnung. Diese Beobachtung kann zur *a posteriori* Skalierung des Umladungsniveaus auf die experimentelle Bandlücke verwendet werden. Dabei wird ausgenutzt, daß ein valenzbandartiger Zustand bei der Öffnung der Bandlücke beim Übergang

von GGA zu GGA+U eher in Richtung des Valenzbandes und ein leitungsbandartiger Zustand eher in Richtung des Leitungsbandes skaliert. Unter der Annahme, daß das Skalierungsverhalten linear bis zur experimentellen Bandlücke fortgeführt werden kann, kann das Umladungsniveau für die experimentelle Bandlücke durch [77]

$$\varepsilon(2 + /3+) = \varepsilon(2 + /3+)^{\text{GGA+U}} + \frac{\Delta\varepsilon}{\Delta E_G} (E_G^{\text{exp}} - E_G^{\text{GGA+U}}) \quad (4.3)$$

mit

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta E_G} = \frac{\varepsilon(2 + /3+)^{\text{GGA+U}} - \varepsilon(2 + /3+)^{\text{GGA}}}{E_G^{\text{GGA+U}} - E_G^{\text{GGA}}} \quad (4.4)$$

abgeschätzt werden. Auf diese Weise erhält man für das Manganoladungsniveau bei der experimentellen Bandlücke $\varepsilon(2 + /3+) = E_V + 0.71 \text{ eV}$.

Eine zweite Möglichkeit der Skalierung des $\text{Mn}^{2+/3+}$ -Umladungsniveaus auf experimentell vergleichbare Bedingungen besteht in der Verwendung der zusätzlichen Coulombkorrektur nicht nur für die 3d-Elektronen des Zinks, sondern auch für dessen 4s-Niveaus. Paudel und Lambrecht [78] zeigen, daß die Coulombkorrektur, auf die unbesetzten Zustände des Leitungsbandes angewandt, zu einer weiteren Öffnung der Bandlücke führt. Dabei wird die Größe des Coulombparameters U_s so gewählt, daß die Rechnung *a priori* die experimentelle Bandlücke wiedergibt. Eine nachträgliche Skalierung ist dann nicht notwendig. Im vorliegenden Fall ergibt $U_s = 27.2 \text{ eV}$ den korrekten Wert der experimentellen Bandlücke $E_G = 3.4 \text{ eV}$.

Abbildung 4.5 a) zeigt die Bandstruktur eines Mn-dotierten ZnO-Kristalls unter zusätzlicher Berücksichtigung der Coulombkorrektur U_s für die Elektronen des Leitungsbandes (GGA+UU). Die 3d-Niveaus des Mn-Ions liegen nun vollständig innerhalb der Bandlücke. Die Aufspaltung in t_{2g} - und e_g -Niveaus ist deutlich zu erkennen. Die Mn-projizierte Zustandsdichte (vgl. Abb. 4.5 b) zeigt zusätzlich die leeren 3d-Bänder entgegengesetzten Spins im Leitungsband. Mit dem zusätzlichen Parameter U_s können wie zuvor Bildungsenergien und das Umladungsniveau nach Gleichung 4.2 bestimmt werden. Man erhält im Fall der GGA+UU-Rechnung $\varepsilon(2 + /3+)^{\text{GGA+UU}} = E_V + 1.47 \text{ eV}$.

Madelung-Korrektur

Der Superezellenansatz bedingt die periodische Anordnung von Manganionen in einem Übergitter. Im Fall geladener Ionen, also speziell bei der Berechnung der Energie der Mn^{3+} -Superezelle, entspricht die freie Energie nicht der des Manganions im Grenzfall unendlicher Verdünnung, sondern der freien Energie eines regelmäßigen Kristalls aus geladenen Ionen. Die Folge ist eine Gesamtenergie die zusätzlich zur gesuchten freien Energie des verdünnten Manganions im ZnO-Gitter noch die Coulombwechselwirkung

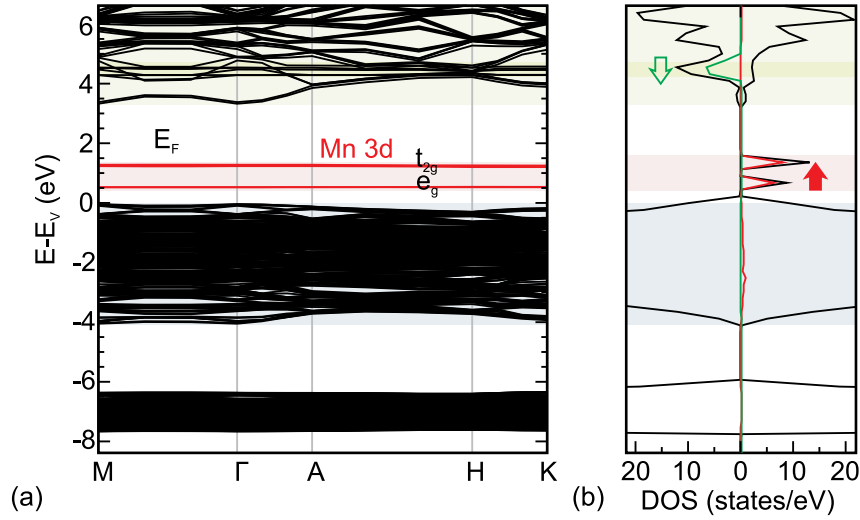


Abbildung 4.5: a) Bandstruktur und b) Zustandsdichte von Mn-dotiertem ZnO anhand der GGA+UU-Rechnung. Bei zusätzlichem Coulombparameter $U_s = 27.2$ eV entspricht die berechnete Bandlücke dem experimentellen Wert. Die gefüllten Mn-3d-Niveaus liegen vollständig innerhalb der Bandlücke, die leeren 3d-Niveaus überlappen mit dem Leitungsband.

der geladenen Superzellenbilder beinhaltet. Aufgrund der $1/r$ -Abhängigkeit des Coulombpotentials ist die Energie der Mn^{3+} -Superzelle vom Abstand des Manganions und seiner periodischen Bilder abhängig.

Über Gl. 4.4 geht die freie Energie der Mn^{3+} -Superzelle in die Bildungsenergie des Mn^{3+} -Ions ein. Damit wird auch die Bildungsenergie des Ladungszustands Mn^{3+} abhängig von den Abmessungen der Superzelle. Abbildung 4.6 zeigt den Vergleich der Bildungsenergien der Mn-Defekte in Abhängigkeit vom effektiven Abstand der regelmäßig angeordneten Manganionen. Da die Abstände der Manganionen im hexagonalen Gitter in allen drei Raumrichtungen verschieden sind, wird der effektive Abstand $L = \sqrt[3]{V_C}$ mit dem Zellenvolumen V_C zur Auftragung verwendet. Aufgrund der fehlenden Nettoladung im Fall des Ladungszustandes $2+$ ist die Bildungsenergie von Mn^{2+} von der Zellengröße unabhängig. Für den Ladungszustand $3+$ zeigt die Bildungsenergie jedoch einen asymptotischen Verlauf. Diese Abweichung entspricht nach Leslie et al. [79] und Makov et al. [80] in erster Näherung der Madelung-Energie eines entsprechenden periodischen Kristalls geladener Ionen vor einer konstanten kompensierenden Hintergrundladung.

Mit der Madelung-Energie

$$E_M = -\frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \cdot \frac{\alpha Z^2 e^2}{2L} \quad (4.5)$$

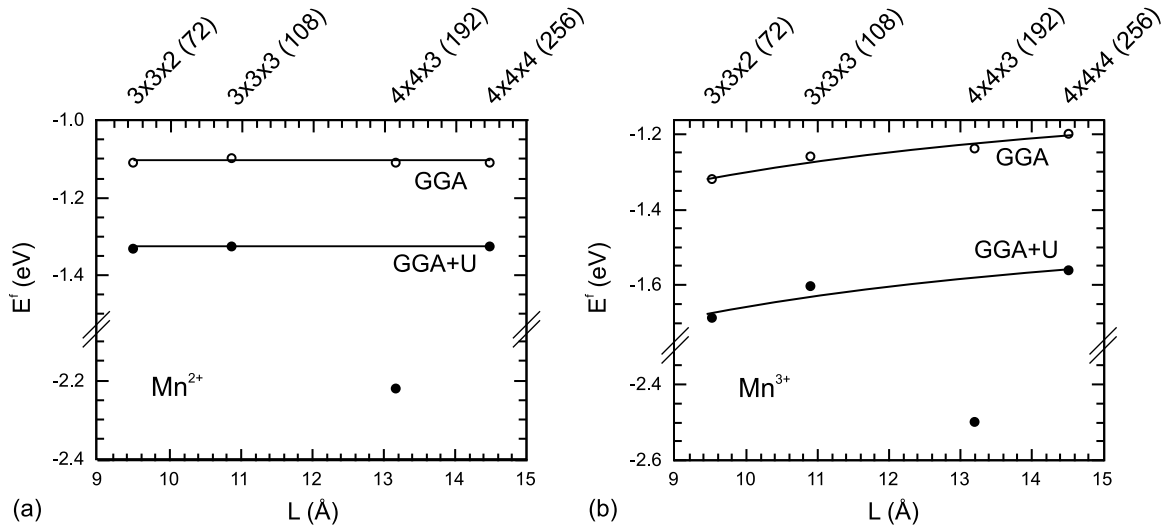


Abbildung 4.6: Abhängigkeit der Bildungsenergien von a) Mn^{2+} und b) Mn^{3+} von der Größe der Supercelle. Da die Abstände der Manganionen im hexagonalen Gitter in den Raumrichtungen verschieden sind, wird der effektive Abstand $L = \sqrt[3]{V_C}$ mit dem Zellvolumen V_C zur Auftragung verwendet. Die Bildungsenergien sind für $E_F = 0$ angegeben. Der Wert der GGA+U-Rechnung der 192-atomigen Supercelle weicht sowohl für Mn^{2+} als auch für Mn^{3+} übermäßig stark ab. Die Ursache dieser Abweichung ist unklar. In der Anpassung nach Gl. 4.5 ist der Wert nicht berücksichtigt.

läßt sich aus den berechneten Bildungsenergien eine effektive Madelung-Konstante bestimmen. Diese beträgt im Fall der GGA-Rechnung $\alpha_{eff}^{GGA} = 1.64$ und für die GGA+U-Rechnung $\alpha_{eff}^{GGA+U} = 1.67$. In Abbildung 4.6 weicht der Wert der GGA+U-Rechnung für die 192-atomige Supercelle sehr stark von den übrigen Werten ab. Die Ursache dieser Abweichung konnte nicht geklärt werden. In der Anpassung nach Gleichung 4.5 wurde diese offenbar fehlerhafte Rechnung nicht berücksichtigt. Ein Vergleich mit der theoretischen Madelung-Konstante für die Supercellen aus Abbildung 4.6 erfordert die explizite Berechnung der Madelung-Energie, da die Madelung-Konstante für die hier verwendeten Geometrien nicht tabelliert ist. Die Berechnung der Madelung-Energie erfolgt mit Hilfe der Ewald-Summation [81] nach der Formel

$$E_M = -\frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \cdot \frac{Z^2 e^2}{2} \left(\sum_{q \neq 0} \frac{4\pi}{V_C q^2} |S(q)|^2 e^{-q^2/4\eta} - \frac{\pi}{V_C \eta} + \sum_{R \neq 0} \frac{\text{erfc}(\sqrt{\eta}R)}{R} - 2\sqrt{\frac{\eta}{\pi}} \right). \quad (4.6)$$

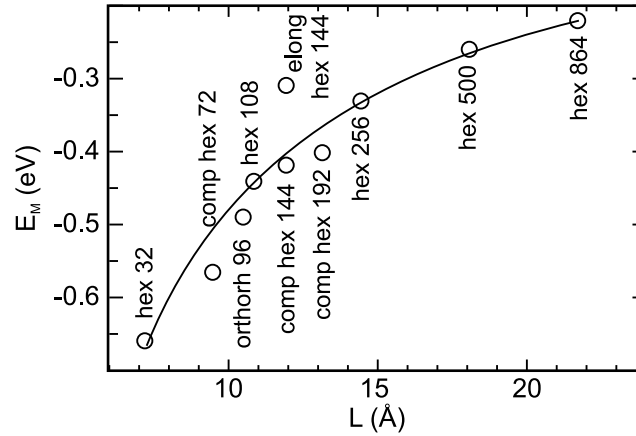


Abbildung 4.7: Berechnete Madelung-Energie für verschiedene Superzelligeometrien aufgetragen über den effektiven Abstand der geladenen Ionen $L = \sqrt[3]{V_C}$. Regelmäßige $(m \times m \times n)$ -Superzellen mit $m = n$ sind mit dem Zusatz *hex* und der Anzahl der Atome bezeichnet. Elongierte Superzellen mit $n > m$ tragen den Zusatz *elong* und komprimierte Superzellen mit $n < m$ den Zusatz *comp*. Bei der 96-atomigen Superzelle handelt es sich um eine orthorhombische Zelle. Die eingezeichnete Kurve ist eine Anpassung nach Gl. 4.5.

Das Gitter wird hierin durch die reziproken Gittervektoren q , die Gittervektoren im Realraum R , und den Strukturfaktor $S(q)$ repräsentiert. Im vorliegenden Fall handelt es sich um primitive Gitter hexagonaler Superzellen, es ist daher $S(q) \equiv 1$. Ze bezeichnet die Ladung des Ions und η ist ein Konvergenzparameter der Dimension $1/m^2$.

Mit Hilfe von Gl. 4.6 läßt sich die Madelung-Energie für beliebige Superzelligeometrien berechnen. Abbildung 4.7 zeigt eine Zusammenfassung der Madelung-Energien möglicher Superzellen die sich aus der hexagonalen Elementarzelle des ZnO ableiten lassen. Die berechneten Madelung-Energien streuen um die nach Gl. 4.5 angepaßte Kurve. Das liegt jedoch nicht daran, daß die Werte nicht exakt wären, sondern an den verschiedenen Geometrien der berechneten Superzellen. Einige dieser Zellen sind gestreckt oder gestaucht, sodaß der Abstand der Manganionen vom geometrischen Mittel $L = \sqrt[3]{V_C}$ mehr oder weniger stark abweicht. Dies resultiert in einer abweichenden Madelung-Energie. Aus der Anpassung der Daten nach Gl. 4.5 erhält man eine Madelung-Konstante von $\alpha_{theo} = 2.55$. Diese ist deutlich größer als die aus den Bildungsenergien bestimmte Madelung-Konstante α_{eff} . Die Madelung-Energie überschätzt demnach den Energiebeitrag, der zur Korrektur der Bildungsenergie geladener Mn^{3+} -Superzellen notwendig ist. Dies ist eine bekannte Tatsache [76] und kann auf verschiedene Gründe zurückgeführt

werden.

- Die Berechnung der Madelung-Energie nach der Ewald-Summation basiert auf einem periodischen Gitter von Punktladungen. Die Ladung am Manganion ist jedoch ausgedehnt. Die Auswirkung von Ladungsdelokalisierung auf die Madelung-Energie wird deutlich, betrachtet man die Verteilung einer Punktladung Z der Superzelle mit den Abmessungen L auf acht kleinere Superzellen der Ladung $Z' = Z/8$ mit den Kantenlängen $L' = L/2$. Für dieses Gitter gleicher Gesamtladung aber größerer Delokalisierung beträgt die Madelung-Energie nach Gl. 4.5 nur noch $E'_M = 1/4 E_M$. Delokalisierung von Ladung führt demnach zu einer Abnahme der Madelung-Energie.
- Die Ansammlung abschirmender Elektronen des ZnO-Kristalls um den geladenen Mn-Defekt führt zu ausgedehnten Ladungsverteilungen mit höheren radialen Momenten. Die entstehenden Korrekturen skalieren ebenfalls mit L^{-1} , wirken der Madelung-Energie jedoch entgegen. Lany et al. [82] finden für die notwendige Gesamtkorrektur in diesem Zusammenhang $0.65 \cdot E_M$ in Übereinstimmung mit dem hier ermittelten Verhältnis $\frac{\alpha_{eff}}{\alpha_{theo}} \approx 0.65$.

Bewertung der Korrekturmethoden

Die energetische Lage des $Mn^{2+/3+}$ -Umladungsniveaus differiert zwischen beiden Methoden, der *a posteriori* Skalierung anhand der GGA- und GGA+U-Rechnung und der *a priori* Skalierung mittels zusätzlichem Coulombparameter U_s . Die Abweichung beträgt deutliche 0.67 eV. Das wirft die Frage auf, welche der beiden Methoden das experimentelle Umladungsniveau richtig oder zumindest besser abbildet. Bedauerlicher Weise ist die Literatur hinsichtlich experimenteller Daten sehr begrenzt. In einer Rastertunnel-spektroskopiestudie (STS) von Bonnell und Rohrer [83] wird das Mn-Umladungsniveau mit $E_V + 1.32$ eV angegeben. Dieser Wert ist auch konsistent mit Ramanuntersuchungen an Mn-dotiertem ZnO von Gleize et al. [84]. Die Autoren beobachten darin das Auftreten resonanter Ramanstreuung bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 514 nm nicht aber bei Anregung mit 633 nm. Findet der resonante Übergang hierbei von einem Mn-Niveau in das Leitungsband statt, grenzte dies die energetische Position des Umladungsniveaus auf einen Bereich von $E_V + 1.0 \dots 1.4$ eV ein.

Nach der Madelung-Korrektur mit $0.65 \cdot E_M$ liegt das Ergebnis der *a priori* Skalierung dichter am experimentellen Literaturwert als das Ergebnis der *a posteriori* Skalierung. Dieser Trend läßt sich jedoch nicht verallgemeinern, wie der Vergleich mit Umladungsniveaus anderer Übergangsmetalle in ZnO zeigt. Abbildung 4.8 zeigt hierzu die Zusammenfassung der Umladungsniveaus $Mn^{2+/3+}$, $Fe^{2+/3+}$ und $Co^{2+/3+}$, berechnet nach beiden Skalierungsmethoden. Die Werte beinhalten bereits die Madelung-Korrektur. Während

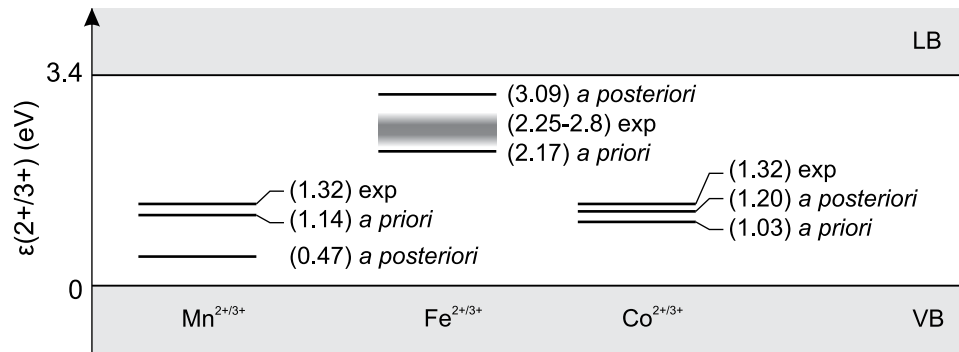


Abbildung 4.8: Berechnete $\epsilon(2+/3+)$ -Umladungsniveaus der Übergangsmetalle Mn, Fe und Co in ZnO, Angaben in eV bezüglich der Valenzbandkante. Die experimentellen Daten für Mn und Co sind Ref. [83], die Daten für Fe Ref. [85] entnommen.

die Differenz der Skalierungsmethoden im Fall von Mn und Fe 0.67 eV bzw. 0.92 eV beträgt, ist der Unterschied für das Co-Umladungsniveau nur 0.17 eV gering. Auch ist bei letzterem die Abweichung zum experimentellen Wert für die *a posteriori* Skalierung kleiner. Hinzu kommt, daß die Verwendung der verhältnismäßig großen Coulombkorrektur U_s massiv in das Bindungsverhalten von ZnO eingreift. Strukturrelaxationen haben gezeigt, daß GGA+UU-Rechnungen für ZnO nicht die Wurtzit-Struktur, sondern eine planare Struktur ähnlich der des Graphitgitters bevorzugen. Im Folgenden wird deshalb ausschließlich die *a posteriori* Korrektur der Bandlücke verwendet.

Trotz der Unsicherheit in den ermittelten Umladungsniveaus können Aussagen über die Ladungszustände in natürlichem ZnO getroffen werden. So liegen Mn und Co mit hoher Wahrscheinlichkeit im 2+ Ladungszustand vor. Der Ladungszustand von Fe sollte aufgrund der Nähe des Umladungsniveaus zum Leitungsband von der Dotierung des Kristalls abhängen bzw. unter Beleuchtung von 2+ nach 3+ konvertiert werden. Diese Umwandlung von Fe²⁺ in Fe³⁺ durch den Einfang photogenerierter Ladungsträger ist experimentell durch Photolumineszenz- und Elektronenspinresonanzmessungen belegt [75].

Zurück zur Diskussion der wasserstoffaktivierten Manganresonanz stellt uns das berechnete Mn^{2+/3+}-Umladungsniveau vor ein Dilemma. Aufgrund der Nähe des Umladungsniveaus zum Valenzband sollten isolierte substitutionelle Mn-Ionen in natürlichem ZnO ausschließlich im Ladungszustand 2+ vorliegen. Die beobachtete ESR-Signatur des Mn-Ions in hydrogenisiertem ZnO müßte demnach auch in unbehandeltem ZnO vorliegen. Dies steht jedoch im Widerspruch zu den Beobachtungen aus Kapitel 3.

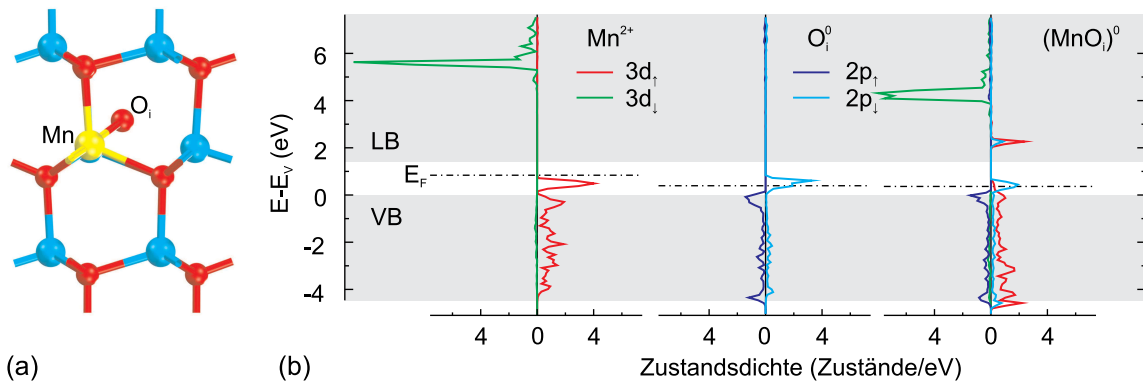


Abbildung 4.9: a) Relaxierte Struktur eines Mangan-Komplexes mit einem interstitiellen Sauerstoffatom in oktaedrischer Koordination ($Mn-O_i$).

b) Mn-3d- und O-2p-projizierte Zustandsdichte von substitutionellem Mn, interstitiellem O_i und $Mn-O_i$ -Komplex. Die Lage der Valenz- und Leitungsbänder ist grau schattiert. Rechnung mittels GGA + U.

4.1.2 Mangan-Akzeptor-Komplexe

Die Ursache für das valenzbandnahe Umladungsniveau isolierter Manganionen liegt in der energetischen Position der Mn-3d-Orbitale. Diese ist abhängig vom elektrostatischen Potential am Ort des Mn-Atoms. Ionisierte Dotanden verändern das elektrostatische Potential in ihrer Umgebung in besonderem Maße, da ihre Kernladung nicht vollständig durch die Hüllenelektronen kompensiert wird. Im Folgenden soll daher untersucht werden, welchen Einfluß die Komplexbildung von substitutionellem Mangan mit (kompensierten) Akzeptoren auf die Position des Mn-Umladungsniveaus hat.

Intrinsische Punktdefekte können die vorherrschende Dotierung kompensieren. Interstitielles Zink als Doppeldonor wird beispielsweise als ein Kompensationsmechanismus bei der angestrebten p-Dotierung von ZnO diskutiert. Ebenso ist es wahrscheinlich, daß in n-dotiertem ZnO eine Reihe von kompensierten Akzeptoren vorliegt, beispielsweise interstitieller Sauerstoff. Die Bildungsenergie interstitiellen Sauerstoffs nimmt mit steigender Fermi-Energie ab und wird in sauerstoffreicher Umgebung für n-dotiertes ZnO negativ [86]. Unter geeigneten Bedingungen kann interstitieller Sauerstoff demnach spontan gebildet werden.

Abbildung 4.9 a) zeigt die berechnete Struktur eines Mn-Komplexes mit einem interstitiellen Sauerstoffakzeptor in oktaedrischer Koordination. Das Mn-Atom zeigt eine deutliche Relaxation in Richtung des interstitiellen Sauerstoffs. Der Abstand beträgt $d_{Mn-O_i} = 0.56 \text{ \AA}$ und ist damit etwa 12 % kürzer als der vergleichbare Zn- O_i -Abstand des isolierten interstitiellen Sauerstoffakzeptors zu Gitterzinkatomen.

Die Relaxation der Atompositionen deutet auf die Ausbildung einer Bindung hin, die sich auch in der elektronischen Struktur des Komplexes widerspiegelt. Abbildung 4.9 b) zeigt den Vergleich der Mn-3*d*- und O-2*p*-projizierten Zustandsdichte der Einzeldefekte und des Mn–O_i-Defektkomplexes. Die zu Beginn des Kapitels diskutierten 3*d*-Zustände des isolierten Mn liegen vollständig besetzt im unteren Bereich der Bandlücke. Die 2*p*-Niveaus des interstitiellen Sauerstoffakzeptors sind, wie zu erwarten, ebenfalls an der Valenzbandkante zu finden. Die Fermi-Energie liegt hier innerhalb der Niveaus, da der neutrale Akzeptor O_i⁰ nur vier *p*-Elektronen besitzt. Bringt man beide Defekte zusammen, so geht ein Elektron der Mn-3*d*-Niveaus auf den Sauerstoffakzeptor über. Infolge des Ladungstransfers kommt es zur Verschiebung eines nun unbesetzten Mn-3*d*-Niveaus in das Leitungsband. Der neutrale Mn–O_i-Komplex zeigt demnach ein unbesetztes Niveau mit *d*-Charakter. Berechnungen der Umladungsniveaus des Komplexes analog zu den Ausführungen für isoliertes Mangan ergeben zwei Ladungswechsel bei $\epsilon_{\text{Mn-O}_i}(0/-) = E_V + 1.78 \text{ eV}$ und $\epsilon_{\text{Mn-O}_i}(-/2-) = E_V + 5.32 \text{ eV}$. Der Mn–O_i-Komplex liegt damit auch in *n*-dotiertem ZnO nur im einfach ionisierten Ladungszustand vor. Im Gegensatz zum isolierten Mn-Ion bleibt das 3*d*-Niveau innerhalb des Komplexes also auch in natürlichem ZnO unbesetzt. Bei der Bildung des Komplexes wird die Energie $\Delta E^f = 1.6 \text{ eV}$ frei. Die Bildungsenergie für einen interstitiellen Sauerstoffakzeptor wird in Gegenwart substitutioneller Mn-Verunreinigungen also merklich reduziert.

Die Hallmessungen aus Kapitel 3 zeigen, daß durch die nachträgliche Wasserstoffbehandlung der ZnO-Einkristalle etwa 10^{18} cm^{-3} Wasserstoffdonatoren in den Kristall eingebracht werden. Dies hat zwei Folgen: zum einen die Verschiebung der Fermi-Energie an das Leitungsband, zum anderen die Bildung von O–H-Bindungen im Kristall [19]. Der erste Punkt allein genügt nicht zur Umladung des Mn–O_i-Komplexes, da das Umladungsniveau weit im Leitungsband liegt. Die Anlagerung eines Wasserstoffatoms am interstitiellen Sauerstoffakzeptor führt jedoch zu einer Herabsetzung des Umladungsniveaus des Komplexes auf $\epsilon_{\text{Mn-O}_i\text{-H}_i}(0/-) = E_V + 4.17 \text{ eV}$. Dieses Umladungsniveau liegt noch immer im Leitungsband. Die *a posteriori* Skalierungsmethode überschätzt in diesem Fall die tatsächliche Position des Umladungsniveaus. Da das Niveau sowohl in der GGA- als auch in der GGA+U-Rechnung etwa 0.5 bzw. 0.8 eV über der Leitungsbandkante liegt, führt eine Besetzung des Niveaus immer zur partiellen Füllung des Leitungsbandes. Die Folge ist ein Skalierungsverhalten, das sich übermäßig am Verhalten des Leitungsbandes orientiert. Da das Umladungsniveau aber überwiegend den lokalisierten Charakter des 3*d*-Niveaus des Mn-Ions besitzt ist eher eine geringe Korrektur bei Skalierung der Bandlücke zu erwarten. Zum Vergleich ergibt die *a priori* Skalierung unter Verwendung der Coulombkorrektur auch für die 4*s*-Zustände des Zinks ein Umladungsniveau von $\epsilon_{\text{Mn-O}_i\text{-H}_i}(0/-) = E_V + 3.4 \text{ eV}$, also direkt an der Leitungsbandkante.

Die Verschiebung des Mn-3*d*-Niveaus bei Komplexbildung mit kompensierten Akzeptoren ist nicht auf den interstitiellen Sauerstoffakzeptor beschränkt. Auch der Komplex ei-

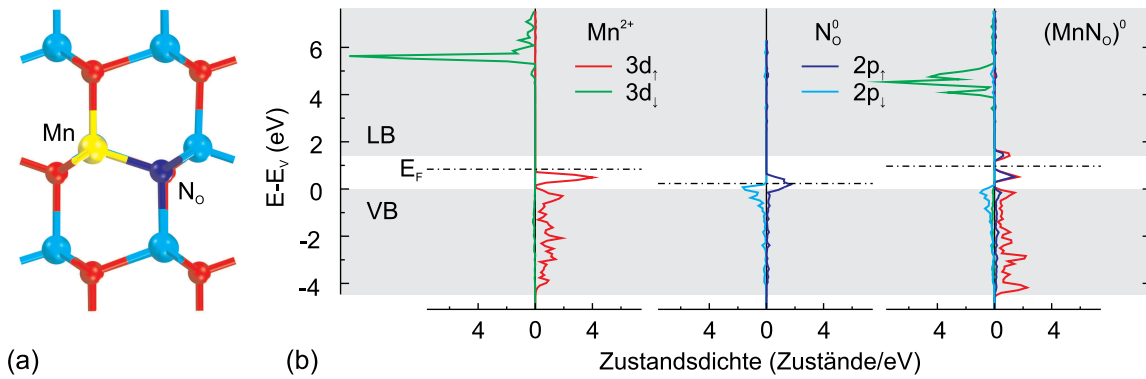


Abbildung 4.10: a) Relaxierte Struktur eines Mangan-Komplexes mit einem substitutionellen Stickstoffakzeptor ($Mn-N_O$).

b) $Mn-3d$ - und $N-2p$ -projizierte Zustandsdichten von substitutionellem Mn, substitutionellem N_O und $Mn-N_O$ -Komplex. Die Lage der Valenz- und Leitungsbänder ist grau schattiert. Rechnung mittels GGA + U.

nes Mn-Ions mit substitutionellem Stickstoff zeigt ein unbesetztes Niveau mit d -Charakter im Leitungsband (vgl. Abb. 4.10). Das Umladungsniveau dieses Komplexes liegt bei $\epsilon_{Mn-N_O}(0/-) = E_V + 3.57$ eV. In unbehandeltem ZnO liegt der $Mn-N_O$ -Komplex daher im neutralen Ladungszustand vor und das d -Niveau im Leitungsband bleibt unbesetzt. Auch hier sinkt das Umladungsniveau durch Anlagerung eines Wasserstoffatoms unter die Leitungsbandkante auf $\epsilon_{Mn-N_O-H_i}(+/0) = E_V + 1.32$ eV ab. Infolge der Hydrogenisierung, wird das Mn-Niveau dadurch besetzt. Abbildung 4.11 zeigt mögliche relaxierte Strukturen der wasserstoffpassivierten Mangan-Akzeptor-Komplexe.

Die Mn-Akzeptor-Komplexbildung ist ein möglicher Prozeß zur Erklärung der wasserstoffaktivierten Mn-Resonanz in der ESR. Aufgrund des Energiegewinns bei der Komplexbildung binden die Mn-Spuren in unbehandeltem ZnO vorliegende kompensierte Akzeptoren. Dabei geht ein Elektron aus den $Mn-3d$ -Niveaus auf den Akzeptor über. Infolge dessen ändert das Mn-Ion seinen effektiven Ladungszustand in Mn^{3+} und ist aufgrund der geringen absoluten Konzentration in Verbindung mit einer zu erwartenden Linienverbreiterung in der ESR nicht mehr nachweisbar.

Durch die Wasserstoffbehandlung werden O-H-Bindungen aufgebaut [19], mit hoher Wahrscheinlichkeit auch zum interstitiellen Sauerstoff des $Mn-O_i$ -Komplexes. Durch die Anlagerung von Wasserstoff wird das Umladungsniveau in Richtung Valenzband verschoben und es kommt zur Besetzung des $Mn-3d$ -Niveaus. Der effektive Ladungszustand ist nun Mn^{2+} , der zu den beobachteten ESR-Spektren führt. Mit der Zeit dissoziieren die O-H-Bindungen [87] und der Komplex kehrt in seinen Ausgangszustand zurück. Dies

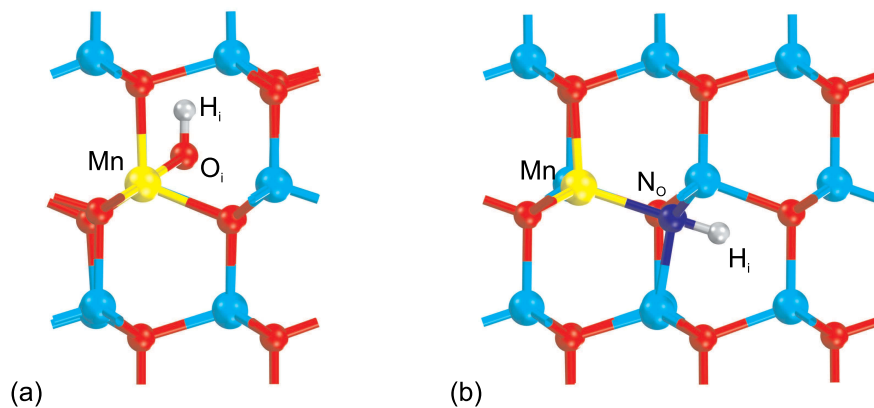


Abbildung 4.11: Mögliche Strukturen wasserstoffpassivierter Mangan-Akzeptor-Komplexe, a) $\text{Mn}-\text{O}_i-\text{H}_i$ und b) $\text{Mn}-\text{N}_o-\text{H}_i$.

führt zum Verschwinden der Mn-Resonanz zeitgleich mit der Dissoziation des Wasserstoffdonators.

Die Komplexbildung hat jedoch nicht nur Auswirkungen auf das beteiligte Mn-Ion, sondern verändert darüber hinaus die elektronische Struktur des Akzeptors. Durch den Elektronenübergang vom Mn-Ion auf einen potentiellen Stickstoffakzeptor im $\text{Mn}-\text{N}_o$ -Komplex wird der Akzeptorzustand effektiv in das Leitungsband des ZnO-Kristalls verschoben. Damit kann dieser nicht mehr zur freien Löcherkonzentration beitragen. Der Stickstoff-Akzeptor wird auf diese Weise durch die ursprünglich isoelektrische Mn-Verunreinigung kompensiert.

4.2 Phasendiagramme der Oberflächenrekonstruktionen

Die Anlagerung von Adatomen und die elektronische Struktur einer Oberfläche stehen in wechselseitiger Beziehung. So können Ladungsanreicherung und Oberflächendipole die Anlagerung von Ionen begünstigen. Gleichmaßen ist die elektronische Bandstruktur an der Oberfläche bestimmt durch Vakanzen und Adsorbate [88]. Ein erster Überblick kann aus dem Vergleich der Besetzung elektronischer Zustände des Volumenkristalls mit denen seiner Oberfläche gewonnen werden. Hierzu sind folgende Voraussetzungen von Bedeutung:

- Die Differenz der Pauling Elektronegativitäten von Sauerstoff und Zink ist 1.9, wobei Sauerstoff das elektronegativere Element ist. Die Zink-Sauerstoff-Bindung hat demnach einen ausgeprägten ionischen Charakter.
- Eine Bindung kommt zustande, indem Elektronen von einem Zinkatom auf ein Sauerstoffatom übergehen. Die gebundenen Ionen besitzen dann die formale Ladung $+2$ bzw. -2 .
- Die elektronischen Energieniveaus von Oberflächenatomen liegen energetisch in der Nähe der entsprechenden Kristallniveaus. Die $2p$ -Niveaus der Sauerstoffatome besitzen demnach Valenzband-, die $4s$ -Niveaus der Zinkatome Leitungsbandcharakter.
- Diese Annahme gilt auch für Adatome, wenn sie die Kristallstruktur weiterführen, also auf einem Gitterplatz eingebaut werden.

Der ionische Charakter des ZnO-Kristalls läßt sich anschaulich anhand seiner Bandstruktur ableiten. Das Leitungsband entsteht durch Überlappung der Zn- $4s$ -Niveaus und das Valenzband durch die Überlappung der O- $2p$ -Niveaus. Dabei steuert jedes Zn-Atom zwei Elektronen, jedes O-Atom vier Elektronen bei. Das Valenzband eines Kristalls aus N ZnO-Einheiten besteht daher aus $3N$ Zuständen, es kann also $6N$ Elektronen aufnehmen. Dieses ist durch die $4N$ Elektronen der Sauerstoffatome nur zu zwei Dritteln besetzt. Die Elektronen der Zn- $4s$ -Niveaus fallen in die unbesetzten Valenzbandzustände und füllen es auf. Dieser Übergang von Elektronen aus dem Leitungsband in das Valenzband führt zur ionischen Bindung des ZnO-Kristalls.

An einer Oberfläche ändert sich die Elektronenbilanz aufgrund fehlender Gitternachbarn. Abbildung 4.12 a) zeigt schematisch eine Zn- bzw. O-terminierte Oberfläche und die Besetzung der entstehenden Oberflächenzustände. Dabei sind Oberflächenzustände durch den Zusatz OF , Zustände von Adatomen durch ad und Zustände des Kristalls durch $bulk$ gekennzeichnet.

In einem Ausschnitt der Oberfläche mit N Oberflächenelementarzellen befinden sich für die Zn-polare Oberfläche N Oberflächenzinkatome und N Sauerstoffatome in der

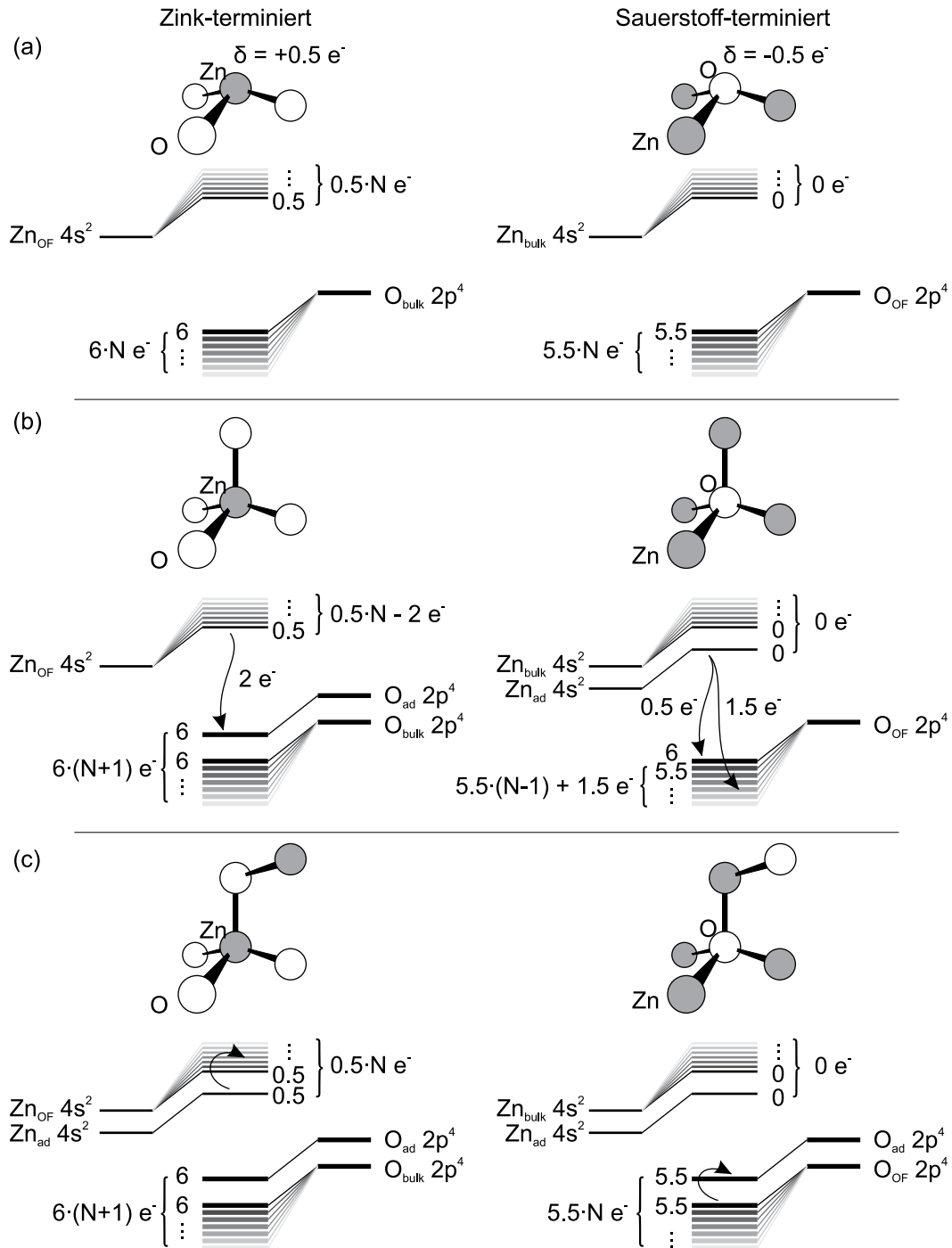


Abbildung 4.12: Besetzung der elektronischen Niveaus auf a) den idealen polaren ZnO-Oberflächen, sowie b) und c) bei der Anlagerung von Adatomen.

zweiten Lage. Die Oberflächenzinkatome geben wie erwähnt ihre Ladung an das Valenzband ab, im Mittel jeweils ein halbes Elektron je Sauerstoffnachbar. Aufgrund des Bruchs der Translationssymmetrie an der Oberfläche fehlt jedoch ein Sauerstoffpartner zur Aufnahme eines halben Elektrons. Das Valenzband ist voll gefüllt, doch an der Oberfläche bleibt ein Reservoir von $0.5N$ Elektronen delokalisiert über alle Oberflächenzinkatome zurück.

Ähnlich verhält es sich an der O-terminierten Oberfläche. Hier fehlt jedem Oberflächensauerstoffatom ein Zinkpartner und damit im Mittel ein halbes Elektron zur vollständigen Besetzung seiner $2p$ -Niveaus. Die Oberflächenzustände des Valenzbandes können demnach nicht voll gefüllt werden. Sie enthalten nur $5.5N$ statt $6N$ Elektronen, also ein Reservoir von Löchern.

Durch Hinzufügen eines Sauerstoffadatoms (Abb. 4.12 b) wird im Fall der Zn-terminierten Oberfläche ein neuer valenzbandartiger Oberflächenzustand erzeugt, der zusätzliche zwei Elektronen aufnehmen kann. Diese gehen aufgrund der günstigeren energetischen Lage sofort aus dem Elektronenreservoir der Oberflächenzinkatome auf das O-Adatom über. Die Anzahl der Elektronen pro Oberflächenzinkatom ändert sich wegen der Größe N hierdurch nur unwesentlich. Im Fall der O-polaren Oberfläche verliert ein Zn-Adatom sofort sämtliche $4s$ -Elektronen an das Löcherreservoir der Sauerstoffoberflächenatome. Hierdurch erhält das an der Bindung beteiligte Sauerstoffatom ein halbes Elektron um seine Oberflächenzustände zu füllen und wird damit zu einem Atom des Kristallverbunds. Es trägt nicht mehr zu den Ladungsübergängen an der Oberfläche bei. Wichtig ist jedoch, daß das Zn-Adatom auf der O-terminierten Oberfläche keine Elektronen mehr besitzt, um eine Bindung zu weiteren O-Adatom aufzubauen. Trotz des nun vorhandenen Oberflächenzinkatoms als potentiellm Bindungspartner ist das Anlagern zusätzlicher Sauerstoffatome erschwert. Der Elektronenübergang aus den angefügten Zinkadatom in das Löcherreservoir der Sauerstoffoberfläche hält solange an, bis alle Oberflächenzustände der Sauerstoffatome aufgefüllt sind. Die Bildungsenergie für die Anlagerung eines Sauerstoffatoms auf der Zn-bedeckten, O-terminierten Oberfläche ist also abhängig von der bereits bestehenden Bedeckung mit Zinkatomen. Die Folge ist eine starke Variation in der Oberflächenbildungsenergie verschiedener Rekonstruktionen der polaren ZnO-Oberflächen, die im Folgenden genauer untersucht werden soll.

Der experimentelle Zugang zur Struktur der rekonstruierten polaren Zinkoxidoberflächen ist vielfältig. In der Vergangenheit wurden Untersuchungen der $\{0001\}$ -Oberflächen nach gezielter Präparation im Ultrahochvakuum mittels Elektronenbeugung (LEED) [89, 90] und Rastertunnelmikroskopie (STM) [91, 92] durchgeführt. Dabei bildet sich nach chemischer Reinigung und Ar-Ionenbeschuß mit anschließendem Ausheilen bis 600°C stets eine unrekonstruierte $p(1 \times 1)$ -Oberfläche heraus. Trotz der dreizähligen Rotationssymmetrie entlang der c -Achse des Wurtzitkristalls, weisen die LEED-Bilder dabei in der Regel eine sechszählige Symmetrie auf [93, 94]. Der Grund hierfür liegt in der Stapelfolge des

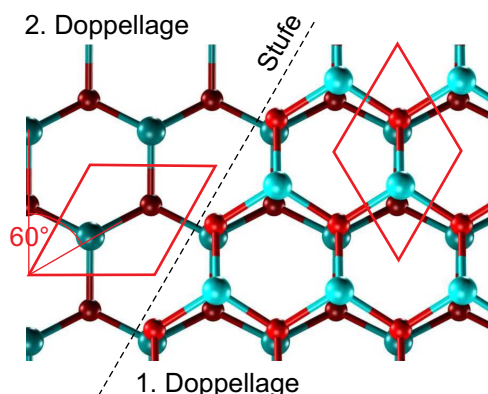


Abbildung 4.13: Rotation aufeinanderfolgender Doppellagen im Zinkoxid um 60° .

ZnO-Kristalls. Henrich et al. führen an, daß die LEED-Bilder aus der Überlagerung zweier direkt aufeinanderfolgender Doppellagen an abgestuften Oberflächen herrühren [95]. Die Struktur zweier Doppellagen ist dabei identisch, jedoch um 60° verdreht (vgl. Abb 4.13). Selbst auf atomar glatten Oberflächen sind diese Stufen innerhalb des makroskopischen Bereichs des Elektronenstrahls nicht zu vermeiden.

Das Vorhandensein einer $p(1 \times 1)$ -Rekonstruktion zeigt, daß selbst die idealen polaren Zinkoxidoberflächen bei Raumtemperatur stabil sind. Dies ist umso erstaunlicher, da ideale Oberflächen in ionischen Kristallen mit einem Oberflächendipol besetzt sind, der die elektrostatische Stabilität des Kristalls verletzt [96, 97]. Das entsprechende Stabilitätskriterium und Möglichkeiten der Stabilisierung solcher Oberflächen werden in Abschnitt 4.2.2 diskutiert.

Durch gezieltes Aufheizen einer Zn-terminierten $p(1 \times 1)$ -Oberfläche bei Temperaturen über 600°C lassen sich eine Vielzahl zusätzlicher Rekonstruktionen, wie (2×2) , $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, (3×3) und $(4\sqrt{3} \times 4\sqrt{3})$ erzeugen. Die sauerstoffterminierte Oberfläche zeigt jedoch bis auf wenige Ausnahmen [89, 98] keine Rekonstruktion.

Die mikroskopische Struktur der Rekonstruktionen der zinkterminierten Oberfläche ist unklar. Atomare Auflösung in rastermikroskopischen Untersuchungen und damit der direkte experimentelle Zugang zur Anordnung der Oberflächenatome konnte bislang nicht erzielt werden. STM Untersuchungen zeigen jedoch dreieckige Vertiefungen und Inseln variabler Größe auf der zinkterminierten Oberfläche [99]. Diese topographischen Besonderheiten verändern die Stöchiometrie der Oberfläche und kompensieren so das Dipolmoment. Neuere Studien mittels Oberflächenröntgendiffraktometrie (*grazing incidence x-ray diffraction* GIXD) bestätigen zudem eine Abweichung der Oberflächenzusammensetzung von der Stöchiometrie des Kristalls [100]. Diese Ergebnisse stellen jedoch keine Rekonstruktion im eigentlichen Sinn, sondern eher eine statistische Veränderung der

Oberflächenmorphologie zur Minimierung der Oberflächenenergie dar.

Nicht nur an statischen Oberflächen bilden sich Rekonstruktionen heraus. Auch während des Kristallwachstums sind periodische Überstrukturen zu beobachten. So zeigen *in situ* RHEED-Untersuchungen (*reflection high energy electron diffraction*) während des Wachstums mittels Molekularstrahlepitaxie eine Präferenz zur (3×3) -Rekonstruktion [21, 101].

Obwohl die außergewöhnliche Stabilität der ZnO - $\{0001\}$ -Oberflächen schon lange experimentell bekannt ist, existieren nur wenige Arbeiten, die dieses Problem theoretisch angehen. Einige dieser Arbeiten beschäftigen sich mit der Stabilisierung der Oberflächen durch Relaxation [102], andere durch Adsorption von Fremdatomen [103]. So wird die Stabilisierung der O-polaren Oberfläche beispielsweise auf eine geschlossene Wasserstoffbedeckung zurückgeführt. Es gibt experimentelle Arbeiten die diese Vorhersage bestätigen. In Abwesenheit von Wasserstoffadsorbaten wurde von Kunat et al. eine (1×3) Rekonstruktion der O-terminierten Oberfläche beobachtet [98]. Die Autoren bezweifeln zudem anhand ihrer Ergebnisse, daß eine saubere O-terminierte Oberfläche existiert. Es ist jedoch fraglich, ob eine Wasserstoffbedeckung die Präparationsbedingungen älterer LEED-Experimente überdauern kann. Chang et al. fanden in ihren Untersuchungen bereits 1974 trotz Ionenbeschuß und anschließendem Tempern bis zu 850°C keine stabile Rekonstruktion der O-polaren Oberfläche [93].

Im folgenden soll die Stabilisierung der polaren Zinkoxidoberflächen anhand von Rekonstruktion untersucht werden. Hierzu muß zunächst die energetisch günstigste Anordnung der Atome gefunden werden. Um den Parameterraum hierfür einzuschränken sind hier die experimentellen Anforderungen an die Rekonstruktionen zusammengefaßt:

- Die atomare Struktur der Oberfläche weist eine dreizählige Rotationssymmetrie auf. Diese Annahme ist kompatibel mit den LEED-Studien. Keine Richtung der Basalebene ist ausgezeichnet. Die Rekonstruktion erhält die Symmetrie des Kristalls.
- Die GIXD-Untersuchungen zeigen, daß zumindest die Zn-terminierte Oberfläche nicht stöchiometrisch ist. Daher sollen insbesondere Rekonstruktionen untersucht werden, deren Zusammensetzung von der idealen Oberfläche abweicht. Die folgende Untersuchung beschränkt sich bei der Änderung der Oberflächenzusammensetzung auf die erste Zn-O-Doppellage.
- Die strukturell einfachsten Rekonstruktionen sind (2×2) Rekonstruktionen. Darüber hinaus soll die (3×3) Rekonstruktion untersucht werden, da sie bereits experimentell erwiesen für das Kristallwachstum von Bedeutung ist. Eine Einschränkung hierzu betrifft die chemische Zusammensetzung der Oberfläche. Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind nur solche Rekonstruktionen, die durch Vakanzen und intrinsische Adatome erzeugt werden. Die Ausführungen orientieren sich also an

Wachstumsmethoden wie Molekularstrahlepitaxie (MBE) oder gepulster Laserablation (PLD). Für Prozesse in denen Fremdatome, wie Wasserstoff als Transportgas oder Kohlenstoff in Metallorganika eine Rolle spielen sind weiterführende Rechnungen notwendig.

4.2.1 Relaxation der idealen {0001}-Oberflächen

Die Struktur der unrekonstruierten Oberflächen des Zinkoxids zeigt eine erstaunliche Stabilität. Zufällige Auslenkungen der Atome aus der Gleichgewichtslage heraus führen nach wenigen Schritten der Relaxationsrechnungen stets wieder zur relaxierten $p(1 \times 1)$ -Oberfläche zurück. Die bloße Umlagerung von Atomen bzw. die Bildung von Oberflächendimeren spielt für die Stabilisierung der polaren ZnO-Oberflächen demnach keine Rolle. Das wird verständlich, betrachtet man den hohen ionischen Anteil der Zinkoxidbindung. Die Kristallstruktur ionischer Festkörper kommt in erster Linie durch die Minimierung der elektrostatischen Energie zustande. Auf diese Weise entstehende Kristalle können modellhaft als dichteste Packung starrer Kugeln aufgefaßt werden. Eine Wurtzitstruktur starrer Kugeln mit den Ionenradien von Zink $r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.74 \text{ \AA}$ [104] und Sauerstoff $r_{\text{O}^{2-}} = 1.24 \text{ \AA}$ [71] hätte eine Gitterkonstante $a = 3.233 \text{ \AA}$, sehr dicht an der experimentellen Gitterkonstanten von $3.25 \text{ \AA}$ [105]. Solange die Formalladung damit die Ionenradien der Oberflächenionen nicht wesentlich von denen der Kristallionen abweichen, besteht also gar kein Raum die Ionen umzulagern. Im Vergleich dazu kristallisiert das weitaus kovalentere Galliumarsenid in der sehr ähnlichen Zinkblendestruktur. Mit den Ionenradien von Gallium und Arsen erhält man jedoch eine dichte Packung die nur die halbe experimentelle Gitterkonstante aufweist. In kovalenten Kristallen bestimmt die elektronische Bindung den Atomabstand. Damit bleibt im Galliumarsenid mehr Raum für die Verschiebung von Atomen und die Bildung der charakteristischen (100)-Oberflächendimere [106]. Nach den DFT-Rechnungen im Rahmen dieser Arbeit ist eine Dimerbildung an polaren ZnO-Oberflächen nicht zu erwarten.

Abbildung 4.14 zeigt die relaxierte Struktur einer stöchiometrischen Zn-terminierten Oberfläche. Das Ausmaß der Relaxation ist gering. Die Anordnung der Atome in der Aufsicht (Abb. 4.14a) bleibt erhalten. Es kommt jedoch zu einer Verschiebung der oberflächennahen Atomlagen entlang der c-Achse. Diese Verschiebung ist besonders ausgeprägt auf der O-polaren Oberfläche (vgl. Tab. 4.2). Aufgrund der $1/r$ -Abhängigkeit des elektrostatischen Potentials bewirkt die gegenseitige Verschiebung der Atomlagen eine Reduktion der Madelungenergie des Kristalls. Die Relaxation führt auf diese Weise zu einer Stabilisierung um $18 \text{ meV \AA}^{-2}$ für die O-terminierte und $9 \text{ meV \AA}^{-2}$ für die Zn-terminierte Oberfläche. Die gegenseitige Verschiebung der Atomlagen bleibt jedoch auf die oberflächennahen Atome beschränkt. Sie klingt bereits innerhalb der ersten beiden Doppellagen ab.

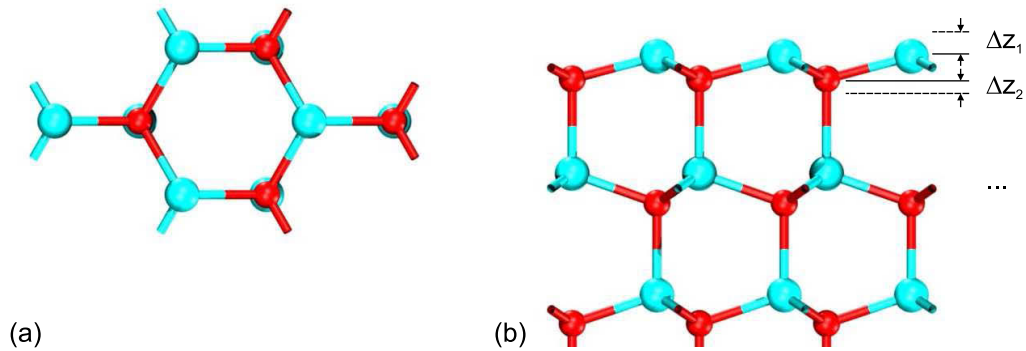


Abbildung 4.14: a) Aufsicht und b) Seitenansicht der relaxierten Struktur einer Zn-terminierten Oberfläche. Die Atompositionen sind identisch mit denen der unrelaxierten idealen Oberfläche. Jedoch nehmen die Abstände der Atomebenen zur Oberfläche hin ab. Türkise Kugeln entsprechen Zink- und rote Kugeln Sauerstoffatomen.

	Δz_1 (Å)	Δz_2 (Å)	Δz_3 (Å)	Δz_4 (Å)	Δz_5 (Å)	Δz_6 (Å)
Zn-polar (0001)	-0.11	+0.04	-0.06	+0.02	-0.03	+0.02
O-polar (000 $\bar{1}$)	-0.27	+0.03	-0.08	+0.01	-0.02	+0.00

Tabelle 4.2: Relaxationen der Atomlagen der stöchiometrischen polaren ZnO-Oberfläche. $\Delta z_i < 0$ bedeutet eine Verschiebung der Atomlage entlang der c-Achse in den Kristall hinein. Die Zählung beginnt mit $i = 1$ an der Oberfläche.

Die hier berechnete Relaxation der ersten Atomlagen ist in Einklang mit früheren theoretischen Berechnungen [102, 103] und ist zumindest für die O-terminierte Oberfläche experimentell bestätigt. Röntgendiffraktometrieuntersuchungen an dieser Oberfläche zeigen eine starke Inwärtsrelaxation der ersten Sauerstofflage von $0.33 \text{ \AA}$ [107].

Für die Zn-terminierte Oberfläche ergeben die gleichen Messungen jedoch eine leichte Auswärtsverschiebung der äußeren Zn-Atomlage von $0.05 \text{ \AA}$ [107]. Die Autoren weisen jedoch darauf hin, daß die beste Anpassung ihrer Meßdaten mit einem unstöchiometrischen Oberflächenmodell erzielt wurde. Es ist leicht vorstellbar, daß Abweichungen der Oberflächenzusammensetzung das Gleichgewicht der Dipole in Kristall und Oberflächen stören und so die Relaxation verändern.

Abbildung 4.15 zeigt die elektronische Struktur der relaxierten Zn- und O-terminierten Oberflächen. Die grau hinterlegten Bereiche entsprechen den in $[0001]$ -Richtung projizierten Volumenbändern. Die dargestellten Oberflächenbänder sind entlang der Hochsymmetriepunkte M' , K' und Γ' der projizierten Oberflächenbrillouinzone berechnet. Die Fermienergie der Oberflächensuperzelle ist als strichpunktierte Linie eingezeichnet. Sie ist ein Maß für einen Elektronenüberschuß, bzw. Elektronenmangel der Zn- und O-terminierten Oberfläche.

An der Zn-terminierten Oberfläche sind die 4s-Orbitale der Oberflächenzinkatome in die Bandlücke des Volumenkristalls abgesenkt. Sie bilden einen Oberflächenzustand (Σ in Abb. 4.15 a). Nach den Überlegungen zur Ladungsträgerbilanz an der Oberfläche trägt jedes Oberflächenzinkatom im Mittel ein halbes Elektron. In der (2×2) -Einheitszelle ist daher das erste Leitungsband mit zwei Elektronen besetzt. Die Fermienergie der Oberflächensuperzelle liegt demnach im Leitungsband.

Die elektronische Struktur der relaxierten Oberflächen wurde bereits in Dichtefunktionalberechnungen von Carlsson untersucht [108]. Allerdings verwendet der Autor in seiner Untersuchung nur die Generalisierte Gradienten Approximation (GGA) ohne zusätzliche Coulombkorrektur für die 3d-Elektronen des Zinks (GGA + U). Die Folge ist eine geringere Bandlücke, sodaß der Zn-4s-Oberflächenzustand bei Carlsson um den Gammapunkt in Resonanz mit dem Volumenvaleenzband liegt. Diese Überlagerung ist ein Artefakt des DFT-inhärenten Bandlückenfehlers. Die Berücksichtigung der Coulombkorrektur in der vorliegenden Arbeit führt zwar zu einer Vergrößerung der Bandlücke auf 1.3 eV , jedoch liegt diese noch immer weit unterhalb des experimentellen Wertes von 3.4 eV . Aus der Tendenz bei Vergrößerung der Bandlücke ist zu vermuten, daß der Abstand des Oberflächenzustands zum Leitungsband bei einer Korrektur der Bandlücke erhalten bleibt. Liegt die Fermienergie nahe dem Leitungsband, wie es aufgrund der natürlichen n -Leitung unbehandelter ZnO-Kristalle zu erwarten ist, so wird die relaxierte Zn-terminierte Oberfläche deshalb metallische Leitung aufweisen. Die Existenz einer Ladungsträgerrandschicht auf der Zn-polaren Oberfläche wird darüberhinaus durch Messungen von Schneck et al. hinsichtlich der transienten UV-Reflektivität der ZnO-Oberflächen bestätigt [109].

Im Gegensatz zur Zn-terminierten Oberfläche weist die O-polare Oberfläche keine Zustände in der Bandlücke auf (vgl. Abb. 4.15 b). Die Relaxation äußert sich hauptsächlich in einer energetischen Verbreiterung des Valenzbands. In diesem Fall zeigen auch die Messungen der transienten UV-Reflektivität von Schneck et al. keinen oberflächenleitfähigen Kanal [109]. Allerdings liegt die Oberflächenfermienergie in der vorliegenden Rechnung aufgrund des Löcherreservoirs der O-polaren Oberfläche im Valenzband. Wegen der geringen Krümmung der Valenzbänder befindet sie sich jedoch nahe der Valenzbandkante und wird im realen Kristall voraussichtlich durch Donatoren des Volumenkristalls kompensiert. Die elektronische Struktur der O-terminierten Oberfläche zeigt also keine anomalen Eigenschaften.

Im Widerspruch hierzu weisen Hall-Messungen von Look et al. insbesondere auf der O-terminierten Oberfläche auf die Ausbildung eines Defektleitungsbandes hin [110]. Allerdings ist die Oberflächendefektdichte stark von der Vorbehandlung der Kristalle abhängig. Während Formiergas-Temperung die Oberflächenleitfähigkeit erhöht kann diese mit UV-Bestrahlung nahezu vollständig unterbunden werden [111]. Auf der O-polaren Oberfläche handelt es sich demnach um einen extrinsischen Effekt.

Der Ursprung des Defektleitungsbandes D_1 der Hall-Meßergebnisse (vgl. Kapitel 3.1) kann demnach mit der Ausbildung eines oberflächenleitfähigen Kanals erklärt werden. Bei hohen Temperaturen wird die Leitfähigkeit vom Donator D_0 des Volumenkristalls bestimmt. Bei tiefen Temperaturen dominiert die Leitung entlang der Oberflächen die elektronischen Transporteigenschaften des Kristalls.

4.2.2 Stabilität der rekonstruierten Oberfläche

Eine Absenkung der Oberflächenenergie über die Relaxation hinaus kann grundsätzlich auf zwei verschiedene Arten erreicht werden. Zum einen können Atome der Oberfläche verschoben werden. Dabei werden offene Bindungen durch die Bildung von Dimeren gesättigt oder die Bindungswinkel an die geänderten Bedingungen an der Oberfläche angepaßt. Zum anderen können Atome aus der Oberfläche herausgelöst oder an der Oberfläche angelagert werden. Treten diese Mechanismen zudem in einem periodisch geordneten Übergitter auf, so spricht man von Rekonstruktion. Wie bereits oben diskutiert, spielt die Bildung von Dimeren an der ZnO-Oberfläche aufgrund der hohen Ionizität der Zn-O-Bindung keine Rolle. Im Folgenden werden daher Rekonstruktionen nichtstöchiometrischer Oberflächen untersucht.

(2×2) -Rekonstruktion

In einer (2×2) -Oberflächeneinheit zelle mit acht Atomen sind zunächst $2^8 = 256$ gitterkonforme Möglichkeiten vorstellbar, Atome zu plazieren. Von dieser Anzahl sind jedoch

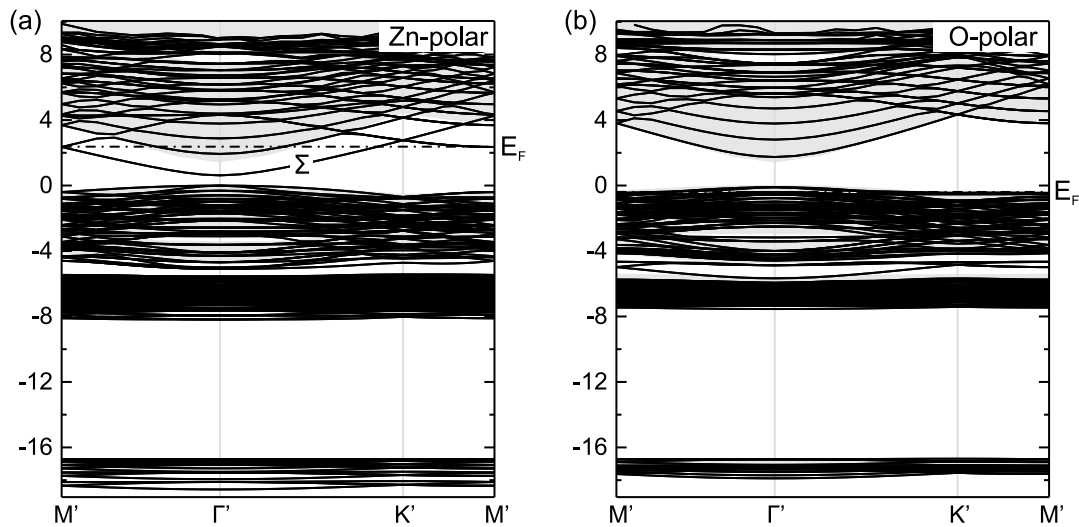


Abbildung 4.15: Projizierte Oberflächenbandstruktur der relaxierten a) zink- und b) sauerstoffterminierten $p(1 \times 1)$ -Oberfläche. Die in $[0001]$ -Richtung projizierten Volumenbänder sind grau schattiert. Auf der Zn-terminierten Oberfläche bildet sich ein Oberflächenzustand Σ in der Bandlücke heraus. Die Lage der Oberflächenfermienergie ist durch eine strichpunktierte Linie markiert.

nur 12 mit der Forderung nach der dreizähligen Symmetrie der Oberfläche kompatibel. Berücksichtigt man zusätzlich, daß Adatome auch *anti sites* und Zwischengitterplätze besetzen können, so erhöht sich die Anzahl möglicher Atompositionen auf 24. Abbildung 4.16 zeigt die relaxierte Struktur möglicher Anordnungen von Adatomen auf der Zn-terminierten Oberfläche. Auffällig ist auch hier wie bei der stöchiometrischen Oberfläche, daß die Abweichung der Atompositionen im Vergleich zur idealen Lage im Kristall nur gering ist. Die größte Relaxation auf der Oberfläche ist dann zu verzeichnen, wenn eine Atomspezies stark in der Überzahl ist. Hier werden zunehmend kovalente Aspekte beispielsweise der Metallbindung der drei Zn-Adatome in 4.16 c) relevant. Das wird besonders deutlich, wenn man den natürlichen Elektronenüberschuß der Zn-terminierten Oberfläche berücksichtigt. Zusätzliche Zn-Adatome verlieren ihre Elektronen nicht an den Kristall und können so kovalente Bindungen zueinander aufbauen.

Die Oberflächenenergie einer Rekonstruktion ist das absolute Maß für ihre Stabilität. Aufgrund der polaren Natur des ZnO-Kristalls sind die Oberflächenenergien der $\{0001\}$ -Oberflächen jedoch nicht ohne Weiteres zugänglich. Das Spalten eines ZnO-Kristalls entlang der Basalebenen erzeugt immer eine Zn- und eine O-terminierte, also zwei nicht äquivalente Oberflächen. Deshalb ist auch die Modellierung einer einzelnen Oberfläche

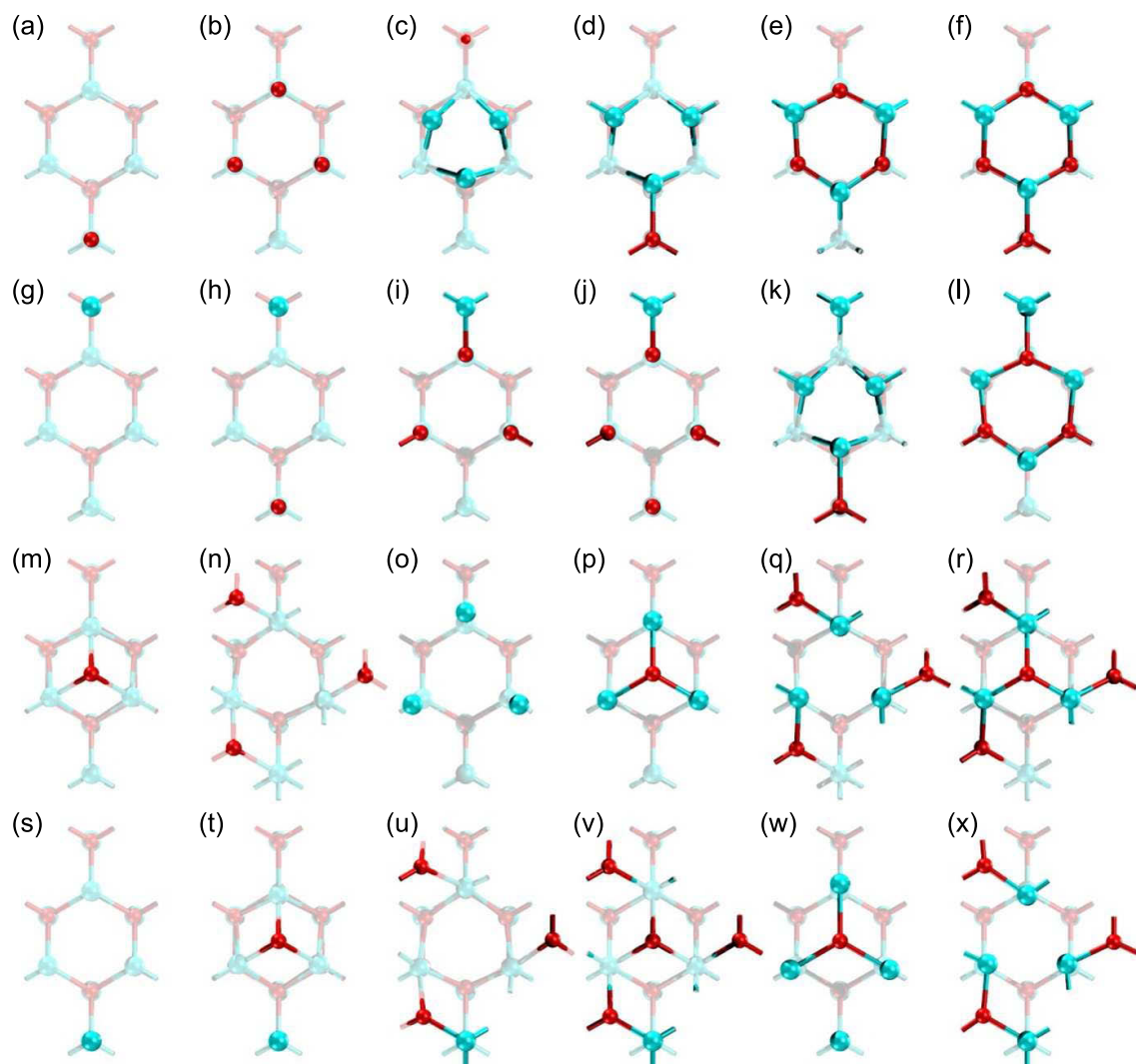


Abbildung 4.16: Relaxierte Strukturen der unstöchiometrischen Zn-terminierten (2×2) -Oberfläche. a) bis l) gitterkonforme Adatome und m) bis x) Adatome auf *anti sites* und Zwischengitterplätzen. Türkise Kugeln entsprechen Zink- und rote Kugeln Sauerstoffatomen.

innerhalb des Superzellenansatzes nicht möglich (vgl. Kapitel 2.2.3). Tatsächlich ist die Kenntnis der absoluten Oberflächenenergie bei der Fragestellung nach der Stabilität einer Rekonstruktion nicht notwendig. Um zu bestimmen, ob und welche Oberflächenstruktur sich im thermodynamischen Gleichgewicht herausbildet, genügt die relative Bildungsenergie in Bezug auf die ideale relaxierte Oberfläche

$$E^f = E_{tot}(\text{rekonstruiert}) - E_{tot}(\text{ideal, relaxiert}) - \sum_i n_i \mu_i. \quad (4.7)$$

Darin bezeichnet E_{tot} die freie Energie der relaxierten rekonstruierten, bzw. der relaxierten idealen Oberfläche. Die Summe in Gl. 4.7 läuft über Adsorbate ($n_i > 0$) bzw. Vakanzen ($n_i < 0$) der rekonstruierten Oberfläche. Die chemischen Potentiale $\mu_i = \mu_i^0 + \Delta\mu_i$ variieren je nach chemischer Umgebung zwischen $\Delta\mu_i = 0$ und der Bindungsenthalpie von ZnO $\Delta\mu_i = \Delta H^f$, wobei die thermodynamische Stabilität von Zinkoxid bei gegebenem $\Delta\mu_{Zn}$ das chemische Potential $\Delta\mu_O = \Delta H^f - \Delta\mu_{Zn}$ festlegt. Die Werte der chemischen Potentiale folgen innerhalb der Grenzen zinkreicher und sauerstoffreicher Umgebung der linearen Interpolation gemäß

$$\begin{aligned} \mu_{Zn} &= \mu_{Zn}^0 + \chi \Delta H^f \\ \mu_O &= \mu_O^0 + (1 - \chi) \Delta H^f, \end{aligned} \quad (4.8)$$

wobei die dimensionslose Größe $\chi = \Delta\mu_{Zn}/\Delta H^f$ mit $0 \leq \chi \leq 1$ die chemische Zusammensetzung der Umgebung charakterisiert.

Abbildung 4.17 zeigt die Bildungsenergie einer Auswahl der (2×2) -Rekonstruktionen der Zn- und O-polaren Oberflächen im Vergleich zur relaxierten $p(1 \times 1)$ -Oberfläche ($E^f = 0$). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die drei energetisch günstigsten Rekonstruktionen aufgeführt. Die Rekonstruktion mit der niedrigsten relativen Energie hat die größte Bildungswahrscheinlichkeit. Genügt die thermische Energie der Oberflächenatome, um etwaige Potentialbarrieren zu überwinden, wird sich daher die Rekonstruktion mit der kleinsten Bildungsenergie $E^f \leq 0$ spontan herausbilden.

Die grundlegende Art der Rekonstruktion ist beiden Oberflächen gemein. Sowohl auf der Zn- als auch auf der O-terminierten Oberfläche bestimmt das Adatom der jeweilig anderen Atomsorte (vgl. Struktur (m) in Abb. 4.16) die vorherrschende Rekonstruktion. Es befindet sich aber nicht auf einem Gitterplatz, sondern im Zwischengitter über einem hexagonalen Kanal im Kristall. Aufgrund der verschiedenen Vorzeichen von χ beim Einsetzen von Gl. 4.8 in Gl. 4.7 zeigen die Bildungsenergien der $O_{ad}(\text{hex})$ - und der V_O -Rekonstruktion auf der Zn-polaren Oberfläche einen entgegengesetzten Verlauf. Während die Bildungsenergie für die Sauerstoffadatomrekonstruktion in zinkreicher Umgebung ($\chi = \Delta\mu_{Zn}/\Delta H^f = 0$) steigt, sinkt die Energie für die Bildung der Sauerstoffvakanz. Die Bildungsenergiekurven schneiden sich bei zinkreicher Umgebung, sodaß auf

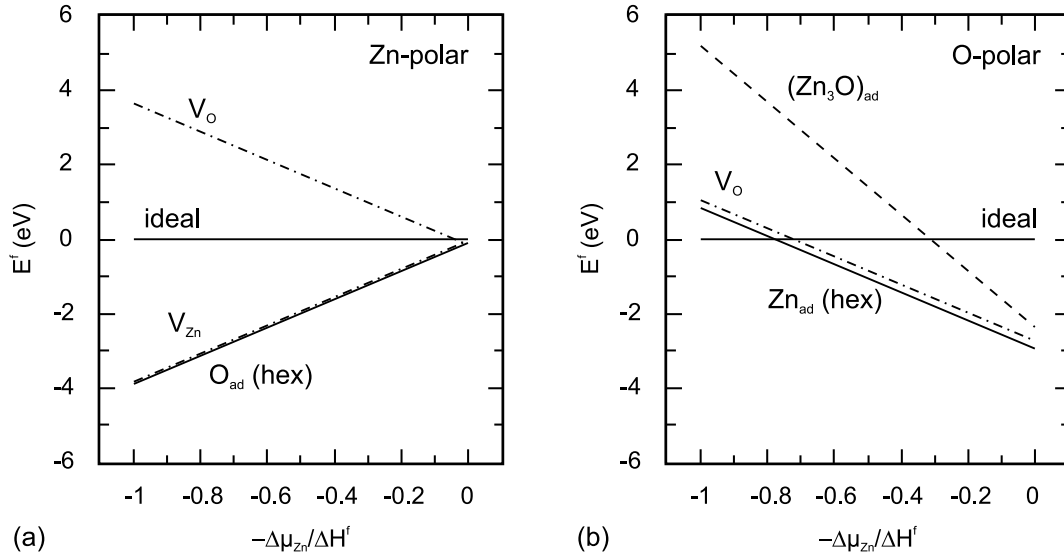


Abbildung 4.17: Bildungsenergie von (2×2) -Rekonstruktionen a) der Zn- und b) der O-terminierten Oberfläche. Die Bildungsenergie ist in Bezug zur idealen relaxierten Oberfläche ($E^f = 0$) angegeben. Die Strukturen V_{Zn} , V_{O} und $\text{O}_{\text{ad}}(\text{hex})$ der Zn-terminierten Oberfläche sind in den Abb. 4.16 (f), (l) und (m) dargestellt, die Struktur $(\text{Zn}_3\text{O})_{\text{ad}}$ entspricht der Abb. 4.16 (i) mit vertauschten Atomsorten. $\Delta\mu_{\text{Zn}}/\Delta H^f = 0$ entspricht zinkreicher Umgebung.

der Zn-polaren Oberfläche nur unter sehr zinkreichen Bedingungen die Sauerstoffvakanz energetisch begünstigt ist.

Auf der O-polaren Oberfläche gibt es hingegen einen zinkarmen Bereich, in dem keine der 24 möglichen Rekonstruktionen eine geringere Bildungsenergie als die $p(1 \times 1)$ -Oberfläche aufweist. Hier ist keine der Rekonstruktionen gegenüber der relaxierten Oberfläche stabil. Dies kann als qualitativer Hinweis verstanden werden, daß die (2×2) -Rekonstruktion der O-terminierten Oberfläche schwerer zu erzeugen ist als die der Zn-terminierten Oberfläche.

Dicht über der Bildungsenergie der Adatomrekonstruktionen liegt die entsprechende Vakanz, auf der zinkterminierten Oberfläche die Zinkvakanz und auf der sauerstoffterminierten Oberfläche die Sauerstoffvakanz. Im ersten Fall sind die Rekonstruktionen ($\text{O}_{\text{ad}}(\text{hex})$ und V_{Zn}) nur etwa 50 meV getrennt, sodaß auf der Zn-terminierten Oberfläche eine Mischung beider Rekonstruktionen zu erwarten ist.

Die bisherige Diskussion beschränkt sich auf den Fall $T=0\text{K}$ und ist daher für den Vergleich mit den experimentellen Beobachtungen nur bedingt geeignet. Man kann die

Diskussion jedoch auch auf endliche Temperaturen ausweiten, indem man eine Temperaturabhängigkeit der chemischen Potentiale zuläßt. Damit wird auch die Änderung der Oberflächenenergie temperaturabhängig, und die energetisch günstigste Oberflächenrekonstruktion wird je nach Temperaturbereich variieren. Die allgemeine Vorgehensweise ist, beispielsweise auf die wasserstoffbedeckte Galliumnitridoberfläche angewandt, in [112] beschrieben. Van de Walle et al. definieren die Änderung der Gibbs freien Energie bei Adsorption an der Oberfläche durch die bereits bekannte Bildungsenergie (Gl. 4.7) und einen zusätzlichen Vibrationsterm ΔF_{vib} , der den Temperatureinfluß der Vibrationen an der Oberfläche beschreibt. Dieser beinhaltet für jede Schwingungsmode ν_i der Oberflächenadsorbate einen Term der Form (Northrup et al. [113])

$$F_{vib}^i = \frac{h\nu_i}{2} - kT \ln \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}, \quad (4.9)$$

also die Nullpunktsenergie der Schwingung und ihre temperaturabhängige Entropie. Auf den Fall der Rekonstruktionen übertragen, erhält man die Gibbs freie Bildungsenergie der Rekonstruktion

$$\Delta G^f = E_{tot}(\text{rekonstruiert}) - E_{tot}(\text{ideal, relaxiert}) - \sum_i n_i \mu_i + \Delta F_{vib}. \quad (4.10)$$

Darin variieren die nunmehr zusätzlich temperaturabhängigen chemischen Potentiale $\mu_i(T) = \mu_i^0(T) + \Delta\mu_i$ wie zuvor im Bereich $\Delta H^f \leq \Delta\mu_i \leq 0$. Diese Vorgehensweise ist sinnvoll, betrachtet man wie Van de Walle et al. nur Adsorbate auf Oberflächen, also nur das Hinzufügen von Atomen. An einer Oberfläche kann man jedoch durch Entfernen oder Hinzufügen einer vollständigen Doppellage ZnO immer wieder äquivalente Oberflächen schaffen. In diesem Zusammenhang führt Gl. 4.10 in eine paradoxe Situation, wenn man statt ΔG^f die Änderung der Oberflächenenergie $\Delta\gamma = \frac{\Delta G^f}{A}$, also die Änderung der Gibbs freien Energie pro Oberfläche, A , betrachtet. Die Oberflächenenergie als Zustandsgröße ist charakteristisch für die mikroskopische Struktur einer Oberfläche. Sie sollte deshalb nicht davon abhängen, ob die entsprechende Oberfläche durch Adsorption oder Desorption von Atomen entstanden ist. Betrachtet man beispielsweise die (2×2) -regelmäßige Anordnung einer Sauerstoffvakanz als rekonstruierte Oberfläche, so ist die Änderung der Oberflächenenergie bei Entfernen eines Sauerstoffatoms $\Delta\gamma = \frac{1}{A} [E_{tot}(V_O) - E_{tot}(\text{ideal, relaxiert}) + \mu_O - \sum F_{vib}^{O,i}]$. Man kann diese Oberfläche jedoch auch durch Hinzufügen einer unvollständigen Lage Zn_4O_3 erhalten, also $\Delta\gamma = \frac{1}{A} [E_{tot}(\text{ideal} + \text{Zn}_4\text{O}_3) - E_{tot}(\text{ideal}) - 4\mu_{\text{Zn}} - 3\mu_{\text{O}} + \sum F_{vib}^{\text{Zn},\text{O},i}]$. Da der Vibrationsbeitrag nach Gl. 4.10 immer eine monoton fallende Funktion der Temperatur ist, wird sofort klar, daß beide Formulierungen der gleichen Oberflächenenergieänderung durch die unterschiedlichen Vorzeichen der chemischen Potentiale gänzlich verschiedene Temperaturabhängigkeiten aufweisen.

Um dieses Problem zu beheben, wird in der vorliegenden Arbeit, abweichend zur Darstellung in [112], eine ebenfalls temperaturabhängige Bindungsenthalpie von ZnO eingeführt. Dann sind alle Größen in Gl. 4.10 temperaturabhängig und man erhält allgemein

$$\Delta\gamma = \frac{1}{A} \left[G(\text{rekonstruiert}) - G(\text{ideal, relaxiert}) - \sum_i n_i \mu_i \right], \quad (4.11)$$

wobei die Vibrationsenergie der Adsorbate bzw. Vakanzen bereits in der Gibbs freien Energie $G = E_{tot} + \sum_i (\frac{h\nu_i}{2} - kT \ln \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}})$ der berechneten Oberflächen enthalten ist. Die Summe läuft darin über die Schwingungsmoden jedes Atoms in der Superzelle. Insbesondere ändert sich durch Hinzufügen einer vollständigen Lage ZnO die Oberflächenenergie nicht, d.h. $\Delta\gamma(\text{ideal} + \text{Zn}_4\text{O}_4) = 0$. Für eine (2×2) -Elementarzelle ergibt sich daraus für die noch fehlende Temperaturabhängigkeit der Bindungsenthalpie

$$\Delta H^f(T) = \frac{1}{4} [E_{tot}(\text{ideal} + \text{Zn}_4\text{O}_4) - E_{tot}(\text{ideal})] - \mu_{\text{Zn}}^0 - \mu_{\text{O}}^0 + F_{\text{vib}}^{\text{Zn}} + F_{\text{vib}}^{\text{O}}. \quad (4.12)$$

Die artifiziell verschiedene Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergieänderung im Beispiel der Sauerstoffvakanz wird dann je nach chemischer Umgebung durch die Temperaturabhängigkeit von ΔH^f in $\Delta\mu_{\text{O}}$ bzw. $\Delta\mu_{\text{Zn}}$ kompensiert. Zurück bleibt die physikalisch sinnvolle Temperaturabhängigkeit der Gibbs freien Bildungsenergie unabhängig davon, ob die Rekonstruktion durch Entfernen einiger Atome, oder durch Hinzufügen einer unvollständigen Doppellage entstanden ist.

Auf diese Weise lassen sich die Bildungsenergien bzw. die Oberflächenenergieänderung der rekonstruierten (2×2) -Oberflächen in Bezug auf die ideale $p(1 \times 1)$ -Oberfläche auch für endliche Temperaturen berechnen. Um den Entropiebeitrag zur Gibbs freien Energie zu bestimmen, müßten hierzu die Schwingungsmoden jedes Atoms in jeder rekonstruierten Superzelle berechnet werden. Es zeigt sich jedoch, daß die Schwingungsfrequenzen der Oberflächenatome nur wenig von denen im inneren der Superzelle abweichen (vgl. Tabelle 4.3). Im Folgenden wird daher vereinfachend angenommen, daß jedes Atom unabhängig von der konkreten Umgebung jeweils drei Schwingungsmoden mittlerer Frequenz besitzt, zwei in der Basalebene und eine entlang der c-Achse. Durch Hinzufügen einer Doppellage ZnO verändern sich die Schwingungsmoden an der Oberfläche nicht. Allerdings kommen je Atom auf diese Weise drei neue Volumenmoden hinzu. Daher werden für die Berechnung der Vibrationsterme nicht die Frequenzen der Oberflächenmoden, sondern die der Volumenatome verwendet (vgl. Tabelle 4.3).

Der Fehler der durch diese Vereinfachung entsteht ist verhältnismäßig gering, da der Entropieterm in Gl. 4.9 für große Temperaturen wie $-kT \ln \frac{h\nu}{kT}$ wächst. In die Entropie geht also nur die Größenordnung der Schwingungsenergie gegenüber kT ein. Zur konkreten Abschätzung der Abweichung sind in Tabelle 4.3 beispielhaft die Schwingungsmoden des Sauerstoffadatoms auf der Zn-terminierten Oberfläche angegeben. Die

Atomspezies	Zn-polar ν (cm ⁻¹)	O-polar ν (cm ⁻¹)	Volumen ν (cm ⁻¹)	Schwingungsrichtung
Sauerstoff	446	493	449	zweifach entartet, Basalebene parallel c-Achse
	317	235	435	
Zink	218	237	210	zweifach entartet, Basalebene parallel c-Achse
	88	138	203	
O _{ad} (hex)	375			zweifach entartet, Basalebene parallel c-Achse
	410			

Tabelle 4.3: Berechnete Schwingungsmoden von Zink- und Sauerstoffatomen auf Zn-polarer und O-polarer ZnO-Oberfläche und im Volumenkristall.

Abweichung zur Schwingungsfrequenz eines Sauerstoffatoms im Volumenkristall beträgt 74 cm^{-1} bzw. 25 cm^{-1} . Damit wird die Vibrationsenergie des Sauerstoffatoms in Gl. 4.9 um etwa 40 meV bei $T = 1200 \text{ K}$ unterschätzt (relativ etwa 15 %). Verglichen mit der typischen Genauigkeit der dichtefunktionaltheoretischen Berechnungen ist diese Annahme gerechtfertigt.

Auf diese Weise können die singulären Ergebnisse aus Abbildung 4.17 in ein Phasendiagramm überführt werden. Hierzu wird für jede Rekonstruktion die relative Gibbs freie Bildungsenergie nach Gl. 4.10 unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der chemischen Potentiale (vgl. Kapitel 2.2.4) und der Bildungsenthalpie aus Gl. 4.12 berechnet. Die Rekonstruktion mit der geringsten Bildungsenergie bei gegebener Temperatur und chemischer Umgebung wird dann als stabile Phase in das Phasendiagramm übertragen. Jeder Schnitt mit $T = \text{konst.}$ durch das Phasendiagramm entspricht demnach einem Bildungsenergiendiagramm ähnlich der Abb. 4.17 bei gegebener Temperatur.

Abbildung 4.18 zeigt die Phasendiagramme der günstigsten (2×2) -Rekonstruktionen der polaren ZnO-Oberflächen. Wie man von der erstaunlichen Stabilität der Adatom-Rekonstruktionen für $T = 0 \text{ K}$ bereits vermuten könnte, zeigen auch die Phasendiagramme keine große Vielfalt an möglichen Rekonstruktionen. Sie werden ebenso von den Rekonstruktionen O_{ad}(hex) auf der (0001)- bzw. Zn_{ad}(hex) auf der (000 $\bar{1}$)-Oberfläche dominiert. Einen Eindruck von der Stabilität dieser Zwischengitterrekonstruktionen erhält man aus dem Vergleich der Bindungsenergien von Adatomen die auf einem Gitterplatz bzw. im Zwischengitter gebunden sind. So führt die geringfügige Verschiebung eines Sauerstoffatoms von einem Gitterplatz in das Zwischengitter auf der Zn-terminierten Oberfläche zu einer bemerkenswerten Energieabsenkung von 2.6 eV pro (2×2) -Einheitszelle. Anhand der Oberflächenbandstrukturen beider Strukturen lässt sich nachvollziehen, wodurch dieser verhältnismäßig große Energiegewinn zustande kommt. Abbildung 4.19 a) zeigt die Oberflächenbandstruktur eines gitterkonformen Sauerstoffatoms auf der Zn-terminierten Oberfläche. In dieser Struktur ist das Sauerstoffatom einzig mit seinem

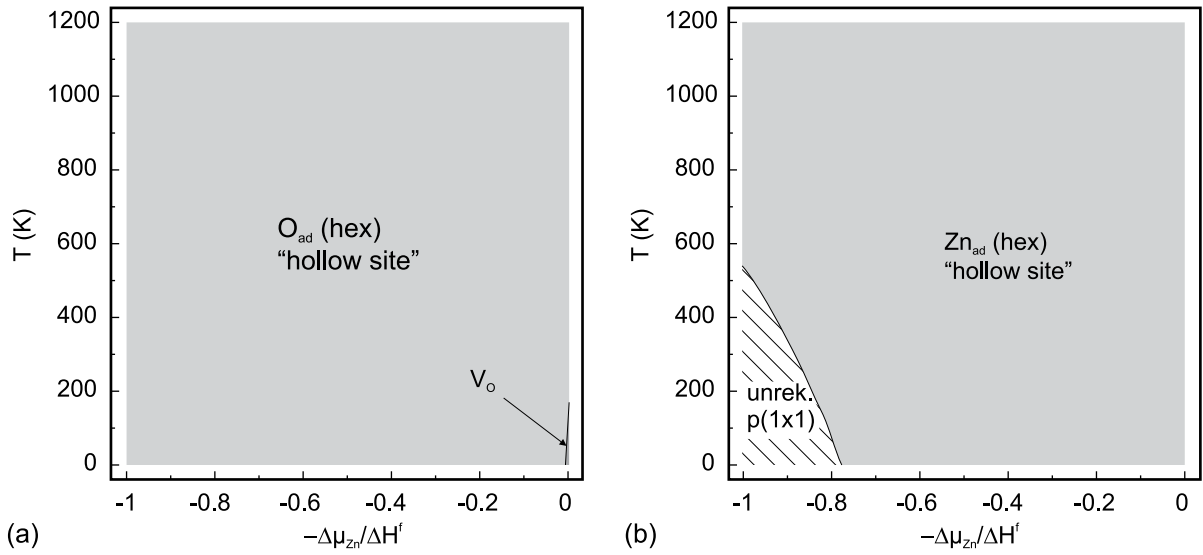


Abbildung 4.18: Phasendiagramm der (2×2) -Rekonstruktionen von a) Zn-terminierter (0001)- und b) O-terminierter (0001̄)-Oberfläche. $\frac{\Delta\mu_{Zn}}{\Delta H^f} = 0$ entspricht zinkreichen Bedingungen, Sauerstoffpartialdruck $p = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar.

$2p_z$ -Orbital an die Oberfläche gebunden. Der Überlapp dieses Orbitals mit dem Zn-Ionenrumpf der Oberfläche ist größer als der der $2p_x$ - und $2p_y$ -Orbitale. Der $2p_z$ -Zustand ist daher energetisch unter das $2p_x$ - und $2p_y$ -Orbital abgesenkt. Die ungebundenen $2p_{x,y}$ -Orbitale sind jedoch trotzdem mit Elektronen gefüllt, die sie teilweise aus den $4s$ -Zuständen der Oberflächenzinkatome beziehen. Dies und die exponierte Lage des Sauerstoffadatoms erklären die energetisch ungünstige Position der $2p$ -Orbitale im oberen Bereich der Bandlücke nahe dem Leitungsband. Das elektrostatische Potential der Zinkionenrumpfe nimmt zum Vakuum hin ab. Daher ist auch das Sauerstoff- $2s$ -Orbital aus dem $2s$ -Band der Kristallatome abgespalten. Dieses trägt ebenfalls zur vergleichsweise hohen Energie dieser Rekonstruktion bei.

Das Sauerstoffadatom im Zwischengitter (Abb. 4.19 b) ist stärker in den Kristallverbund integriert, der Überlapp der nun bindenden $2p_x$ - und $2p_y$ -Orbitale mit den angrenzenden Zn-Ionenrumpfen ist entsprechend größer. Diese $2p$ -Orbitale werden energetisch unter das nun partnerlose $2p_z$ -Orbital abgesenkt (vgl. Abb. 4.19 b). Auch das $2s$ -Orbital des Sauerstoffadatoms erfährt eine deutliche Reduktion seiner Energie im Vergleich zum gitterkonformen Sauerstoffadatom. Die Projektion dieses Zustands auf die Basisfunktionen zeigt neben dem $2s$ -Charakter keine nennenswerte Beimischung anderer Wellenfunktionen. Eine direkte Beteiligung des $2s$ -Zustands an der Bindung, beispielsweise in Form eines sp^2 -Hybrids lässt sich also ausschließen. Dies bestätigt erneut den ionischen Cha-

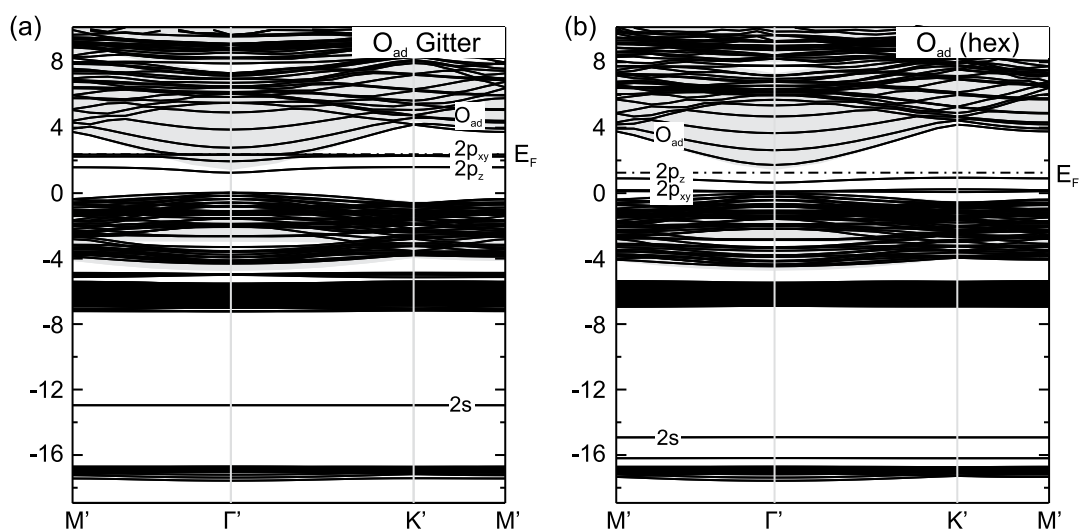


Abbildung 4.19: Projizierte Oberflächenbandstruktur a) des O-Adatoms auf einem Gitterplatz und b) des O-Adatoms auf dem Zwischengitterplatz auf der (0001)-Oberfläche. Die in [0001]-Richtung projizierten Volumenbänder sind grau schattiert. Die Lage der Oberflächenfermienergie ist durch eine strichpunktierte Linie markiert.

rakter des ZnO-Kristalls und läßt vermuten, daß die Energieabsenkung des 2s-Orbitals vor allem von der elektrostatisch günstigen Nähe zu den drei positiven Zinkionenrümpfen an der Oberfläche herrührt. Die außergewöhnliche Stabilität des Sauerstoffadatoms auf dem Zwischengitterplatz wird also sowohl durch den Gewinn an Bindungspartnern, als auch durch die elektrostatisch günstige Struktur bedingt.

Auf der O-terminierten Oberfläche zeigt sich das Zinkadatom, wiederum auf dem Zwischengitterplatz, als die günstigste (2×2)-Rekonstruktion (vgl. Abb. 4.18 b). Abbildung 4.20 zeigt die relaxierte Struktur der $\text{Zn}_{\text{ad}}(\text{hex})$ -Rekonstruktion sowie ihre Oberflächenbandstruktur. Die Fermienergie der Oberflächensuperzelle liegt in der Bandlücke. Die Ladungsbilanz von Leitungs- und Valenzband ist ausgeglichen, da der Ladungsmangel der O-polaren Oberfläche von zwei Elektronen je (2×2)-Elementarzelle vollständig durch die 4s-Elektronen des adsorbierten Zn-Atoms kompensiert wird. Der 4s-Zustand des adsorbierten Zn-Atoms spaltet am Rand der Brillouinzone (Hochsymmetriepunkte K' und M' der Abb. 4.20 b) aus dem Leitungsband ab. Aus dem s-artigen Zustand bildet sich ein flaches Band Σ_{Zn} , dessen Aufenthaltswahrscheinlichkeit hauptsächlich am Zinkatom des Zwischengitterplatzes lokalisiert ist (vgl. Abb. 4.20 a). In der Nähe des Zentrums der Brillouinzone geht dieser Zustand in eine Leitungsbandresonanz über. Ein weiterer Oberflächenzustand löst sich aus dem Verbund der Kristallbänder. Es handelt sich um

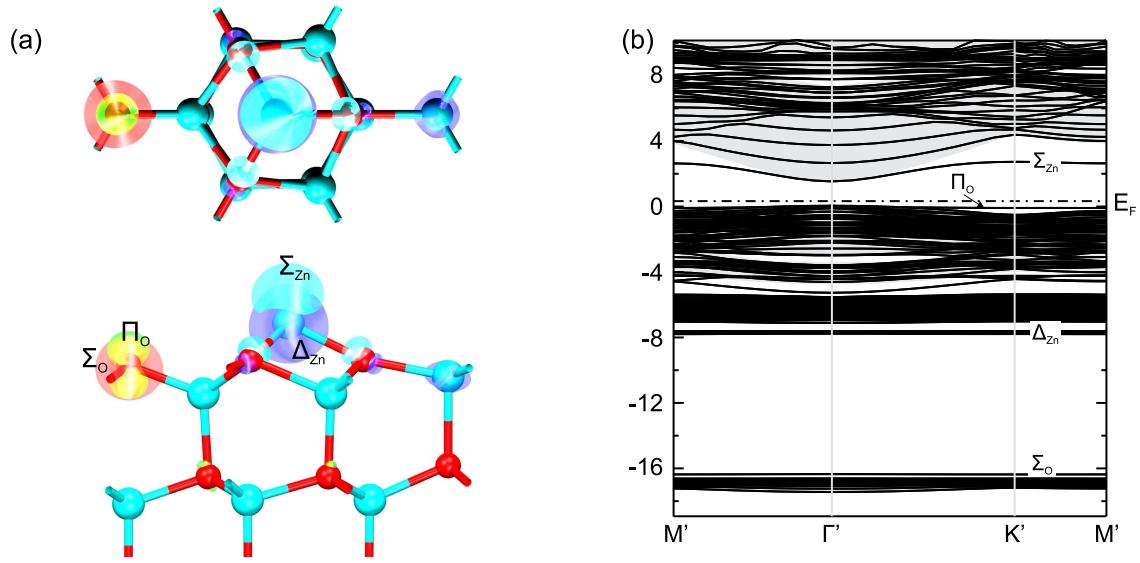


Abbildung 4.20: a) Auf- und Seitenansicht der Zn_{ad}(hex)-Rekonstruktion der O-polaren Oberfläche und b) ihre Oberflächenbandstruktur. Die markierten Bänder entsprechen den partiellen Ladungsdichten des Strukturbildes. Die Ladungsdichte der Isoflächen beträgt $\rho_{iso} = 0.2 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Türkise Kugeln entsprechen Zink- und rote Kugeln Sauerstoffatomen.

das p_z -Orbital eines Sauerstoffatoms. Interessanter Weise ist der um den K'-Punkt auftretende Oberflächenzustand Π_O nicht an den drei bindenden, sondern an dem freien Oberflächensauerstoffatom lokalisiert. Im Vergleich mit der Bandstruktur der relaxierten $p(1 \times 1)$ -Oberfläche (vgl. Abb. 4.15) zeigt sich auch dort dieser Zustand um den K'-Punkt jedoch mehrfach entartet. Die Adsorption des Zn-Atoms im Zwischengitter führt demnach zu einer Absenkung der O-2p-Orbitale insbesondere um den K'-Punkt am Rand der Brillouinzone. Ein großer Anteil der Absenkung der Oberflächenenergie in Folge der Zn_{ad}(hex)-Rekonstruktion stammt auch aus der Bindungsenergie der Zn-3d-Elektronen. Die 3d-Orbitale des Adatoms erfahren eine Energieabsenkung von etwa 0.6 eV je Zustand. Die d-Elektronen des Zn-Adatoms sind demnach maßgeblich an der Stabilität der Rekonstruktion beteiligt. Eine direkte Bindungsbeteiligung ist wegen der ausschließlichen Lokalisierung am Zn-Adatom jedoch unwahrscheinlich.

Die Zn_{ad}(hex)-Rekonstruktion bestimmt die Struktur der O-polaren Oberfläche über einen weiten Temperatur- und chemischen Potentialbereich. Bei geringen Temperaturen und zinkarmer Umgebung ist jedoch keine der 24 möglichen Rekonstruktionen stabil. Allerdings verringert sich der chemische Potentialbereich ohne stabile Rekonstruktion

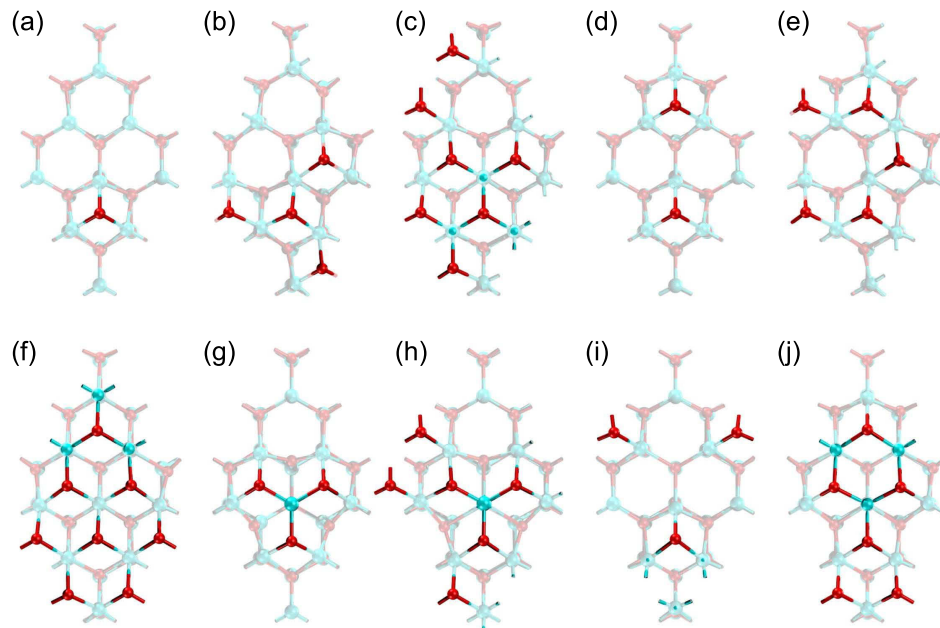


Abbildung 4.21: Relaxierte Strukturen der möglichen Adatompositionen auf der Zn-terminierten (3×3) -Oberfläche. Die Atome des Volumenkristalls sind grau hinterlegt. Zusätzlich farbige Zinkatome gehören zum Volumen, treten jedoch aus der Oberfläche hervor. Türkise Kugeln entsprechen Zink- und rote Kugeln Sauerstoffatomen.

mit steigender Temperatur, sodaß das Adatom bei Temperaturen über 500 K zur vorherrschenden Rekonstruktion über den gesamten chemischen Potentialbereich wird.

(3×3) -Rekonstruktion

Die nahezu ausschließliche Bedeutung des Zwischengitteradatoms für die (2×2) -Rekonstruktion läßt vermuten, daß auch größere Anordnungen dieser Adatome zu stabilen Rekonstruktionen führen. Die nachfolgenden Berechnung möglicher (3×3) -Rekonstruktionen beschränken sich daher auf die verschiedenen Anordnungen von Zwischengitteradatom auf der Oberfläche. Nach den Vorgaben über die Symmetrie der Oberfläche sind hierzu 10 verschiedene Konfigurationen möglich.

Abbildung 4.21 zeigt die relaxierten Strukturen am Beispiel der Zn-terminierten Oberfläche. Wie bereits an der (2×2) -Rekonstruktion diskutiert ist auch bei den (3×3) -Rekonstruktionen die Verschiebung der Oberflächenatome nur gering. Die größte Re-

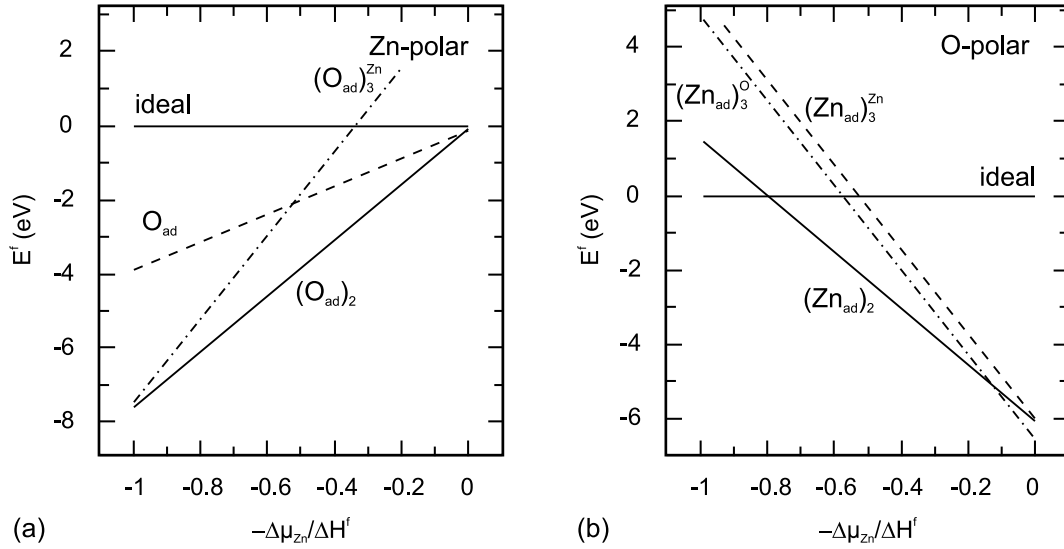


Abbildung 4.22: Relative Bildungsenergie E^f der günstigsten (3×3) -Adatomrekonstruktionen a) der Zn-terminierten und b) der O-terminierten Oberfläche bezüglich der jeweiligen relaxierten $p(1 \times 1)$ -Oberfläche. Die Konfigurationen O_{ad} , $(\text{O}_{\text{ad}})_2$ und $(\text{O}_{\text{ad}})_3^{\text{Zn}}$ entsprechen den Strukturen (a), (d) und (g) der Abb. 4.21. Die Strukturen $(\text{Zn}_{\text{ad}})_2$, $(\text{Zn}_{\text{ad}})_3^{\text{O}}$ und $(\text{Zn}_{\text{ad}})_3^{\text{Zn}}$ der O-polaren Oberfläche entsprechen den Strukturen (d), (g) und (i) mit vertauschten Atomsorten.

laxation parallel zur Oberfläche findet man erneut bei den Rekonstruktionen, die eine große Anzahl von Adatomen aufweisen (Struktur (h) in Abb. 4.21).

Die größere Oberflächenelementarzelle der (3×3) -Rekonstruktionen lässt nun auch die Anordnung benachbarter Zwischengitteradatom zu. Dabei gibt es verschiedene Konfigurationen, bei denen jeweils drei Zwischengitteratome ein direktes Oberflächenatom oder ein Atom der zweiten Lage umschließen (Struktur (g) bzw. (i) in Abb. 4.21). Bei ersteren ändert sich hierdurch die Koordination des zentralen Oberflächenatoms von der tetraedrischen Bindung des Wurtzitkristalls zu einer verzerrt oktaedrischen Bindung ähnlich der NaCl-Struktur. Die Relaxation dieser Verzerrung führt zu einer Verschiebung des zentralen Oberflächenatoms in Richtung der c-Achse aus der Basalebene hinaus (türkise Atome der Abb. 4.21).

Abbildung 4.22 zeigt die Bildungsenergien der günstigsten Rekonstruktionen zunächst für $T = 0$ K. Die Zn-terminierte Oberfläche ist auch im Fall der (3×3) -Periodizität über den gesamten chemischen Potentialbereich rekonstruiert. Dabei bildet die Konfiguration zweier O-Adatome die vorherrschende Rekonstruktion (Struktur (d) in Abb. 4.21). Nur un-

ter sehr sauerstoffarmen Bedingungen ist die periodische Anordnung eines einzelnen O-Adatoms energetisch bevorzugt (Struktur (a) in Abb. 4.21). Auf der O-polaren Oberfläche ist ebenfalls die Struktur zweier Zwischengitteradatomate die dominierende Rekonstruktion. Allerdings gibt es auch hier, wie bei den (2×2) -Rekonstruktionen der O-terminierten Oberfläche einen Bereich, in dem die unrekonstruierte Oberfläche stabiler ist als jede der hier untersuchten Rekonstruktionen. Da die (3×3) -Oberflächenelementarzelle auch größere Adatomstrukturen zuläßt, schließt sich unter zinkreichen Bedingungen auf der O-terminierten Oberfläche noch ein Bereich an, in dem die Anordnung dreier Zinkadatomate je Einheitszelle stabil ist. Dabei ist die Bindung der drei Zn-Adatomate zu einem sechsfach koordinierten zentralen Sauerstoffatom energetisch günstiger als zwei Bindungen zu je zwei fünffachkoordinierten Oberflächenatomen (Struktur (g) bzw. (i) in Abb. 4.21).

Der Vergleich der Bildungsenergien der einzelnen Strukturen bei verschiedener Temperatur führt analog zur (2×2) -Rekonstruktion zu einem Phasendiagramm der Zwischengitterrekonstruktionen (vgl. Abb. 4.23). Auf der Zn-terminierten Oberfläche ändern sich die Verhältnisse mit steigender Temperatur nur unwesentlich. Die (3×3) -regelmäßige Anordnung zweier O-Adatomate ist über nahezu den gesamten Temperaturbereich stabil. Für Temperaturen über 200 K verschwindet zudem die Phase des einzelnen Zwischengitteradatoms.

Mit steigender Temperatur verschwindet auch der unrekonstruierte Bereich der O-terminierten Oberfläche. Ab etwa 500 K ist auch diese Oberfläche über den gesamten Bereich der chemischen Umgebung rekonstruiert. Hier zeigt die O-polare Oberfläche hauptsächlich die $(\text{Zn}_{\text{ad}})_2$ -Rekonstruktion, also zwei isolierte Adatomate im Zwischengitter. Unter zinkreichen Bedingungen existiert über den gesamten Temperaturbereich die Variante mit drei Zn-Adatomaten im Zwischengitter $(\text{Zn}_{\text{ad}})_3^{\text{O}}$ (vgl. Strukturen (d) und (g) in Abb. 4.21). Das Fehlen einer solchen Phase innerhalb der (2×2) -Rekonstruktionen auf der O-terminierten Oberfläche ist durch Symmetrieüberlegungen zu erklären. Danach ist es nicht möglich zwei Zwischengitteradatomate so anzuordnen, daß die dreizählige Rotationssymmetrie erfüllt würde. Mögliche Anordnungen von drei oder vier Adatomaten im Zwischengitter führen jedoch zur Überkompensation der gebrochenen Oberflächenbindungen und sind daher energetisch ungünstig. Die Konfigurationen in denen sich die Adatomate isoliert auf Zwischengitterplätzen befinden besitzen demnach die geringste Oberflächenenergie. Für die (2×2) -rekonstruierte Oberfläche bedeutet dies eine zusätzliche 25%ige Bedeckung und für die (3×3) -Rekonstruktion eine rund 22%ige Bedeckung der Oberfläche mit entsprechenden Adatomaten. Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, daß die elektrostatisch stabile Bedeckung im idealen Wurtzitkristall bei 25%, durch die Verzerrung im realen Gitter jedoch bei etwa 24% liegt.

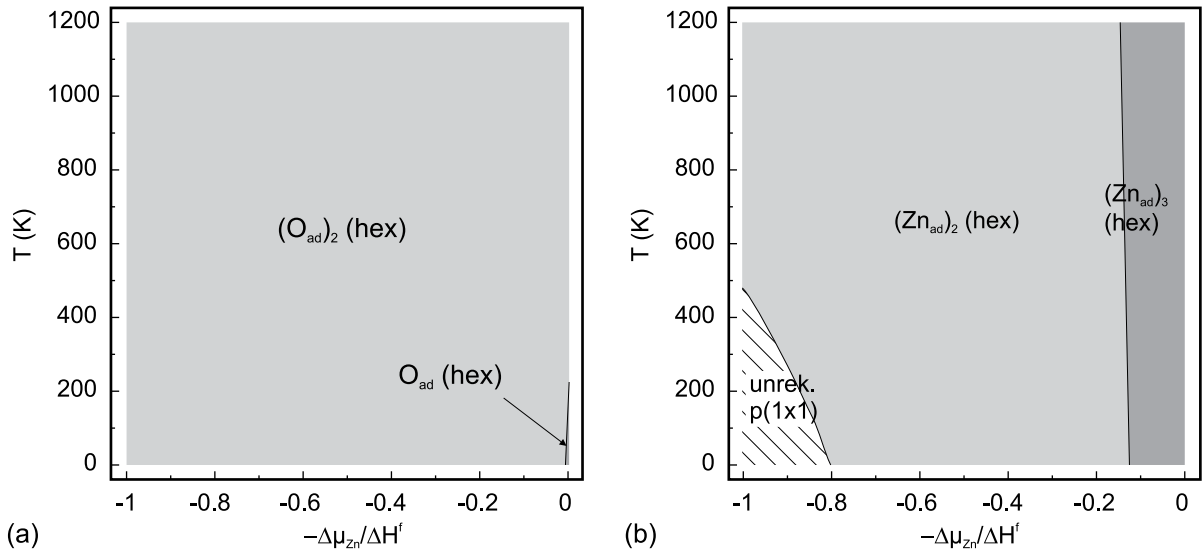


Abbildung 4.23: Phasendiagramm der (3×3) -Rekonstruktionen von a) Zn-terminierter (0001) - und b) O-terminierter $(000\bar{1})$ -Oberfläche. $\frac{\Delta\mu_{\text{Zn}}}{\Delta H^f} = 0$ entspricht zinkreichen Bedingungen. Die Rekonstruktionen $\text{O}_{\text{ad}}(\text{hex})$ und $(\text{O}_{\text{ad}})_2(\text{hex})$ entsprechen den Strukturen (a) und (d) der Abbildung 4.21. Die Strukturen $(\text{Zn}_{\text{ad}})_2(\text{hex})$ und $(\text{Zn}_{\text{ad}})_3(\text{hex})$ entsprechen qualitativ den Abbildungen (d) und (g) mit vertauschten Atomsorten. Sauerstoffpartialdruck $p = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$.

Stabilität polarer Oberflächen

Aufgrund der alternierenden Folge von Ebenen geladener Ionen weist der Zinkoxidkristall in c-Richtung ein Dipolmoment auf. Spaltet man den Kristall entlang der Basalebenen, so entstehen polare Oberflächen, die mit einem Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche besetzt sind. Es handelt sich daher um sogenannte Tasker-Typ-3 Oberflächen [114]. Abbildung 4.24 a) zeigt den Kristallaufbau nahe der O-terminierten Zinkoxidoberfläche. Die wechselseitig geladenen Ebenen von Zink- und Sauerstoffionen sind im Abstand $R_1, R_2, R_1, R_2, \dots$ mit den Flächenladungen $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_i, \pm\sigma_{i+1}, \dots$ angeordnet. Aufgrund der gebrochenen Zn-O-Bindungen bzw. abweichender Stöchiometrie der Oberfläche weicht die Ladung der ersten i oberflächennahen Ionenlagen von den idealen Flächenladungen im inneren des Kristalls ab. Die Flächenladungen der übrigen Lagen ab $i + 1$ kompensieren sich jeweils paarweise. Der an der idealen Oberfläche bestehende Potentialsprung führt zu einem monotonen Anwachsen des mittleren elektrostatischen Potentials mit der Anzahl der Doppelschichten. Die elektrostatische Energie entsprechender makroskopischer ZnO-Kristalle divergiert (vgl. Abb. 4.24 b). D.h. die unrekonstruierte

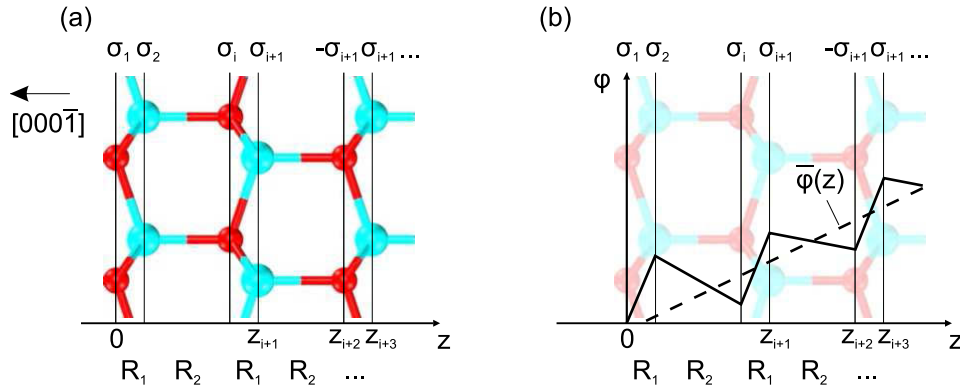


Abbildung 4.24: a) Schematische Darstellung der Stapelfolge der wechselseitig geladenen Basalebenen und b) elektrostatischer Potentialverlauf $\varphi(z)$ an der O-terminierten Oberfläche. Aufgrund fehlender Bindungspartner an der Oberfläche tragen die ersten i Ionenlagen eine abweichende Flächenladung σ_i . Ab der $i + 1$ Lage kompensieren sich die Flächenladungen benachbarter Ebenen. Für die ideale Oberfläche wächst das mittlere elektrostatische Potential $\bar{\varphi}(z)$ mit der Anzahl der Doppelebenen kontinuierlich an und divergiert für makroskopische Kristalle. Türkise Kugeln entsprechen Zink- und rote Kugeln Sauerstoffatomen.

ideale polare Oberfläche ist elektrostatisch instabil. Zur Stabilisierung dieser Oberflächen muß die Oberflächenladung $\sigma_1 + \dots + \sigma_i$ das innere Dipolmoment des Kristalls kompensieren. Die Bedingung für die Stabilität polarer Oberflächen des Tasker-Typ-3 ergibt sich aus der Integration der Poisson-Gleichung

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = -\frac{\sigma}{\epsilon} \quad (4.13)$$

mit der Flächenladungsdichte $\sigma(z) = \sum_i \sigma_i \delta(z - z_i)$. Diese liefert für den Potentialsprung $\Delta\varphi = \varphi(z_{i+3}) - \varphi(z_{i+1})$ ab der Doppellage $i + 1$

$$\Delta\varphi = -\frac{1}{\epsilon} \left[(\sigma_1 + \dots + \sigma_i)(R_1 + R_2) + \sigma_{i+1} \begin{cases} R_1 & \text{für } i \text{ gerade} \\ R_2 & \text{für } i \text{ ungerade} \end{cases} \right]. \quad (4.14)$$

Als Bedingung für ein konstantes mittleres elektrostatisches Potential muß $\Delta\varphi$ verschwinden und daher

$$\sigma_1 + \dots + \sigma_i = -\frac{\sigma_{i+1}}{R_1 + R_2} \begin{cases} R_1 & \text{für } i \text{ gerade} \\ R_2 & \text{für } i \text{ ungerade} \end{cases}. \quad (4.15)$$

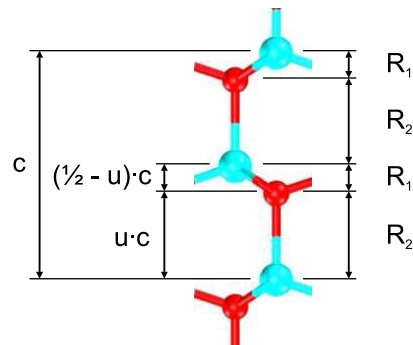


Abbildung 4.25: Bestimmung des Abstandsverhältnisses $\frac{R_2}{R_1}$ der Ionenlagen im Wurtzitgitter.

In der Wurtzitstruktur spiegelt sich das Verhältnis $\frac{R_2}{R_1}$ im Strukturparameter u wider. Nach Abbildung 4.25 gilt für das Verhältnis der Abstände $\frac{R_2}{R_1} = \frac{u}{0.5-u}$. Für die ideale Wurtzitstruktur ist $u = \frac{3}{8}$ [115] und daher $\frac{R_2}{R_1} = 3$. Aus der DFT-Rechnung am realen ZnO-Kristall ergibt sich abweichend $\frac{R_2}{R_1} \approx 3.15$.

Setzt man für die oberflächennahen Ionenlagen die gleiche formale Ladung ± 2 , wie für die inneren Kristallebenen an, so ergibt sich eine Diskrepanz von einem halben Elektron je Oberflächenelementarzelle. Für die Stabilisierung der polaren ZnO-Oberflächen müssen demnach die Flächenladungen der ersten Atomlagen des Kristalls in einer Weise variiert werden, die mit Gleichung 4.15 verträglich ist. Hierzu sind folgende Mechanismen möglich:

- Elektronentransfer an stöchiometrischen Oberflächen. Ist die Stöchiometrie der Oberfläche festgelegt, so kann der Ausgleich der Flächenladung der ersten Ionenlagen nur durch Umladen von Oberflächenzuständen hergestellt werden. Die Ansammlung von Ladung an Grenzflächen bedingt jedoch zusätzliche elektrostatische Energie, die der Minimierung der Oberflächenenergie entgegenwirkt. Dieser Stabilisierungsmechanismus ist daher für Oberflächen wahrscheinlich, für die keine energetisch günstigere Rekonstruktion existiert.
- Abweichungen der Oberflächenzusammensetzung von der Stöchiometrie des Kristalls. Durch Fehlstellen und kristalleigene Adatome wird die Flächenladung an der Oberfläche ebenfalls beeinflusst. Nosker et al. argumentieren beispielsweise, daß die polaren Zinkoxidoberflächen durch Entfernen eines Viertels der äußersten Ionenlage stabilisiert werden können [96]. Im Folgenden wird darüber hinaus gezeigt, daß auch die hier vorgestellten energetisch günstigeren Adatomrekonstruktionen (vgl. Abschnitt 4.2.2) elektrostatisch stabil sind.

- Adsorption geladener Fremdionen. Kristalleigene Adatome können auch durch Fremdatome, wie Wasserstoff, Kohlenstoff oder ganze Moleküle ersetzt werden. Insbesondere Wasserstoffadsorbate sind wahrscheinliche Kandidaten und darüber hinaus experimentell nur schwer nachzuweisen.

Es soll zunächst untersucht werden, wie die stöchiometrischen polaren Oberflächen stabilisiert werden können. Aus der Elektronenbilanz an den polaren Oberflächen geht hervor, daß die ideale O-terminierte Oberfläche ein Reservoir von Löchern darstellt. Berücksichtigt man diese Oberflächenladung, so ergibt sich für die Ladung in der ersten Ionenlage abweichend $\sigma_1 = -1.5$. Die Gleichheit in 4.15 ist damit hergestellt, die geladene Oberfläche ist stabil. Ebenso erfüllt der Elektronenüberschuß an der zinkterminierten Oberfläche mit der formalen Flächenladung $\sigma_1 = +1.5$ das Stabilitätskriterium. Die stöchiometrischen Oberflächen sind demnach elektrostatisch stabil, wenn ihre *natürliche* Oberflächenladung berücksichtigt wird.

Diese Eigenschaft der idealen polaren ZnO-Oberflächen läßt sich sogar auf nicht stöchiometrische Oberflächen ausweiten. Jede beliebige Kombination von Zink- und Sauerstoffbedeckungen erfüllt Gleichung 4.15, solange die Ladung der einzelnen Ionen und die entstehende Oberflächenladung berücksichtigt wird. Am Beispiel einer O-terminierten Oberfläche mit 50 % Sauerstoffvakanz ergibt sich folgende Bilanz. Berücksichtigt man nur die Formalladung ± 2 der Ionen und nicht die Oberflächenladung, so erhält man aufgrund der Teilbesetzung der ersten Sauerstofflage für die Flächenladungsdichten $\sigma_1 = 0.5 \cdot (-2)$, $\sigma_2 = +2$, $\sigma_3 = -2$, ... Elektronen je Elementarzelle. Mit $i = 1$ in Gl. 4.15 erhält man eine Differenz von einem halben Elektron je Elementarzelle. Die Oberfläche besitzt demnach ein halbes Elektron je Elementarzelle zu wenig um das Stabilitätskriterium zu erfüllen.

Betrachtet man jedoch den Ladungstransfer zwischen den Ionenlagen sowie die zurückbleibende Oberflächenladung ergibt sich folgendes Bild. Die erste Sauerstofflage ist nur zur Hälfte besetzt und kann daher statt zwei nur ein Elektron je Elementarzelle aufnehmen. Gleichzeitig bringt die erste Zinklage zwei Elektronen je Elementarzelle in den Kristall ein. Davon wird im Mittel ein halbes Elektron je Einheitszelle auf die Bindung zum Sauerstoffion der zweiten Doppellage verwendet. Ein Elektron geht auf die unvollständige äußere Sauerstofflage über. Damit verbleibt im Mittel ein halbes Elektron je Elementarzelle in den Leitungsbandartigen Oberflächenzuständen der äußeren Zinklage. Die Flächenladungsdichte der ersten Zinkionenlage ist dann abweichend $\sigma_2 = +1.5$. Die fehlende Ladung bei alleiniger Berücksichtigung der Formalladungen entspricht demnach genau der Oberflächenladung der Zinkionen von im Mittel 0.5 Elektronen je Elementarzelle. Die elektrostatische Stabilität der polaren ZnO-Oberflächen unter Berücksichtigung der Oberflächenladung mutet trivial an. Sie ist dennoch erstaunlich, führt man sich vor Augen, daß Gleichung 4.15 rein geometrische mit rein elektronischen Größen in Verbindung bringt.

Energetisch günstiger als das Ansammeln von Oberflächenladungen ist die Stabilisierung durch Rekonstruktionen, die die Zusammensetzung der Oberfläche verändern. Betrachtet man eine Änderung der Stöchiometrie nur innerhalb der ersten Doppellage, so erhält man für die Flächenladung der ersten Doppellage $\sigma_1 + \sigma_2 = (\alpha_{Zn} - \alpha_O)\sigma$ mit $\sigma = 2e$ je Oberflächenelementarzelle. Darin sind α_{Zn} und α_O die partiellen Bedeckungen der jeweiligen Lage. Ab der dritten Lage beträgt die Flächenladung dann abwechselnd $\sigma_i = \pm\sigma$ mit $\sigma_3 = +\sigma$ für die Zn-terminierte und $\sigma_3 = -\sigma$ für die O-terminierte Oberfläche. Mit dem Stabilitätskriterium aus Gleichung 4.15 ergibt sich dann im idealen Wurtzitkristall $\alpha_{Zn} - \alpha_O = -0.25$ im Zn-terminierten bzw. $+0.25$ im O-terminierten Fall. Die Zn-polare Oberfläche kann demnach elektrostatisch stabilisiert werden, indem ein Viertel der äußersten Zinkatome entfernt ($\alpha_{Zn} = 3/4$, $\alpha_O = 1$) [96], oder eine zusätzliche Viertellage Sauerstoff aufgebracht wird ($\alpha_{Zn} = 0$, $\alpha_O = 1/4$). Die Berechnung der Bildungsenergien in den vorangegangenen Abschnitten ergab, daß letztere Variante energetisch bevorzugt ist.

Im realen Kristall verschiebt sich aufgrund des abweichenden Kristallparameters u die optimale Bedeckung auf etwa 24%. Das bedeutet, daß sowohl die günstigste (2×2) -Rekonstruktion mit $\alpha = 25\%$, als auch die günstigste (3×3) -Rekonstruktion mit $\alpha = 22\%$ auf zusätzliche Oberflächenladung zur Stabilisierung angewiesen ist. Allerdings ist die Abweichung für die (2×2) -Rekonstruktion etwas geringer, sodaß diese experimentell eher zu realisieren ist.

Fazit

Bereits längere Zeit zurückliegende Beugungsuntersuchungen an den polaren $\{0001\}$ -Oberflächen des ZnO zeigen, daß die unrekonstruierte $p(1 \times 1)$ -Oberfläche stabil ist. Dies steht im Widerspruch zur elektrostatischen Stabilität des Kristalls. Dieser Widerspruch läßt sich nur auflösen, indem entweder ein Elektronentransfer von einem halben Elektron je Oberflächenelementarzelle oder das Anlagern entsprechend geladener Oberflächeadsorbate zugelassen wird. In diesem Zusammenhang wurde gezeigt, daß der zur Stabilisierung auch nicht stöchiometrischer Oberflächen notwendige Ladungstransfer genau der natürlichen Ladung der Oberfläche entspricht.

In der Literatur wird nach thermischer Präparation der Zn-polaren Oberfläche im Ultrahochvakuum über eine Reihe von Rekonstruktionen berichtet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die (2×2) - und (3×3) -Rekonstruktion nicht stöchiometrischer ZnO-Oberflächen untersucht. Dabei stellt das Sauerstoffadatom, bzw. eine Anzahl isolierter Sauerstoffadatom im Zwischengitter die energetisch günstigste Oberflächenmodifikation dar. Dieses Ergebnis behält auch bei endlichen Temperaturen Gültigkeit, wie die Phasendiagramme der berechneten Gibbs freien Bildungsenergien zeigen.

Zudem sind die vorgestellten Rekonstruktionen mit dem elektrostatischen Stabilitäts-

kriterium von Tasker-Typ-3 Oberflächen vereinbar. Dabei bedingt die strukturelle Abweichung des realen ZnO-Kristalls vom idealen Wurtzitgitter einen zusätzlichen Elektronentransfer. Dieser fällt für die günstigste (2×2) -Rekonstruktion jedoch geringer aus, als für die günstigste (3×3) -Rekonstruktion, was die experimentelle Bevorzugung ersterer erklärt.

Auf der O-polaren Oberfläche sind die Ergebnisse kritischer zu bewerten. Aus den Berechnungen der Bildungsenergien findet man ebenfalls stabile Zinkadatomekonstruktionen, sowohl (2×2) - als auch (3×3) -periodische Anordnungen. Experimentell sind aber nur vereinzelt Berichte über stabile O-polare Rekonstruktionen vorhanden. Unter besonders sauberen Präparationsbedingungen ist es möglich eine Rekonstruktion der O-polaren Oberfläche zu beobachten. Kunat et al. berichten in diesem Fall jedoch von einer Rekonstruktion mit (1×3) -Periodizität [98] anstelle der hier untersuchten Rekonstruktionen. Die Autoren schlagen eine nicht näher spezifizierte Anordnung von Sauerstoffvakanz vor. Bei einer Periodizität von (1×3) bedeutet dies partielle Bedeckungen von $\alpha_{Zn} - \alpha_O = 33\%$ für eine Vakanz und von 67% für zwei Vakanz. Im Vergleich zu den hier vorgestellten Rekonstruktionen sind diese deutlich von der elektrostatischen Stabilität entfernt.

Die Abweichung der Ergebnisse der O-polaren Oberfläche von der experimentellen Erfahrung könnte folgende Ursachen haben:

- Kontamination der präparierten Oberfläche. Wasserstoff und seine Verbindungen sind in der Atmosphäre allgegenwärtig. Zudem ist Wasserstoff auch aus UHV-Anlagen nur schwer zu entfernen. Es ist daher vorstellbar, daß eine Bedeckung der O-polaren Oberfläche mit Wasserstoff oder anderen Adsorbaten die Ausbildung einer Rekonstruktion verhindert. Zur Erfüllung der elektrostatischen Stabilität des Kristalls müßte sich hierzu eine Wasserstoffbedeckung von 50% ausbilden. Berechnungen der Stabilität wasserstoffbedeckter ZnO-Oberflächen zeigen, daß diese Bedeckung energetisch bevorzugt wird [103]. Dies ist eine Bedeckung, die in der Tat weder mit der (2×2) - noch mit der (3×3) -Periodizität unter Einhaltung der Rotationssymmetrie vereinbar ist. Die Wasserstoffbedeckung würde daher vermutlich statistisch verteilt, sodaß keine Beugungsreflexe zu beobachten wären.
- Druckabhängigkeit im Zn-chemischen Potential. Durch die Präparation der Oberfläche bei erhöhter Temperatur im UHV befindet sich die Oberfläche eher im Gleichgewicht mit gasförmigem Zn anstelle des hier angenommenen elementaren Zn. Das chemische Potential des Zinks würde daraufhin druckabhängig und wegen des zusätzlichen translatorischen Anteils der Zustandssumme (vgl. Kapitel 2.2.4) für höhere Temperaturen schneller sinken. Dadurch würde die Gibbs freie Bildungsenergie der Rekonstruktionen, welche Zinkadatome enthalten erhöht. Diese Rekonstruktionen sind dann gegebenenfalls gegenüber der unrekonstruierten Oberfläche

instabil.

Die Stabilität der Zwischengitteradatome kann nicht nur im Kontext der (statischen) Rekonstruktion verstanden werden. Die Ergebnisse dieses Kapitels haben auch Auswirkungen auf den dynamischen Prozeß des Kristallwachstums. In der Epitaxie unterscheidet man drei Wachstumsmodi: das lagenweise Wachstum, das Insel- oder Vollmer-Weber-Wachstum und das Stranski-Krastanov-Wachstum. Ersteres führt zu geschlossenen epitaktischen Schichten und ist daher für die Herstellung dünner Filme hoher kristalliner Qualität von besonderer Bedeutung. Dabei kann das Wachstum sowohl Lage für Lage, als auch über den Einfang von Adatomen an Stufen stattfinden. Bei steigender Wachstumstemperatur und damit steigender Beweglichkeit der Adatome auf der Oberfläche wird im ZnO ein Übergang vom Wachstum Lage für Lage zum stufenvermittelten Wachstum beobachtet [116]. Dies geht einher mit einer Steigerung der strukturellen Qualität der Schichten [21].

Zwischengitteradatome bieten die günstigste Position, zusätzliche Atome an den ZnO-Kristall anzulagern. Damit beginnt das Wachstum einer Schicht im lagenweisen Wachstumsmodus zunächst an einer nicht gitterkonformen Position. Haben die Adatome nicht genügend kinetische Energie um diesen Fehler beim Überwachsen auszugleichen, so kommt es zur vermehrten Bildung von interstitiellen Defekten, welche als ein Grund der inhärenten n -Dotierung des ZnO angesehen werden. Wird das Wachstum hingegen an Stufen erzielt, so erfolgt die Anlagerung der Adatome bevorzugt an gitterkonformen Positionen. Das über Stufen vermittelte lagenweise Wachstum führt daher zu höherer kristalliner Qualität.

4.3 Stickstoff-induzierte Defekte²

Eine große Anzahl von Untersuchungen zur *p*-Dotierung von ZnO konzentriert sich auf die Realisierung von Akzeptoren mit substitutionellem Stickstoff. Im Folgenden wird zunächst der aktuelle Stand der Forschung aufgezeigt und Mechanismen diskutiert, die zur geringen Dotiereffizienz des Stickstoffakzeptors in ZnO führen können. Ein wichtiger Punkt ist dabei die Bildung von Stickstoffverbindungen, wie molekularem N₂ und N₂O, die hier genauer untersucht werden.

Es zeigt sich, daß diese Verbindungen in verschiedenen Gleichgewichtsstrukturen vorliegen können, die das Kristallgitter des ZnO stark verändern. Die elektronischen Eigenschaften von N₂ und N₂O in ZnO werden anhand des Vergleichs der Molekülorbitale im Kristall und im Vakuum analysiert. Auswirkungen auf die Molekülbindung und damit die vibronischen Eigenschaften dieser stickstoffinduzierten Defekte werden abschließend diskutiert.

4.3.1 Atomarer substitutioneller Stickstoff

Als aussichtsreichster Kandidat für die Realisierung einer *p*-Dotierung in ZnO gilt der substitutionelle Einbau von Stickstoff auf einem Sauerstoffplatz [118]. Das Stickstoffatom weist hierzu mit einem Ionenradius von 1.32 Å [71] die beste Gitteranpassung der Gruppe-V-Elemente bezüglich des zu ersetzenden Sauerstoffatoms auf. Theoretische Berechnungen der Akzeptorbindungsenergie ergeben ein Akzeptorniveau 400 meV oberhalb der Valenzbandkante [22]. Eine Reihe experimenteller Erfolge bestätigen den Akzeptorcharakter. Die experimentellen Werte der Bindungsenergie variieren dabei in einem Bereich von etwa 100 bis 200 meV [119, 120].

Die Beobachtung, daß der Einbau von Stickstoff in ZnO der dominanten *n*-Typeleitung entgegenwirkt steht außer Frage. Allerdings bezweifeln Lyons et al. in einer aktuellen Arbeit, daß dieser Effekt tatsächlich der Bildung von substitutionellen Stickstoffakzeptoren zuzuschreiben ist [121]. Ihre Berechnungen ergeben abweichend von bisherigen theoretischen Vorhersagen und experimentellen Ergebnissen eine Bindungsenergie von 1.3 eV, also einen tiefen Akzeptor. Berechnungen der Akzeptorbindungsenergie mittels Dichtefunktionaltheorie weisen aufgrund des DFT-inhärenten Bandlückenfehlers relativ große Unsicherheiten auf. Um dieses Problem zu umgehen, verwenden die Autoren in ihrer Arbeit Hybridfunktionale, welche die Bandstruktur von ZnO und die elektronischen Eigenschaften intrinsischer Punktdefekte adäquat wiedergeben [122]. Da die elektronischen Zustände intrinsischer Defekte von den Kristallbändern abgeleitet werden, beeinflußt die absolute energetische Lage des Valenz- und Leitungsbandes die Aktivierungsenergie von Vakanzen und Zwischengitterdefekten nicht wesentlich. Die Lage des Stickstoffakzeptors

²Teile der Ausführungen sind in Ref. [117] der Autoren Nickel und Gluba veröffentlicht.

innerhalb der Bandlücke hängt jedoch insbesondere von der relativen Lage der Stickstofforbitale zu den Bandkanten des Zinkoxids ab. Um die korrekte Beschreibung der Stickstoffzustände durch Hybridfunktionale zu belegen, führen Lyons et al. die Aktivierungsenergie des Stickstoffakzeptors in ZnSe an. Die Rechnungen ergeben sowohl in der herkömmlichen Generalisierten Gradienten Approximation (GGA), als auch bei Verwendung von Hybridfunktionalen ein flaches Akzeptorniveau. Da sich allerdings die Zustände des Stickstoffakzeptors in ZnSe von denen des Valenzbandes ableiten [123], ist diese Übereinstimmung zu erwarten und garantiert nicht, daß das Niveau des lokalisierten Stickstoffakzeptors korrekt wiedergegeben wird.

Elementanalysen an stickstoffdotiert gewachsenen ZnO-Schichten mittels Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) zeigen die geringen Löslichkeitsgrenzen von Stickstoff im Zinkoxidkristall auf. Im Fall des Stickstoff ist die maximale Löslichkeit stark abhängig von der Wachstumstemperatur. Werden bei Substrattemperaturen von 500°C noch etwa $5 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ Stickstoff eingebaut, so fällt die maximale Stickstoffkonzentration auf etwa $1 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ bei 700°C ab [124]. Eine hohe Stickstoffkonzentration steht somit im Widerspruch zu den für hochwertiges Schichtwachstum benötigten hohen Substrattemperaturen. Tsukazaki et al. lösen dieses Problem, indem sie die Temperatur während des Wachstums modulieren [24]. Dabei wechseln sich jeweils zwei Phasen ab. In einer Phase geringer Substrattemperatur wird eine hohe Konzentration an Stickstoff erzielt und in einer zweiten Wachstumsphase bei hoher Substrattemperatur die Schichtstruktur wiederhergestellt. Trotz dieser Wachstumstechnik und nachgewiesener hoher Stickstoffkonzentration beträgt die Dotiereffizienz jedoch nur 10^{-4} . D.h. der größte Teil des eingebrachten Stickstoffs bildet keine elektrisch aktiven Akzeptoren.

Die mikroskopischen Mechanismen, die zur Vernichtung potentieller Stickstoffakzeptoren führen, werden zur Zeit kontrovers diskutiert. Verschiedene Möglichkeiten der Passivierung des Stickstoffakzeptors umfassen:

- Kompensation von N_O durch die natürliche Hintergrunddotierung. Zinkoxidkristalle sind von Natur aus *n*-leitend mit Ladungsträgerkonzentrationen von typisch 10^{16} - 10^{18}cm^{-3} (vgl. Kapitel 3.1). Diese vorhandene Dotierung muß zunächst durch den Stickstoffakzeptor überkompensiert werden. Eine Hintergrunddotierung von 10^{18}cm^{-3} aktivierten Donatoren allein genügt jedoch nicht um die potentiellen Stickstoffakzeptoren mit der deutlich höheren Konzentration von 10^{20}cm^{-3} zu kompensieren. Allerdings ist die Konzentration der Hintergrunddotierung nicht fix. Die Bildungsenergie von dotierenden Punktdefekten ist abhängig von der Fermienergie. Für Defekte mit Donatorcharakter nimmt sie in *p*-Typ ZnO [125] ab und führt so zur vermehrten Bildung von *n*-dotierenden Punktdefekten, der Autokompensation.
- Komplexbildung mit intrinsischen und extrinsischen Verunreinigungen. Durch die hohe Reaktivität atomaren Stickstoffs ist die Neigung zur Komplexbildung hoch.

Liegen bereits extrinsische Verunreinigungen im ZnO-Kristall vor, so verändern diese durch Komplexbildung die elektronische Struktur des Stickstoffakzeptors. Handelt es sich bei den Verunreinigungen selbst um Donatoren (Wasserstoff, interstitielles Zink) so wird der Akzeptor neutralisiert. Ist die Verunreinigung elektrisch neutral kann sie zumindest die Bindungsenergie des Akzeptorniveaus vergrößern und damit die Anzahl thermisch aktivierter Löcher verringern. Ein entsprechender Mechanismus der Komplexbildung mit isoelektrischen Mangan-Verunreinigung wurde bereits in Kapitel 4.1.2 diskutiert. Die Bildung von extrinsischen Defektkomplexen, wie N–H und C≡N, ist in metallorganisch gewachsenen Schichten experimentell nachgewiesen [126]. Kürzlich wurde anhand von Ramanspektroskopie auch die Bildung von $\text{Zn}_i\text{--N}_\text{O}$ -Komplexen nachgewiesen [127]. Das interstitielle Zink ist in ZnO sehr beweglich und diffundiert bereits bei Temperaturen von 200 K [128]. Zudem ergeben Dichtefunktionalrechnungen für den $\text{Zn}_i\text{--N}_\text{O}$ -Komplex eine Bindungsenergie von 0.9 eV [127], was zu einer deutlichen Bevorzugung der Komplexbildung führt. Es ist daher wahrscheinlich, daß Zn_i von Stickstoffakzeptoren eingefangen wird und diese direkt kompensiert. Darüber hinaus kann das Zn_i als Doppeldonor mit dem zweiten delokalisierten Elektron noch einen zusätzlichen Akzeptor kompensieren.

- Bildung von molekularem Stickstoff. Finden sich zwei Stickstoffakzeptoren zusammen, ist die Bildung von molekularem Stickstoff wahrscheinlich. Die Bilanz dieser Reaktion führt zunächst zur Vernichtung der beiden Akzeptoren durch Bildung des neutralen Moleküls. Zusätzlich bleiben jedoch noch zwei Sauerstoffvakanz zurück, die ebenfalls je zwei zusätzliche Elektronen ins Leitungsband geben. Die Bildung eines N_2 -Moleküls führt demnach zur Vernichtung von sechs Löchern. Das Vorhandensein von N_2 -Molekülen in stickstoffdotierten ZnO-Kristallen wurde kürzlich experimentell durch Elektronenspinresonanzuntersuchungen (ESR) nachgewiesen [129]. Untersuchungen stickstoffinduzierter lokaler Vibrationsmoden im ZnO mittels Ramanspektroskopie untermauern dies [130]. Neben der nachträglichen Umwandlung zweier Stickstoffakzeptoren zu interstitiellem molekularem Stickstoff können Stickstoffmoleküle auch schon während des Wachstums eingebaut werden. Diese Moleküle sind zunächst neutral, besitzen also weder Akzeptor- noch Donatorcharakter. Im Folgenden wird jedoch gezeigt, daß die Wechselwirkung des Moleküls mit dem Kristallgitter zur Bildung lokalisierter Zustände in der Bandlücke führt, die ebenfalls Löcher einfangen können. [117]

4.3.2 Molekularer Stickstoff

Die Ursache der Hintergrund-*n*-Dotierung von ZnO-Kristallen ist umstritten. Es werden sowohl intrinsische Punktdefekte wie interstitielles Zn_i [9] als auch extrinsische Verun-

reinigungen, hier insbesondere Wasserstoff [16], diskutiert. Die Konzentration von Wasserstoff als schwer zu vermeidende Verunreinigung selbst in Ultrahochvakuumanlagen, kann jedoch durch geeignete Temperprozesse reduziert werden. Diese können bei hoher Stickstoffkonzentration im Kristall zur Bildung von molekularem Stickstoff führen.

Natürliches N_2 ist aufgrund der sehr stabilen Dreifachbindung nahezu inert. Im ZnO-Kristall allerdings bedingt die Nähe zu den reaktiven O^{2-} -Ionen und die abschirmende Wirkung der Kristallelektronen auf die $N \equiv N$ -Bindung deutliche Wechselwirkung des Moleküls mit dem Kristall.

Struktur von N_2 in ZnO

Die hexagonale Symmetrie des ZnO-Kristalls bedingt zunächst zwei Orientierungen des N_2 -Moleküls. Die Molekülachse kann entweder parallel zur c-Achse oder innerhalb der Basalebenen liegen. Die Relaxation dieser Ausgangspositionen führt im Fall des N_2 -Moleküls in der Basalebenen zu nochmals zwei stabilen Konfiguration unterschiedlicher Struktur. Für die Molekülausrichtung parallel zur c-Achse wurde nur eine Gleichgewichtslage gefunden.

Die Struktur des N_2 -Moleküls parallel zur c-Achse zeichnet sich durch ein hohes Maß an Symmetrie aus. N_2 liegt im Zwischengitter im Zentrum eines hexagonalen Kanals. Das Molekül richtet sich aufgrund der größeren Elektronegativität des Sauerstoffs gegen die des Stickstoffs ($\chi = 3.44$ bzw. 3.04) mit einem N-Atom an den drei umgebenden O-Atomen aus. Abbildung 4.26 a) zeigt die relaxierte Struktur dieses Defektes. Um den Einfluß des Kristalls auf die Ladung des N_2 -Moleküls zu untersuchen sind zusätzlich Isoflächen der Ladungsänderung

$$\Delta\rho = \rho(\text{ZnO} + N_2, \text{relaxiert}) - \rho(\text{ZnO}, \text{relaxiert}) - \rho(N_2) \quad (4.16)$$

dargestellt. Durch den Einbau des Moleküls werden Elektronen aus den Bereichen $\Delta\rho < 0$ (gelbe Isoflächen in Abb. 4.26) in Bereiche mit $\Delta\rho > 0$ (grüne Isoflächen) verschoben. Für die Konfiguration parallel zur c-Achse bedeutet dies eine Umverteilung von Ladung aus der $N \equiv N$ -Bindung und den ungebundenen Valenzen zu den angrenzenden Zn-Atomen. Im Wesentlichen werden die Bindungselektronen also delokalisiert. Integriert man die Ladungsänderung $\Delta\rho$ über die Defektumgebung, so erhält man die gesamte verschobene Ladung

$$\Delta q = \frac{1}{2} \int |\Delta\rho(r)| d^3r \quad (4.17)$$

als Maß für die Delokalisierung der Bindungselektronen. Diese beträgt im vorliegenden Fall 0.7 Elektronen. Eine Reduzierung der Bindungsordnung auf eine Zweifachbindung ist also eher unwahrscheinlich.

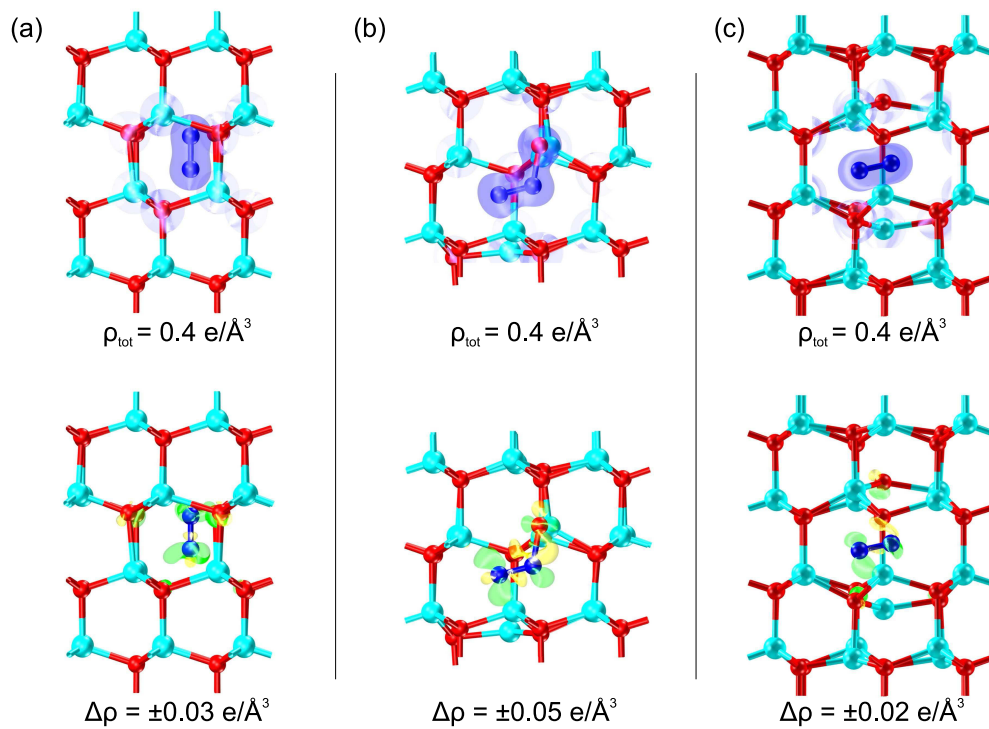


Abbildung 4.26: Relaxierte Struktur der N_2 -Defekte mit Isoflächen der Gesamtladungsdichte (oben) und der Ladungsdichteänderung bei Moleküleinbau (unten). Durch den Einbau des N_2 -Moleküls wird Ladung aus den gelben in die grünen Bereiche verschoben. Stabile Positionen sind a) im Zwischengitter parallel zur c -Achse, b) in der Basalebene unter Bildung von N_2O und c) in der Basalebene unter Aufbrechen einer ZnO -Bindung. Türkise Kugeln entsprechen Zink-, rote Kugeln Sauerstoff- und blaue Kugeln Stickstoffatomen.

N ₂ -Komplex		N ₂ + V _O	N ₂ c-Achse	N ₂ O	N ₂ Basalebene
ΔE^f (eV)	sauerstoffreich	0	-1.4	-2.3	-2.8
	zinkreich	0	+2.4	+1.6	+1.0

Tabelle 4.4: Bildungsenergiedifferenz $\Delta E^f = E_{tot}(x) - E_{tot}(N_2 + V_O) + \mu_O$ für die vorgestellten N₂-Defektstrukturen bezüglich N₂ auf der Sauerstoffvakanz (N₂+V_O).

Für die Konfiguration des N₂-Moleküls in der Basalebenen wurden zwei stabile Strukturen gefunden. Zum einen bricht das N₂-Molekül eine ZnO-Bindung und bildet N₂O mit dem angrenzenden Sauerstoffatom (vgl. Abb. 4.26 b). Zum anderen erzeugt das N₂ durch Aufbrechen einer ZnO-Bindung einen Hohlraum, in dem es sich, von den Kristallatomen isoliert, ausrichtet (vgl. Abb. 4.26 c). Das natürliche N₂O-Molekül ist linear, im ZnO-Kristall fehlt jedoch der nötige Raum. Das Molekül nimmt daher einen Bindungswinkel von 114.5° ein, der insbesondere für die Reihenfolge der Molekülorbitale von Bedeutung ist (vgl. Abb. 4.29). Die Isoflächen der Ladungsänderung $\Delta\rho$ zeigen auch hier, daß Elektronen der N≡N-Bindung und der ungebundenen Valenzen in Richtung der angrenzenden Zn-Atome verschoben werden. Allerdings ist die Gesamtverschiebung mit 1.4 Elektronen hier deutlich größer als im Fall von N₂ im Zwischengitter. Es liegt daher nahe, daß die Bindungsordnung des N₂-Moleküls gemindert wird.

Die zweite stabile Konfiguration in der Basalebenen ist ebenfalls durch eine gebrochene ZnO-Bindung gekennzeichnet. Allerdings werden hier sowohl das Zn- als auch das O-Atom in das Zwischengitter verschoben, also keine Bindung aufgebaut. Das N₂-Molekül verbleibt im Zentrum der aufgelösten Bindung. Auch hier wird die Ladung der Molekülbindung bei Einbau im ZnO-Kristall delokalisiert. Die Gesamtladungsverschiebung ist mit 0.7 Elektronen genauso groß wie in der c-Achsen-Struktur (vgl. Abb. 4.26 a). In diesem Fall bleibt die N≡N-Bindung demnach intakt.

In der Literatur wird weiterhin eine vierte Möglichkeit für den Einbau von Stickstoffmolekülen im ZnO-Kristall diskutiert: N₂ auf der Sauerstoffvakanz [131, 132]. Für einen Vergleich der energetischen Stabilität der hier vorgestellten Defektstrukturen mit der Literatur wurde die Bildungsenergiedifferenz bezüglich der N₂ + V_O-Struktur berechnet. Tabelle 4.4 zeigt, daß für sauerstoffreiche Bedingungen, also solche in denen die Bildung der Sauerstoffvakanz erschwert ist die Bildung der hier vorgestellten Strukturen bevorzugt wird. Zudem ist die Bildungsenergie von Sauerstoffvakanz ($E^f = 3.5$ eV für V_O⁰ [133]) vergleichsweise hoch, was die Bildung des Komplexes erschwert. Das isolierte Molekül in der Basalebenen ist demnach die günstigste Konfiguration.

Elektronische Struktur der N₂-Defekte

Der ZnO-Kristall wird durch den Einbau von N₂-Molekülen in der hier vorgestellten Weise massiv gestört. Die Struktur der N₂-Defekte zeigt eine starke Verzerrung des umgebenden Kristallgitters. Die induzierte Ladungsverschiebung deutet auf eine Veränderung der ZnO-Bindungen hin. Mit solchen Änderungen des Kristallverbunds ist oft die Bildung von lokalisierten Zuständen in der Bandlücke verbunden. Im folgenden soll daher der wechselseitige Einfluß der Kristall- und Molekülorbitale von N₂ bzw. N₂O in ZnO untersucht werden.

Abbildung 4.27 a) verdeutlicht hierzu die Bildung der Orbitale des N₂-Moleküls aus den Atomorbitalen zweier Stickstoffatome. Die 2s-Wellenfunktionen der Stickstoffatome bilden das bindende 3σ- und das antibindende 4σ*-Orbital. Darauf folgen die energetisch entarteten bindenden 1π-Orbitale, das bindende 5σ-Orbital sowie die antibindenden 2π*-Orbitale. Die vier π-Orbitale und das 5σ-Orbital entstehen aus der Interferenz der 2p-Wellenfunktionen der Stickstoffatome. Verteilt man die zehn Valenzelektronen des N₂-Moleküls auf die Molekülorbitale, so ist 5σ das höchste besetzte Orbital. Die 2π*-Orbitale bleiben unbesetzt. Das Stickstoffmolekül besitzt demnach eine stabile Dreifachbindung.

Beim Einbau des Stickstoffmoleküls in das Zinkoxidgitter wechselwirken die Molekülorbitale mit den elektronischen Zuständen des Zinkoxids. Dies führt im Vergleich der Bandstrukturen der Defektzentren zu denen ungestörter ZnO-Kristalle zur Ausbildung zusätzlicher flacher Bänder. Im Fall der Defektstrukturen aus Abbildung 4.26 a) und c), also für N₂ senkrecht zur c-Achse und in der Basalebene können diese Bänder den ursprünglichen Molekülorbitalen des N₂ zugeordnet werden. Dies wird möglich anhand der Projektion dieser Zustände auf die Basisfunktionen der Stickstoffatome sowie durch den Vergleich der partiellen Ladungsdichte der Defektbänder mit denen des N₂-Moleküls im Vakuum. Wie aus Abbildung 4.27 b) ersichtlich, findet man die 3σ- und 4σ*-Orbitale des N₂-Moleküls nahezu unverändert auch im Kristall wieder. Auch die bindenden 1π- und 5σ- Orbitale liegen im Kristall vor. Dabei deutet sich bei diesen von den 2p-Elektronen des Stickstoffs abgeleiteten Orbitalen eine Tendenz zur Hybridisierung mit den 3d-Elektronen der Zinkgitteratome an. Dies entspricht der oben diskutierten Ladungsverschiebung aus der Molekülbindung zu den angrenzenden Zinkatomen. Die antibindenden 2π*-Orbitale gehen nahezu unverändert in den Kristall über.

Betrachtet man die energetische Lage der Molekülorbitale bezüglich der Bandkanten des Zinkoxids, so lassen sich die Ergebnisse in einem Termschema wie Abbildung 4.28 (links) zusammenfassen. Aufgrund der geringeren Symmetrie insbesondere des N₂-Moleküls in der Basalebene kommt es zur Aufhebung der Entartung der π-Orbitale. Die Aufspaltung beträgt im Fall des bindenden 1π $\Delta E_{1\pi} = 0.46$ eV und im antibindenden 2π* $\Delta E_{2\pi^*} = 0.31$ eV. Die Reihenfolge, sowie die Besetzung der Molekülorbitale bleibt beim Einbau in das Zinkoxidgitter jedoch unverändert. Die Bindungsordnung ändert sich

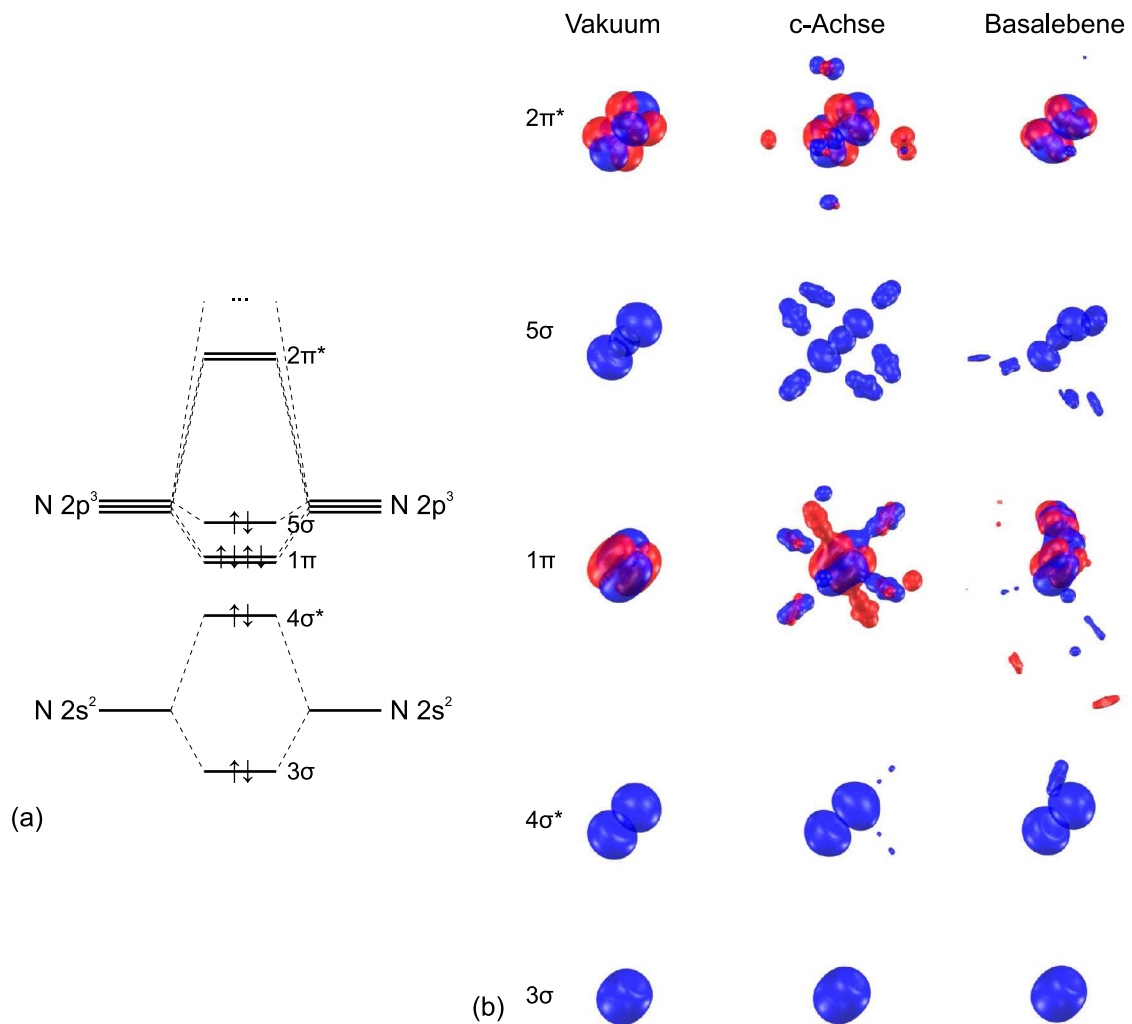


Abbildung 4.27: Molekülorbitale von N_2 . a) Bildung aus Atomorbitalen zweier Stickstoffatome und b) Vergleich der partiellen Ladungsdichte der Molekülorbitale von N_2 im Vakuum, in ZnO parallel zur c-Achse und in ZnO in der Basalebene (vgl. Strukturen (a) und (c) der Abb. 4.26).

bei den Defektstrukturen der Abbildung 4.26 a) und c) demnach nicht. Damit bestätigt sich diese Vermutung, die bereits oben aus der geringen Ladungsverschiebung dieser Defektstrukturen abgeleitet wurde.

Neben den Defektbändern, welche durch die Molekülorbitale des N_2 gebildet werden, enthält die Bandstruktur im Fall des N_2 -Moleküls in der Basalebene einen zusätzlichen Zustand in der Bandlücke. Hier wird durch Aufbrechen einer ZnO-Bindung das $2p_z$ -Orbital des betroffenen Sauerstoffatoms in die Bandlücke verschoben (rotes Niveau in Abb. 4.28 Mitte). Es kommt demnach zur Bildung eines lokalen Zustandes in der Bandlücke. Dieser ist mit Elektronen besetzt, kann also die Löcher eines valenzbandnahen Akzeptorsniveaus aufnehmen und diesen kompensieren.

Im Fall der zweiten Defektconfiguration in der Basalebene (vgl. Abb. 4.26 b), läßt sich ebenfalls eine Verbindung zwischen flachen Defektbändern innerhalb der Bandstruktur zu Molekülorbitalen herstellen. Aufgrund der Ausbildung einer Bindung zu einem Gittersauerstoffatom liegt es nahe, die Defektbänder mit den Molekülorbitalen von N_2O zu vergleichen.

Abbildung 4.29 a) zeigt die Entstehung der Molekülorbitale des freien N_2O -Moleküls aus der Überlagerung von Atomorbitalen. Die $2s$ -Niveaus der beteiligten Stickstoff- und Sauerstoffatome bilden dabei drei σ -Orbitale (4σ , 5σ und 6σ). Die $2p$ -Niveaus bilden drei π -Orbitale, das bindende 1π -, das nichtbindende 2π - und das antibindende 3π -Orbital, sowie ein 7σ -Orbital (weitere antibindende Orbitale sind nicht relevant). Im Fall der Bildung des N_2O -Moleküls in der Basalebene ist die Zuordnung der Molekülorbitale durch Überlagerung mit den Bändern des Kristalls erschwert (Abb. 4.28 rechts). Die 4σ -, 5σ - und 6σ -Orbitale sind von den äußeren Elektronen hinreichend abgeschirmt, sie liegen daher nahezu unverändert auch im ZnO-Kristall vor. Die folgenden σ - und π -Orbitale wechselwirken jedoch mit den Kristallbändern. So hybridisieren die 7σ - und 1π -Orbitale mit den $3d$ -Elektronen des Zinks (Stern in Abb. 4.28 Mitte). Die Hybridisierung der von den Stickstoff- $2p$ -Niveaus abgeleiteten Orbitale mit den $3d$ -Elektronen des Zinks ist hier deutlich stärker ausgeprägt, als im Fall der anderen Defektconfigurationen. Die 2π -Orbitale des N_2O sind von Valenzbandzuständen überlagert. In Abb. 4.28 ist daher nur der Schwerpunkt der Verteilung dieser Zustände durch gestrichelte Linien angedeutet. Die Bildung des N_2O -Moleküls innerhalb des ZnO-Gitters hebt zudem die Entartung der π -Orbitale auf. Die entsprechende Aufspaltung von $\Delta E_{2\pi} = 2.67$ eV und $\Delta E_{3\pi} = 2.69$ eV ist im Vergleich zur N_2 -Defektconfiguration in der Basalebene verhältnismäßig groß. Diese Aufspaltung kommt jedoch in erster Linie durch die Veränderung der Molekülgeometrie und nur zweitrangig durch den Einfluß des Kristallfeldes zustande. Das wird deutlich betrachtet man den Einfluß des Bindungswinkels auf die Lage der Molekülorbitale. Hierzu zeigt Abbildung 4.29 b) das berechnete Walsh-Diagramm für ein gewinkeltes N_2O -Molekül im Vakuum. Bei den π -Orbitalen des N_2O -Moleküls handelt es sich um die Interferenz der atomaren p -Orbitale, deren Symmetrieachse zum einen inner-

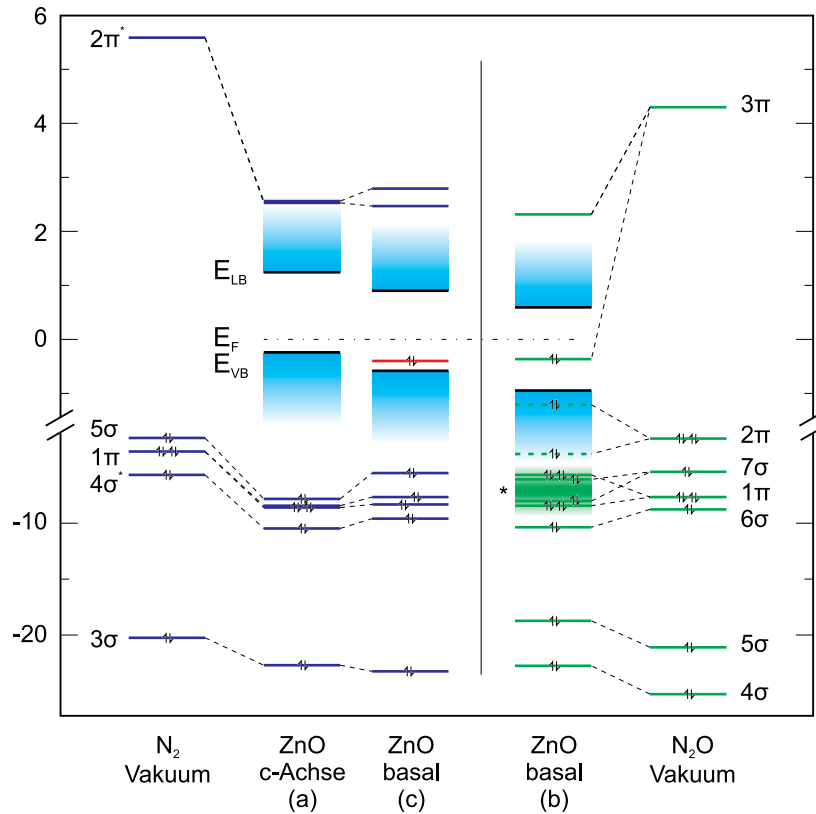


Abbildung 4.28: Einfluß des Kristallgitters auf die N₂-Molekülorbitale (links) und die Bildung des N₂O-Moleküls (rechts) beim Einbau in das ZnO-Gitter (zu den Defektstrukturen vgl. Abb. 4.26). E_{VB} , E_{LB} und E_F markieren die energetische Position von Valenz- und Leitungsband, bzw. die Fermienergie des Kristalls. Im Fall der N₂O-Bildung hybridisieren die 1 π - und 7 σ -Orbitale mit den 3 d -Elektronen des Kristalls (*).

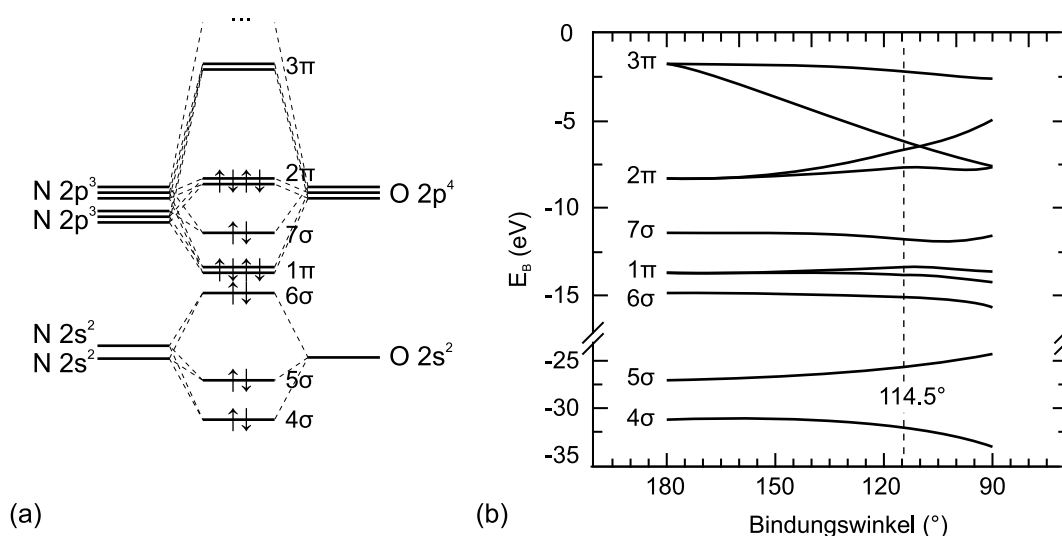


Abbildung 4.29: a) Bildung der Molekülorbitale eines freien N_2O -Moleküls aus den Atomorbitalen zweier N- und eines O-Atoms. b) Das berechnete Walsh-Diagramm für ein gewinkeltes N_2O -Molekül zeigt die Bindungsenergie der Molekülorbitale in Abhängigkeit vom N–N–O-Bindungswinkel.

halb der Spiegelebenen des Moleküls liegt, zum anderen senkrecht auf ihr steht. Durch die Änderung des Bindungswinkels ändert sich der Überlapp der Wellenfunktionen, insbesondere in den Orbitalen mit der Symmetrieachse innerhalb der Spiegelebenen. Während die absolute Bindungsenergie des entsprechenden 2π -Orbitals mit abnehmendem Bindungswinkel sinkt, steigt die Bindungsenergie des unbesetzten total antibindenden 3π -Orbitals an. Nahe des im ZnO beobachteten Bindungswinkels von 114.5° kommt es zur Überschneidung beider Zustände. Die Energie der übrigen π -Orbitale deren Symmetrieachse senkrecht auf der Spiegelebenen des Moleküls steht ändert sich jedoch kaum. Der Bindungswinkel hat also direkten Einfluß auf die Reihenfolge der Molekülorbitale. Damit wird die Besetzung des antibindenden 3π -Orbitals abhängig von der Molekülgeometrie.

Die Bildung von N_2O ist nicht auf Zinkoxid beschränkt. Dichtefunktionaltheoretische Berechnungen von N_2 in weiteren oxidischen Halbleitern wie MgO legen nahe, daß die Tendenz zur Bindung an ein Gittersauerstoffatom eine allgemeine Eigenschaft des N_2 in oxidischen Halbleitern ist. Beim Einbau von N_2 in das MgO-Gitter kommt es trotz der unterschiedlichen Kristallstruktur (Natriumchlorid-Struktur) ebenfalls zur Bildung von N_2O . Wie im ZnO-Gitter ist das Molekül in MgO gewinkelt, jedoch mit einem etwas größeren Bindungswinkel von 115.2° . Die entstehenden Defektbander lassen sich auch hier den Molekülorbitalen des N_2O zuordnen. Die Unterschiede in der Kristallstruktur

bewirken allerdings, daß das 3π -Orbital des N_2O -Moleküls im MgO unter das 2π -Orbital abgesenkt wird.

Man könnte vermuten, daß die Ionizität des Wirtskristalls eine Voraussetzung für die Bildung von Bindungen zu gittereigenen Atomen ist. Weitere Untersuchungen an Halbleitern verschiedener Ionizität wie Galliumarsenid, Natriumchlorid und Natriumfluorid zeigen jedoch keinerlei Bindungen zu Gitteratomen. Bindungen des N_2 -Moleküls werden demnach ausschließlich zu Sauerstoffatomen hergestellt.

Die Bildung von N_2O mit einem gittereigenen Sauerstoffatom im Fall von ZnO und MgO hat eine wichtige Konsequenz. Durch das Aufbrechen der ZnO -Bindung besitzt das Kristallsauerstoffatom zwei überschüssige Elektronen. Durch die bestehende Bindung des N_2 -Moleküls zu diesem Kristallsauerstoffatom gehen diese Elektronen nun auch in die Besetzung der Molekülorbitale des N_2O -Moleküls ein. Daher ist das total antibindende 3π -Orbital im Vergleich zum freien Molekül besetzt. Die Folge ist eine Reduktion der Bindungsordnung des N_2O -Moleküls. Diese Änderung der Bindungsstärke äußert sich in einer Verschiebung der lokalen Vibrationsmode des Moleküls.

Frequenz der N_2 -Streckschwingung

Eine Änderung der Bindungsordnung und -länge der $\text{N}\equiv\text{N}$ -Bindung hat direkte Auswirkungen auf die Frequenz der N_2 -Streckschwingung. Um diese zu berechnen wurde das Potential der interatomaren Kräfte in Abhängigkeit von symmetrischen Auslenkungen (-15% bis $+40\%$ der Bindungslänge) aus der N_2 -Gleichgewichtslage bestimmt. Die Methode folgt dem Ansatz aus Referenz [134]. Die Schwingungsfrequenz, sowie die anharmonische Verschiebung ergibt sich aus der Anpassung des Potentials durch ein Polynom sechster Ordnung. Bei Entwicklung um den Gleichgewichtsabstand d_0 (bis zur vierten Ordnung)

$$E(d) = E_0 + \frac{1}{2}k(d - d_0)^2 + \alpha(d - d_0)^3 + \beta(d - d_0)^4 \quad (4.18)$$

erhält man aus der Störungstheorie des anharmonischen Oszillators für die Schwingungsfrequenz [134]

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{M}} + \Delta\omega = \sqrt{\frac{k}{M}} + 3\frac{\hbar}{M} \left(-\frac{5}{2} \left(\frac{\alpha}{k} \right)^2 + \frac{\beta}{k} \right). \quad (4.19)$$

Hierin ist M die reduzierte Masse von N_2 .

Abbildung 4.30 zeigt das berechnete Potential der Kräfte bei Dehnung und Stauchung des Moleküls um die Gleichgewichtsbindungslänge d_0 am Beispiel des N_2 -Moleküls in der Basalebene (vgl. Abb. 4.26 c). Die Anpassung nach Gl. 4.18 ergibt eine Kraftkonstante von $k = 129.0 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ bei einer Gleichgewichtsbindungslänge von $d_0 = 1.132 \text{ \AA}$. Der Einfluß der Anharmonizität ist mit $\Delta\omega = -37 \text{ cm}^{-1}$ verhältnismäßig gering, sodaß

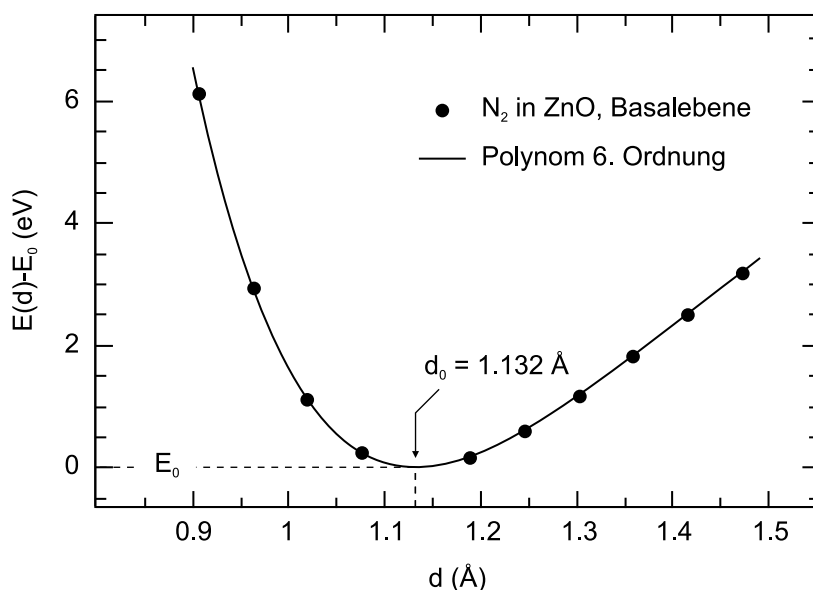


Abbildung 4.30: Berechnetes Potential $E(d)$ der Kräfte der N–N-Bindung in Abhängigkeit von der Gleichgewichtsbindungslänge d_0 . Die Anpassung erfolgt durch ein Polynom sechster Ordnung nach Gl. 4.18.

die berechnete Streckschwingung bei etwa $\omega = 2191 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten sein sollte. Zur Einordnung der Genauigkeit der Ergebnisse liegt die berechnete Frequenz der Streckschwingung des N_2 -Moleküls im Vakuum bei etwa $\omega = 2392 \text{ cm}^{-1}$, also 61 cm^{-1} über der experimentellen Frequenz [135].

Tabelle 4.5 zeigt die berechneten Frequenzen der N_2 -Streckschwingung für die vorgestellten Defektkonfigurationen, sowie für N_2 in weiteren Halbleitern [117]. Für Defektkonfigurationen, in denen das N_2 -Molekül keine Bindung mit dem Kristallgitter eingeht, variiert die Kraftkonstante linear mit der Bindungslänge (vgl. Abb. 4.31). Dieses Verhalten ist bekannt von der Streckschwingung molekularem Wasserstoffs in Metallen [136]. Norskov führt die Abweichung auf die partielle Besetzung des ersten antibindenden Wasserstofforbitals und damit auf eine Lockerung der Bindung zurück. Dies ist im vorliegenden Fall unwahrscheinlich, da das $2\pi^*$ des Stickstoffs im Leitungsband des ZnO-Kristalls liegt, also unbesetzt ist. Allerdings skaliert die Abnahme der Kraftkonstante mit der Kristallhintergrundladung am Ort des N_2 -Moleküls. Das wird besonders deutlich, betrachtet man darüber hinaus die N_2 -Defektbildung in weiteren Halbleitern verschiedener Ionizität (vgl. Ref. [117]). Eine hohe Ionizität führt dabei zur Lokalisierung der Kristallladung nahezu ausschließlich an einem einzigen Bindungspartner. Die Schwingungsfrequenz des isolierten N_2 -Moleküls weicht daher kaum von der im Vakuum ab. In eher kovalenten

Struktur	d_0 (Å)	k (eV/Å ²)	ω (cm ⁻¹)	$\Delta\omega$ (cm ⁻¹)	$\Delta\omega_0$ (cm ⁻¹)
Vakuum	1.117	150.7	2392	-32	0
N ₂ in ZnO, Basalebene	1.132	129.0	2191	-37	-201
N ₂ in ZnO, c-Achse	1.150	107.8	2010	-37	-382
N ₂ O in ZnO, Basalebene	1.214	72.6	1651*	-30	-741
N ₂ in NaF	1.119	145.5	2391	-33	-1
N ₂ in NaCl	1.127	137.2	2315	-35	-77
N ₂ in GaAs	1.167	93.8	1733	-14	-659
N ₂ O in MgO	1.236	62.0	1529*	-29	-863

Tabelle 4.5: Vibrationsfrequenzen der Streckschwingung der N₂-Defektstrukturen. d_0 bezeichnet die Bindungslänge im Gleichgewicht, k die Kraftkonstante, ω und $\Delta\omega$ die Frequenz und ihre anharmonische Abweichung. $\Delta\omega_0$ ist die Abweichung von der Schwingungsfrequenz im Vakuum. Daten für NaF, NaCl, GaAs und MgO sind zusätzlich der Ref. [117] entnommen. *) Die Berechnung der Frequenz der Streckschwingung nach Gl. 4.19 beinhaltet nur die Vibration der Stickstoffatome, koppelt die Schwingung zusätzlich an das O-Atom des N₂O-Komplexes ergibt sich abweichend 1645 cm⁻¹ für N₂O in ZnO und 2793 cm⁻¹ für N₂O in MgO.

Kristallen hingegen sorgt die Abschirmung der N₂-Bindung durch die Hintergrundladung des Kristalls zur Lockerung der Bindung, ohne jedoch die Bindungsordnung des Moleküls zu verringern. Erst bei der Ausbildung von Bindungen zum Kristall kommt es zur Veränderung der Stickstoffbindung und infolge dessen zu überproportionalen Abweichungen in der Kraftkonstanten.

Kritische Einordnung der Ergebnisse

Eine stabile Konfiguration für N₂-Moleküle im ZnO wurde bereits in Dichtefunktionalrechnungen von Lee et al. [131] und Limpijumnong et al. [132] vorhergesagt. Die Autoren favorisieren darin die Bildung eines N₂-Moleküls auf einem Sauerstoffplatz. Experimentell wurden N₂-Moleküle im ZnO anhand ihrer charakteristischen Signatur der Elektronenspinresonanz (ESR) nachgewiesen [129]. Die ESR-Spektren zeigen dabei eine klare Rotationssymmetrie entlang der Kristall-*c*-Achse. In den bisherigen Strukturmodellen der Literatur ist die Symmetrieachse des N₂-Moleküls jedoch gegen die *c*-Achse verkippt. Es ist daher unwahrscheinlich, daß es sich bei dem von Garces et al. beobachteten N₂-Zentrum um ein Molekül auf einem Sauerstoffgitterplatz handelt.

Die in dieser Arbeit vorgestellte Struktur des interstitiellen N₂-Moleküls parallel zur *c*-Achse würde diese Voraussetzung erfüllen. Allerdings sind die Konfigurationen in der

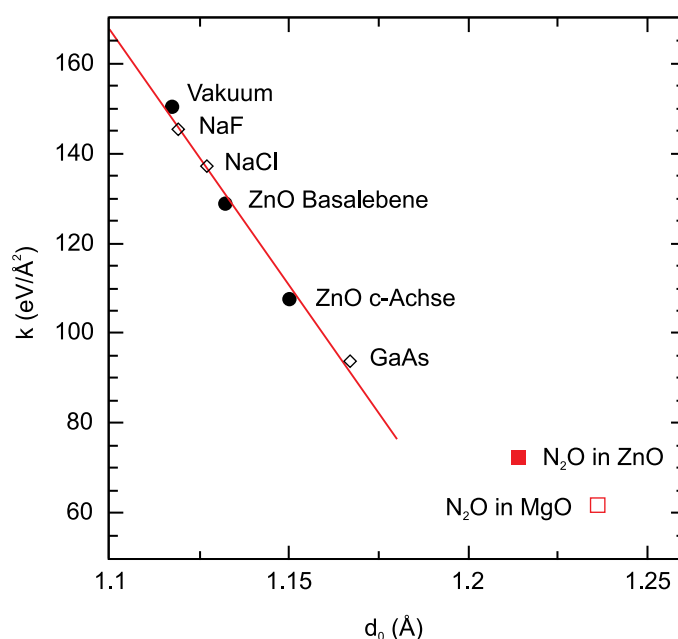


Abbildung 4.31: Abhängigkeit der Kraftkonstante k der N_2 -Streckschwingung vom Gleichgewichtsabstand d_0 für N_2 in verschiedenen Halbleitern. Gefüllte Symbole entsprechen den hier vorgestellten Strukturen. Offene Symbole sind zusätzlich Ref. [117] entnommen.

Basalebene energetisch deutlich bevorzugt. Diese werden jedoch in den ESR-Untersuchungen nicht beobachtet. Eine mögliche Ursache hierfür liegt in der Besetzung der $2\pi^*$ -Orbitale der N_2 -Moleküle.

Die ESR-Untersuchungen zeigen, daß sich das Molekül im unbehandelten ZnO im paramagnetischen Ladungszustand N_2^- befindet. Durch Belichtung mit Photonenenergien ab 2.8 eV wird das Molekül in den diamagnetischen Ladungszustand N_2^0 überführt. Dies hat zur Folge, daß das Umladungsniveau $N_2^{-/0}$ unterhalb der Fermienergie, also innerhalb der Bandlücke liegt. Damit ist das $2\pi^*$ -Orbital des beobachteten N_2 -Moleküls im unbehandelten ZnO besetzt.

Die hier vorgestellten Rechnungen zeigen die $2\pi^*$ -Orbitale für beide Konfigurationen jedoch im Leitungsband des Kristalls, also unbesetzt. Diese Abweichung liegt im DFT-typischen Bandlückenfehler begründet. Die Lage der N_2 -Orbitale im Leitungsband verhindert ein gezieltes Umladen der entsprechenden Zustände. Es kann daher kein Umladungsniveau angegeben werden, da die Elektronen der $2\pi^*$ -Niveaus sofort an die Leitungsbandkante thermalisieren würden. Auf diese Weise erhielte man ein Defektniveau,

welches aus Zuständen des Leitungsbandes besteht und demzufolge bei der Korrektur der Bandlücke mit dem Leitungsband skaliert. Dieses Verhalten entspricht jedoch nicht der lokalisierten Natur der $2\pi^*$ -Orbitale des N_2 -Moleküls.

Daher wird im Folgenden nur die energetische Lage der Bandkanten des ZnO korrigiert. Hierzu berechnet man analog zur Referenz [82] die Bandstruktur der Defektkonfigurationen in der Generalisierten Gradienten Approximation (GGA), sowie mit der zusätzlichen Coulombkorrektur (GGA + U) für die 3d-Elektronen des Zinks. Die Coulombkorrektur bewirkt eine partielle Öffnung der Bandlücke, welche anschließend auf die experimentelle Bandlücke aufskaliert wird.

Auf diese Weise erhält man für die energetische Lage der $2\pi^*$ -Orbitale des N_2 -Moleküls parallel zur c -Achse $E_{2\pi^*} = E_{LB} - 0.3 \text{ eV}$ und für die Konfiguration in der Basalebene $E_{2\pi^*} = E_{LB} - 0.5 \text{ eV}$. Liegt die Fermi-Energie nahe der Leitungsbandkante E_{LB} ist die Besetzung dieser N_2 -Orbitale demnach möglich. Das $2\pi^*$ -Orbital für N_2 in der Basalebene liegt etwa 200 meV tiefer als für N_2 parallel zur c -Achse. Es ist daher möglich, daß dieses Orbital im Fall des N_2 -Moleküls in der Basalebene bereits zweifach besetzt und diamagnetisch ist, während das gleiche Orbital im N_2 -Molekül parallel zur c -Achse im paramagnetischen einfach besetzten Zustand vorliegt. Damit würde ausschließlich die Defektstruktur mit N_2 -parallel zur c -Achse in der ESR beobachtet, obwohl die energetisch günstigere Konfiguration in der Basalebene ebenfalls vorliegt.

Fazit

Die notwendigen Wachstumstemperaturen bzw. Temperaturbehandlungen stickstoffdotierter ZnO-Kristalle führen neben dem gewünschten substitutionellen Einbau des Stickstoffakzeptors ebenfalls zur Bildung von molekularem Stickstoff im Gitter. Dabei werden Bindungen des Kristallgitters aufgebrochen und lokalisierte Zustände in der Bandlücke erzeugt. Die Bildung eines N_2 -Moleküls kompensiert dabei gleich zwei aktivierte Akzeptoren. Da zur Bildung des Moleküls zwei Stickstoffatome benötigt werden, reduziert dieser Effekt zusätzlich die Anzahl der aktiven Akzeptoren. Es ist daher wahrscheinlich, daß dieser Prozeß zur geringen Dotiereffizienz von Stickstoff in ZnO beiträgt.

Sowohl die Bildung von isoliertem N_2 , als auch der Einbau des Stickstoffs in Form von N_2O führt zu lokalisierten Zuständen in der Bandlücke. Diese sind in beiden Fällen doppelt mit Elektronen besetzt. Eine Reduktion der freien Löcherdichte über den Löcherreinfang an diesen Störstellen ist zu erwarten.

5 Zusammenfassung

ZnO zeigt eine starke inhärente *n*-Typ-Leitung. Die Herstellung von *p*-dotierten ZnO-Kristallen oder Schichten ist daher schwierig. Trotz einiger experimenteller Erfolge [69] bleibt die Reproduzierbarkeit und Langzeitstabilität eine große Herausforderung.

Ein vielversprechender Kandidat für *p*-Dotierung in ZnO ist substitutioneller Stickstoff auf einem Sauerstoffplatz. Die experimentell erzielte Dotiereffizienz beträgt jedoch nur 10^{-4} [24]. In der vorliegenden Arbeit werden drei grundlegende Ursachen für das Ausbleiben aktivierter Akzeptoren diskutiert:

- Stabilität von Zwischengitteradatomen auf polaren ZnO-Oberflächen. Es konnte gezeigt werden, daß Adatomrekonstruktionen auf den polaren {0001}-Oberflächen die energetisch günstigste Struktur der (2×2) - und (3×3) -periodischen Rekonstruktionen darstellen. Um die Vergleichbarkeit dieses Ergebnisses mit Experimenten unter realen Bedingungen zu ermöglichen wurden Phasendiagramme der stabilen Rekonstruktionen bei endlichen Temperaturen zusammengestellt. Diese zeigen, daß die periodische Anordnung von Adatomen nicht auf einem Gitterplatz, sondern im Zwischengitter zur Stabilisierung der polaren ZnO-Oberflächen führt. Die Tendenz zur Anlagerung von Adatomen im Zwischengitter ist eine mögliche Ursache der Bildung von intrinsischen Punktdefekten, die als eine Quelle der natürlichen *n*-Dotierung betrachtet werden.
- Kompensation potentieller Akzeptoren durch Verunreinigungen. In Elektronenspinresonanzuntersuchungen konnte die Verunreinigung nominell undotierter ZnO-Substrate mit Spuren von Manganionen mit einer Konzentrationen von 10^{14} cm^{-3} nachgewiesen werden. Dabei ist das Auftreten der charakteristischen Manganresonanz an das gleichzeitige Vorhandensein von Wasserstoffdonatoren gebunden. Zur Erklärung der wasserstoffaktivierten Manganresonanz wurde ein mikroskopisches Modell entwickelt, welches auf der Umladung eines Mangan-Akzeptor-Komplexes infolge der Wasserstoffdotierung basiert. Es wurde gezeigt, daß die Komplexbildung mit einem Stickstoffakzeptor zur Verschiebung des $\text{Mn}^{2+/3+}$ -Umladungsniveaus von $E_V + 0.5 \text{ eV}$ für substitutionelles Mangan zu $E_C + 0.1 \text{ eV}$ für Mangan im Akzeptorkomplex führt. Der im Komplex gebundene Stickstoffakzeptor trägt dabei nicht mehr zur Erzeugung freier Defektelektronen bei.
- Bildung von molekularem Stickstoff. Theoretische Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit zeigen, daß Stickstoffmoleküle im ZnO sowohl als isoliertes

Molekül, als auch in Form von N_2O , an ein Sauerstoffatom des Gitters gebunden, vorliegen können. Die Defektstruktur eines isolierten N_2 -Moleküls in der Basalebene besitzt dabei die geringste Bildungsenergie. Die Verzerrung des ZnO-Gitters infolge des Moleküleinbaus führt zu lokalisierten Zuständen in der Bandlücke, die Defektelektronen aktivierter Akzeptoren binden können. Die vibronischen Eigenschaften der N_2 - und N_2O -Moleküle im ZnO-Kristall wurden untersucht. Die Frequenz der N–N-Streckschwingung der Defektkonfigurationen beträgt 2010 cm^{-1} für N_2 parallel zur c -Achse, 2191 cm^{-1} für N_2 in der Basalebenen und 1651 cm^{-1} bei Bildung von N_2O .

Zusammenfassend können aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit mögliche Verbesserungen abgeleitet werden. So sollte das Wachstum von ZnO aufgrund der Neigung zu intrinsischen Punktdefekten möglichst an Stufen, beispielsweise durch Verwendung abgeschrägter Substrate, anstelle eines lagenweisen Wachstumsmodus erfolgen. Des Weiteren kann nur die Verwendung hochreiner Ausgangsmaterialien eine wirksame Kontrolle der ZnO-Dotierung sicherstellen. Die nachträgliche Bildung von Stickstoffmolekülen, die einen Grund für die Reduktion aktiver Stickstoffakzeptoren darstellt, könnte durch Kodotierungsansätze vermieden werden. Hier müßte ein Komplex gefunden werden, der das Stickstoffatom auf dem substitutionellen Gitterplatz hält, und trotzdem die elektronische Struktur des Akzeptors nicht verändert.

Literaturverzeichnis

- [1] A. MANG, K. REIMANN UND S. RÜBENACKE, Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure, *Solid State Communications* **94** (1995), 251.
- [2] O. KLUTH, B. RECH, L. HOUBEN, S. WIEDER, G. SCHÖPE, C. BENEKING, H. WAGNER, A. LÖFFL UND H. W. SCHOCK, Texture etched ZnO:Al coated glass substrates for silicon based thin film solar cells, *Thin Solid Films* **351** (1999), 247.
- [3] A. NURUDDIN UND J. R. ABELSON, Improved transparent conductive oxide/p⁺/i junction in amorphous silicon solar cells by tailored hydrogen flux during growth, *Thin Solid Films* **394** (2001), 49.
- [4] R. L. HOFFMAN, B. J. NORRIS UND J. F. WAGER, ZnO-based transparent thin-film transistors, *Applied Physics Letters* **82** (2003), 733.
- [5] T. DIETL, H. OHNO, F. MATSUKURA, J. CIBERT UND D. FERRAND, Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors, *Science* **287** (2000), 1019.
- [6] K.-W. NIELSEN, J. B. PHILIPP, M. OPEL, A. ERB, J. SIMON, L. ALFF UND R. GROSS, Ferromagnetism in Mn-doped ZnO due to impurity bands, *Superlattices and Microstructures* **37** (2005), 327.
- [7] C. N. R. RAO UND F. L. DEEPAK, Absence of ferromagnetism in Mn- and Co-doped ZnO, *Journal of Materials Chemistry* **15** (2005), 573.
- [8] P. SHARMA, A. GUPTA, K. V. RAO, F. J. OWENS, R. SHARMA, R. AHUJA, J. M. OSORIO GUILLEN, B. JOHANSSON UND G. A. GEHRING, Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO, *Nature Materials* **2** (2003), 673.
- [9] S. B. ZHANG, S.-H. WEI UND A. ZUNGER, Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO, *Phys. Rev. B* **63** (2001), 075205.
- [10] A. A. SOMERVILLE, Variation of Electrical Resistance with Temperature. IV. Oxides., *Phys. Rev. (Series I)* **34** (1912), 311–319.

- [11] O. FRITSCH, Elektrisches und optisches Verhalten von Halbleitern. X Elektrische Messungen an Zinkoxyd, *Annalen der Physik* **414** (1935), 375–401.
- [12] E. MOLLWO UND F. STÖCKMANN, Über die elektrische Leitfähigkeit von Zinkoxyd, *Annalen der Physik* **438** (1948), 223–229.
- [13] F. STÖCKMANN, Über die elektrische Leitfähigkeit von Zinkoxyd, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **127** (1950), 563–579.
- [14] A. F. KOHAN, G. CEDER, D. MORGAN UND C. G. VAN DE WALLE, First-principles study of native point defects in ZnO, *Phys. Rev. B* **61** (2000), 15019–15027.
- [15] C. G. VAN DE WALLE UND J. NEUGEBAUER, Universal alignment of hydrogen levels in semiconductors, insulators and solutions, *Nature* **423** (2003), 626.
- [16] C. G. VAN DE WALLE, Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000), 1012–1015.
- [17] E. MOLLWO, Die Wirkung von Wasserstoff auf die Leitfähigkeit und Lumineszenz von Zinkoxydkristallen, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **138** (1954), 478–488.
- [18] D. G. THOMAS UND J. J. LANDER, Hydrogen as a Donor in Zinc Oxide, *Journal of Chemical Physics* **25** (1956), 1136.
- [19] M. D. MCCLUSKEY, S. J. JOKELA, K. K. ZHURAVLEV, P. J. SIMPSON UND K. G. LYNN, Infrared spectroscopy of hydrogen in ZnO, *Applied Physics Letters* **81** (2002), 3807–3809.
- [20] D. M. HOFMANN, A. HOFSTAETTER, F. LEITER, H. ZHOU, F. HENECKER, B. K. MEYER, S. B. ORLINSKII, J. SCHMIDT UND P. G. BARANOV, Hydrogen: A Relevant Shallow Donor in Zinc Oxide, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002), 045504.
- [21] S. V. IVANOV, A. EL-SHAER, T. V. SHUBINA, S. B. LISTOSHIN, A. BAKIN UND A. WAAG, Growth kinetics and properties of ZnO/ZnMgO hetero- structures grown by radical-source molecular beam epitaxy, *physica status solidi (c)* **4** (2007), 154–157.
- [22] C. H. PARK, S. B. ZHANG UND S.-H. WEI, Origin of p-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective, *Phys. Rev. B* **66** (2002), 073202.
- [23] K. MINEGISHI, Y. KOIWA, Y. KIKUCHI, K. YANO, M. KASUGA UND A. SHIMIZU, Growth of p-type Zinc Oxide Films by Chemical Vapor Deposition, *Japanese Journal of Applied Physics* **36** (1997), L1453–L1455.

- [24] A. TSUKAZAKI, A. OHTOMO, T. ONUMA, M. OHTANI, T. MAKINO, M. SUMIYA, K. OHTANI, S. F. CHICHIBU, S. FUKE, Y. SEGAWA, H. OHNO, H. KOINUMA UND M. KAWASAKI, Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO, *Nat Mater* **4** (2005), 42.
- [25] N. M. ATHERTON, *Electron Spin Resonance Theory and Applications*, Ellis Horwood Limited, 1973.
- [26] A. ABRAGAM UND B. BLEANEY, *Electron Spin Resonance Theory and Applications*, Dover Publications, Inc., 1970.
- [27] S. STOLL UND A. SCHWEIGER, EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR, *Journal of Magnetic Resonance* **178** (2006), 42.
- [28] J. PERDEW UND S. KURTH, *Density Functionals for Non-relativistic Coulomb Systems in the New Century*, Springer, 2003, Kap. 5, S. 1ff.
- [29] F. NOGUEIRA, A. CASTRO UND M. A. L. MARQUES, *A Tutorial on Density Functional Theory*, Springer, 2003, Kap. 6, S. 218ff.
- [30] J. P. PERDEW, K. BURKE UND M. ERNZERHOF, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996), 3865–3868.
- [31] P. E. BLÖCHL, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* **50** (1994), 17953–17979.
- [32] G. KRESSE UND J. FURTHMÜLLER, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B* **54** (1996), 11169–11186.
- [33] G. KRESSE UND D. JOUBERT, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* **59** (1999), 1758–1775.
- [34] A. J. COHEN, P. MORI-SANCHEZ UND W. YANG, Insights into Current Limitations of Density Functional Theory, *Science* **321** (2008), 792–794.
- [35] V. I. ANISIMOV, F. ARYASETIWAN UND A. I. LICHTENSTEIN, First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA + U method, *Journal of Physics: Condensed Matter* **9** (1997), 767.
- [36] A. I. LIECHTENSTEIN, V. I. ANISIMOV UND J. ZAAENEN, Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators, *Phys. Rev. B* **52** (1995), R5467–R5470.

- [37] A. JANOTTI, D. SEGEV UND C. G. VAN DE WALLE, Effects of cation d states on the structural and electronic properties of III-nitride and II-oxide wide-band-gap semiconductors, *Physical Review B* **74** (2006), 045202.
- [38] J. P. PERDEW, R. G. PARR, M. LEVY UND J. L. BALDUZ, Density-Functional Theory for Fractional Particle Number: Derivative Discontinuities of the Energy, *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982), 1691–1694.
- [39] K. HUBER UND G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Co., 1979.
- [40] K. FISCHER, Die Berechnung der freien Energie von Kristallen mit Fehlstellen, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **155** (1959), 59–68.
- [41] H. OLIJNYK, A. P. JEPHCOAT UND K. REFSON, On optical phonons and elasticity in the hcp transition metals Fe, Ru and Re at high pressure, *EPL (Europhysics Letters)* **53** (2001), 504–510.
- [42] D. L. McDONALD, M. M. ELCOMBE UND A. W. PRYOR, Phonon dispersion curves for zinc, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **2** (1969), 1857–1866.
- [43] B. K. MEYER, H. ALVES, D. M. HOFMANN, W. KRIEGSEIS, D. FORSTER, F. BERTRAM, J. CHRISTEN, A. HOFFMANN, M. STRASSBURG, M. DWORZAK, U. HABOECK UND A. V. RODINA, Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO, *physica status solidi (b)* **241** (2004), 231–260.
- [44] J. SCHNEIDER UND A. RÄUBER, Paramagnetische Resonanz von Donatoren in Zinkoxid, *Zeitschrift für Naturforschung* **16a** (1961), 712.
- [45] P. H. KASAI, Electron Spin Resonance Studies of Donors and Acceptors in ZnO, *Physical Review* **130** (1963), 989.
- [46] M. SCHULZ, ESR Experiments on Ga Donors in ZnO Crystals, *physica status solidi (a)* **27** (1975), K5.
- [47] C. GONZALEZ, D. BLOCK, R. T. COX UND A. HERVÉ, Magnetic resonance studies of shallow donors in zinc oxide, *Journal of Crystal Growth* **59** (1982), 357.
- [48] K. A. MÜLLER UND J. SCHNEIDER, Conduction Electron Spin Resonance in Group II-VI Semiconductors and Phosphors, *Physics Letters* **4** (1963), 288.
- [49] R. J. KOKES, The Influence of Chemisorption of Oxygen on the Electron Spin Resonance of Zinc Oxide, *Journal of Physical Chemistry* **66** (1962), 99.

- [50] A. JANOTTI UND C. G. VAN DE WALLE, Hydrogen multicentre bonds, *Nature Materials* **6** (2007), 44–47.
- [51] D. SIEBERT, J. DAHLEM UND V. NAGY, Importance of Transition Probability Values for Accurate EPR Concentration Measurements, *Analytical Chemistry* **66** (1994), 2640.
- [52] V. Y. NAGY, Choosing reference samples for EPR concentration measurements. Part 1. General introduction and systems of $S = 1/2$, *Analytica Chimica Acta* **339** (1997), 1.
- [53] V. Y. NAGY, D. P. SOKOLOV UND M. F. DESROSIERS, Choosing reference samples for EPR concentration measurements. Part 4. Systems of $S = 5/2$, *Analytica Chimica Acta* **339** (1997), 53.
- [54] M. H. BRODSKY UND R. S. TITLE, Electron Spin Resonance in Amorphous Silicon, Germanium, and Silicon Carbide, *Physical Review Letters* **23** (1969), 581.
- [55] L.-P. SCHELLER, private Mitteilung, 2007.
- [56] K. HÜMMER, Interband Magnetoreflexion of ZnO, *physica status solidi (b)* **56** (1973), 249.
- [57] A. R. HUTSON, Hall Effect Studies of Doped Zinc Oxide Single Crystals, *Physical Review* **108** (1957), 222.
- [58] D. C. LOOK, J. W. HEMSKY UND J. R. SIZELOVE, Residual Native Shallow Donor in ZnO, *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999), 2552–2555.
- [59] J. HAN, A. M. R. SENOS, P. Q. MANTAS UND W. CAO, Dielectric relaxation of shallow donor in polycrystalline Mn-doped ZnO, *Journal of Applied Physics* **93** (2003), 4097.
- [60] S. F. J. COX, E. A. DAVIS, S. P. COTTRELL, P. J. C. KING, J. S. LORD, J. M. GIL, H. V. ALBERTO, R. C. VILÃO, J. PIROTO DUARTE, N. AYRES DE CAMPOS, A. WEIDINGER, R. L. LICHTI UND S. J. C. IRVINE, Experimental Confirmation of the Predicted Shallow Donor Hydrogen State in Zinc Oxide, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001), 2601–2604.
- [61] C. G. VAN DE WALLE, Hydrogen as a shallow center in semiconductors and oxides, *physica status solidi (b)* **235** (2003), 89.

- [62] B. UTSCH UND A. HAUSMANN, Halleffekt und Leitfähigkeitsmessungen an Zinkoxid-Einkristallen mit Sauerstofflücken als Donatoren, *Zeitschrift für Physik B* **21** (1975), 27.
- [63] P. J. COLWELL UND M. V. KLEIN, Wave vector dependence and numerical value of the scattering efficiency for the resonant Raman effect in CdS, *Solid State Communications* **8** (1970), 2095 – 2100.
- [64] W.-K. CHOI, Y. S. JUNG UND O. V. KONONENKO, Electron transport in high quality undoped ZnO film grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy, *solid state communications* **137** (2006), 474.
- [65] R. C. WEAST, D. R. LIDE, M. J. ASTLE UND W. H. BEYER, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Publishing Company, 1989.
- [66] W. M. WALSH UND L. W. RUPP, Paramagnetic Resonance of Trivalent Fe⁵⁷ in Zinc Oxide, *Physical Review* **126** (1962), 952.
- [67] A. HAUSMANN UND H. HUPPERTZ, Paramagnetic resonance of ZnO:Mn⁺⁺ single crystals, *Journal of the Physics and Chemistry of Solids* **29** (1968), 1369.
- [68] E. CHIKOIDZE, H. J. VON BARDELEBEN, Y. DUMONT, P. GALTIER UND J. L. CANTIN, Magnetic interactions in Zn_{1-x}Mn_xO studied by electron paramagnetic resonance spectroscopy, *Journal of Applied Physics* **97** (2005), 10D316.
- [69] D. C. LOOK, B. CLAFLIN, Y. I. ALIVOV UND S. J. PARK, The future of ZnO light emitters, *physica status solidi (a)* **201** (2004), 2203.
- [70] M. A. GLUBA, F. FRIEDRICH, K. LIPS UND N. H. NICKEL, ESR investigations on hydrogen-induced hyperfine splitting features in ZnO, Superlattices and Microstructures **43** (2008), 24–27.
- [71] R. D. SHANNON, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica A* **32** (1976), 751–767.
- [72] W. C. HOLTON, J. SCHNEIDER UND T. L. ESTLE, Electron Paramagnetic Resonance of Photosensitive Iron Transition Group Impurities in ZnS and ZnO, *Phys. Rev.* **133** (1964), A1638–A1641.
- [73] H.-J. SCHULZ UND M. THIEDE, Optical spectroscopy of 3d⁷ and 3d⁸ impurity configurations in a wide-gap semiconductor (ZnO:Co,Ni,Cu), *Phys. Rev. B* **35** (1987), 18–34.

- [74] L. S. VLASENKO, G. D. WATKINS UND R. HELBIG, Origin of the 6885 cm^{-1} luminescence lines in ZnO: Vanadium versus copper, *Phys. Rev. B* **71** (2005), 115205.
- [75] R. HEITZ, A. HOFFMANN UND I. BROSER, Fe^{3+} center in ZnO, *Phys. Rev. B* **45** (1992), 8977–8988.
- [76] C. G. VAN DE WALLE UND J. NEUGEBAUER, First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides, *Journal of Applied Physics* **95** (2004), 3851–3879.
- [77] A. JANOTTI UND C. G. VAN DE WALLE, Native point defects in ZnO, *Physical Review B* **76** (2007), 165202.
- [78] T. R. PAUDEL UND W. R. L. LAMBRECHT, First-principles calculation of the O vacancy in ZnO: A self-consistent gap-corrected approach, *Phys. Rev. B* **77** (2008), 205202.
- [79] M. LESLIE UND N. J. GILLAN, The energy and elastic dipole tensor of defects in ionic crystals calculated by the supercell method, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **18** (1985), 973.
- [80] G. MAKOV UND M. C. PAYNE, Periodic boundary conditions in ab initio calculations, *Phys. Rev. B* **51** (1995), 4014–4022.
- [81] P. EWALD, Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale, *Annalen der Physik* **369** (1921), 253–287.
- [82] S. LANY UND A. ZUNGER, Assessment of correction methods for the band-gap problem and for finite-size effects in supercell defect calculations: Case studies for ZnO and GaAs, *Phys. Rev. B* **78** (2008), 235104.
- [83] D. A. BONNELL, G. S. ROHRER UND R. H. FRENCH, Tunneling spectroscopic analysis of optically active wide band-gap semiconductors, *Fifth international conference on scanning tunneling microscopy spectroscopy* **9** (1991), 551–556.
- [84] J. GLEIZE, E. CHIKOIDZE, Y. DUMONT, E. RZEPKA UND O. GOROCHOV, Resonant Raman scattering in Mn:ZnO dilute magnetic semiconductors, *Superlattices and Microstructures* **42** (2007), 242 – 245.
- [85] E. MALGUTH, A. HOFFMANN UND M. R. PHILLIPS, Fe in III-V and II-VI semiconductors, *physica status solidi (b)* **245** (2008), 455–480.

- [86] P. ERHART, K. ALBE UND A. KLEIN, First-principles study of intrinsic point defects in ZnO: Role of band structure, volume relaxation, and finite-size effects, *Phys. Rev. B* **73** (2006), 205203.
- [87] S. J. JOKELA UND M. D. MCCLUSKEY, Structure and stability of O–H donors in ZnO from high-pressure and infrared spectroscopy, *Phys. Rev. B* **72** (2005), 113201.
- [88] J. LAHIRI UND M. BATZILL, Surface Functionalization of ZnO Photocatalysts with Monolayer ZnS, *The Journal of Physical Chemistry C* **112** (2008), 4304–4307.
- [89] M. CHUNG UND H. FARNSWORTH, Investigations of surface stability of II-VI wurtzite compounds by LEED, *Surface Science* **22** (1970), 93 – 110.
- [90] L. FIERMANS, E. ARIJS, J. VENNIK UND W. M.-V. D. VORST, A combined LEED, AES and XPS study of the ZnO 0001 polar surfaces: I. LEED, AES and XPS of contaminated surfaces, *Surface Science* **39** (1973), 357 – 367.
- [91] G. S. ROHRER UND D. A. BONNELL, The geometric and electronic structure of the ZnO(0001) surface, *Surface Science* **247** (1991), L195 – L200.
- [92] T. M. PARKER, N. G. CONDON, R. LINDSAY, F. M. LEIBSLE UND G. THORNTON, Imaging the polar and non-polar surfaces of ZnO with STM, *Surface Science* **415** (1998), L1046 – L1050.
- [93] S.-C. CHANG UND P. MARK, The crystallography of the polar (0001) Zn and (000 $\bar{1}$) O surfaces of zinc oxide, *Surface Science* **46** (1974), 293 – 300.
- [94] C. DUKE UND A. LUBINSKY, Calculations of low-energy electron diffraction intensities from the polar faces of ZnO, *Surface Science* **50** (1975), 605 – 614.
- [95] V. E. HENRICH, H. ZEIGER, E. SOLOMON UND R. GAY, Explanation of the 6-fold LEED patterns from polar (0001) and (000 $\bar{1}$) ZnO surfaces, *Surface Science* **74** (1978), 682 – 683.
- [96] R. NOSKER, P. MARK UND J. LEVINE, Polar surfaces of wurtzite and zincblende lattices, *Surface Science* **19** (1970), 291 – 317.
- [97] C. NOGUERA, Polar Oxide Surfaces, *Journal of Physics: Condensed Matter* **12** (2000), R367–R410.
- [98] M. KUNAT, S. GIL GIROL, T. BECKER, U. BURGHHAUS UND C. WÖLL, Stability of the polar surfaces of ZnO: A reinvestigation using He-atom scattering, *Phys. Rev. B* **66** (2002), 081402.

- [99] O. DULUB, U. DIEBOLD UND G. KRESSE, Novel Stabilization Mechanism on Polar Surfaces: ZnO(0001)-Zn, *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003), 016102.
- [100] N. JEDRECY, S. GALLINI, M. SAUVAGE-SIMKIN UND R. PINCHAUX, Copper growth on the O-terminated ZnO(000 $\bar{1}$) surface: Structure and morphology, *Phys. Rev. B* **64** (2001), 085424.
- [101] H.-J. KO, T. YAO, Y. CHEN UND S.-K. HONG, Investigation of ZnO epilayers grown under various Zn/O ratios by plasma-assisted molecular-beam epitaxy, *Journal of Applied Physics* **92** (2002), 4354–4360.
- [102] A. WANDER, F. SCHEDIN, P. STEADMAN, A. NORRIS, R. MCGRATH, T. S. TURNER, G. THORNTON UND N. M. HARRISON, Stability of Polar Oxide Surfaces, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001), 3811–3814.
- [103] B. MEYER, First-principles study of the polar O-terminated ZnO surface in thermodynamic equilibrium with oxygen and hydrogen, *Phys. Rev. B* **69** (2004), 045416.
- [104] R. D. SHANNON UND C. T. PREWITT, Effective ionic radii in oxides and fluorides, *Acta Crystallographica Section B* **25** (1969), 925–946.
- [105] H. MORKOÇ UND ÜMIT ÖZGÜR, *Zinc Oxide*, Wiley-VCH, 2009.
- [106] S. A. CHAMBERS, Surface dimer formation on GaAs(001)- $c(2 \times 8)/(2 \times 4)$ studied by X-ray photoelectron diffraction, *Surface Science Letters* **248** (1991), L274 – L278.
- [107] N. JEDRECY, M. SAUVAGE-SIMKIN UND R. PINCHAUX, The hexagonal polar ZnO(0001)-(1 $\times$ 1) surfaces: structural features as stemming from X-ray diffraction, *Applied Surface Science* **162-163** (2000), 69 – 73.
- [108] J. M. CARLSSON, Electronic structure of the polar ZnO{0001}-surfaces, *Computational Materials Science* **22** (2001), 24 – 31.
- [109] J. R. SCHNECK, E. BELLOTTI, P. LAMARRE UND L. D. ZIEGLER, Polar face dependence of the ultrafast UV reflectivity of ZnO single crystal, *Applied Physics Letters* **93** (2008), 102111.
- [110] D. LOOK, H. MOSBACKER, Y. STRZHEMECHNY UND L. BRILLSON, Effects of surface conduction on Hall-effect measurements in ZnO, *Superlattices and Microstructures* **38** (2005), 406 – 412.

- [111] B. CLAFLIN UND D. C. LOOK, UV light-induced changes to the surface conduction in hydrothermal ZnO, *Journal of Vacuum Science and Technology B* **27** (2009), 1722–1725.
- [112] C. G. VAN DE WALLE UND J. NEUGEBAUER, First-Principles Surface Phase Diagram for Hydrogen on GaN Surfaces, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002), 066103.
- [113] J. E. NORTHRUP, R. DI FELICE UND J. NEUGEBAUER, Energetics of H and NH₂ on GaN(10 $\bar{1}$ 0) and implications for the origin of nanopipe defects, *Phys. Rev. B* **56** (1997), R4325–R4328.
- [114] P. W. TASKER, The stability of ionic crystal surfaces, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **12** (1979), 4977–4984.
- [115] E. H. KISI UND M. M. ELCOMBE, a parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction, *Acta Crystallographica Section C* **45** (1989), 1867.
- [116] H. NISHINAKA UND S. FUJITA, Step-flow growth of homoepitaxial ZnO thin films by ultrasonic spray-assisted MOVPE, *Journal of Crystal Growth* **310** (2008), 5007 – 5010.
- [117] N. H. NICKEL UND M. A. GLUBA, Defects in Compound Semiconductors Caused by Molecular Nitrogen, *Physical Review Letters* **103** (2009), 145501.
- [118] A. KOBAYASHI, O. F. SANKEY UND J. D. DOW, Deep energy levels of defects in the wurtzite semiconductors AlN, CdS, CdSe, ZnS, and ZnO, *Phys. Rev. B* **28** (1983), 946–956.
- [119] A. ZEUNER, H. ALVES, D. HOFMANN, B. MEYER, A. HOFFMANN, U. HABOECK, M. STRASSBURG UND M. DWORZAK, Optical Properties of the Nitrogen Acceptor in Epitaxial ZnO, *physica status solidi (b)* **234** (2002), R7–R9.
- [120] J. SUN, Y. LU, Y. LIU, D. SHEN, Z. ZHANG, B. LI, J. ZHANG, B. YAO, D. ZHAO UND X. FAN, The activation energy of the nitrogen acceptor in p-type ZnO film grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy, *Solid State Communications* **140** (2006), 345 – 348.
- [121] J. L. LYONS, A. JANOTTI UND C. G. V. DE WALLE, Why nitrogen cannot lead to p-type conductivity in ZnO, *Applied Physics Letters* **95** (2009), 252105.
- [122] F. OBA, A. TOGO, I. TANAKA, J. PAIER UND G. KRESSE, Defect energetics in ZnO: A hybrid Hartree-Fock density functional study, *Phys. Rev. B* **77** (2008), 245202.

- [123] D. CHADI, Acceptor and donor states of impurities in wide band gap II-VI semiconductors, *Journal of Crystal Growth* **138** (1994), 295 – 300.
- [124] M. SUMIYA, S. FUKE, A. TSUKAZAKI, K. TAMURA, A. OHTOMO, M. KAWASAKI UND H. KOINUMA, Quantitative control and detection of heterovalent impurities in ZnO thin films grown by pulsed laser deposition, *Journal of Applied Physics* **93** (2003), 2562–2569.
- [125] J.-L. ZHAO, W. ZHANG, X.-M. LI, J.-W. FENG UND X. SHI, Convergence of the formation energies of intrinsic point defects in wurtzite ZnO: first-principles study by projector augmented wave method, *Journal of Physics: Condensed Matter* **18** (2006), 1495.
- [126] N. H. NICKEL, F. FRIEDRICH, J. F. ROMMELUÈRE UND P. GALTIER, Vibrational spectroscopy of undoped and nitrogen-doped ZnO grown by metalorganic chemical vapour deposition, *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005), 211905.
- [127] F. FRIEDRICH, M. A. GLUBA UND N. H. NICKEL, Identification of nitrogen and zinc related vibrational modes in ZnO, *Applied Physics Letters* **95** (2009), 141903.
- [128] G.-Y. HUANG, C.-Y. WANG UND J.-T. WANG, First-principles study of diffusion of zinc vacancies and interstitials in ZnO, *Solid State Communications* **149** (2009), 199 – 204.
- [129] N. Y. GARCES, L. WANG, N. C. GILES, L. E. HALLIBURTON, G. CANTWELL UND D. B. EASON, Molecular nitrogen (N_2^-) acceptors and isolated nitrogen (N^-) acceptors in ZnO crystals, *Journal of Applied Physics* **94** (2003), 519–524.
- [130] F. FRIEDRICH, *Struktur und Gitterdynamik von Gruppe-V-Elementen in ZnO*, PhD thesis, Technische Universität Berlin, 2010.
- [131] E.-C. LEE, Y.-S. KIM, Y.-G. JIN UND K. J. CHANG, Compensation mechanism for N acceptors in ZnO, *Phys. Rev. B* **64** (2001), 085120.
- [132] S. LIMPIJUMNONG, X. LI, S.-H. WEI UND S. B. ZHANG, Substitutional diatomic molecules NO, NC, CO, N_2 , and O_2 : Their vibrational frequencies and effects on p doping of ZnO, *Applied Physics Letters* **86** (2005), 211910.
- [133] A. JANOTTI UND C. G. VAN DE WALLE, Oxygen vacancies in ZnO, *Applied Physics Letters* **87** (2005), 122102.
- [134] C. G. VAN DE WALLE, Energetics and Vibrational Frequencies of Interstitial H_2 Molecules in Semiconductors, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998), 2177–2180.

- [135] Y. FUKUDA UND M. NAGOSHI, Molecular nitrogen with extremely low N-N stretching frequency on Cr(111) studied by HREELS and XPS, *Surface Science* **203** (1988), L651 – L655.
- [136] J. K. NØRSKOV, Electron structure of single and interacting hydrogen impurities in free-electron-like metals, *Phys. Rev. B* **20** (1979), 446–454.

Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

Veröffentlichungen

M. A. GLUBA, F. FRIEDRICH, K. LIPS UND N. H. NICKEL, ESR investigations on hydrogen-induced hyperfine splitting features in ZnO, *Superlattices and Microstructures* **43** (2008), 24-27

F. FRIEDRICH, M. A. GLUBA UND N. H. NICKEL, Identification of nitrogen and zinc related vibrational modes in ZnO, *Applied Physics Letters* **95** (2009), 141903/1-3

N. H. NICKEL UND M. A. GLUBA, Defects in Compound Semiconductors Caused by Molecular Nitrogen, *Physical Review Letters* **103** (2009), 145501/1-4

Konferenzbeiträge

M. A. GLUBA, F. FRIEDRICH, K. LIPS UND N. H. NICKEL, Hyperfine splitting in hydrogenated ZnO measured by electron spin resonance, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden (2006)

M. A. GLUBA, F. FRIEDRICH UND N. H. NICKEL, Hydrogen induced charge state alteration of Mn trace impurities in ZnO, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg (2007)

M. A. GLUBA UND N. H. NICKEL, ZnO:Mn valence configuration from the perspective of density functional theory, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Berlin (2008)

M. A. GLUBA UND N. H. NICKEL, A comparative study of DFT corrections to charge transition levels of transition metals in ZnO, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden (2009)

M. A. GLUBA, F. FRIEDRICH, K. LIPS UND N. H. NICKEL, ESR investigations on hydrogen-induced hyperfine splitting features in ZnO, E-MRS spring meeting 2006 Nice, Frankreich (2006)

M. A. GLUBA, F. FRIEDRICH UND N. H. NICKEL, ESR investigations on hydrogen-induced activation of Mn impurities in ZnO, 4th International ZnO-Workshop 2006, Gießen (2006)

M. A. GLUBA UND N. H. NICKEL, A density functional theory investigation of manganese in zinc oxide, 5th international Workshop on ZnO and related materials Ypsilanti, USA (2008)

M. A. GLUBA UND N. H. NICKEL, Ab initio charge transition levels of transition metals in ZnO - a comparative study of gap corrections, 14th International Conference on II-VI compounds St. Petersburg, Russia (2009)

Wissenschaftlicher Werdegang

- 2000 Abitur am Gymnasium Michendorf
- 2001-2007 Studium der Physik an der Technischen Universität Berlin
- 2006-2007 Diplomarbeit in Kooperation mit dem Hahn-Meitner-Institut Berlin, Abteilung Silizium-Photovoltaik
- 2007-2010 Doktorand am Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie (vormals Hahn-Meitner-Institut Berlin) in Kooperation mit der Technischen Universität Berlin

Danksagung

Für die Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit möchte ich mich bedanken bei

Prof. Dr. Norbert H. Nickel für das interessante Thema, seine stetigen Impulse, neue Forschungsgebiete zu erschließen, und für die sehr gute kontinuierliche Betreuung in seiner Arbeitsgruppe,

Prof. Dr. Michael Kneissl für die Betreuung meiner Arbeit als Gutachter der TU-Berlin,

Prof. Dr. Sergei Baranovski für seine Bereitschaft diese Arbeit als externer Gutachter zu begleiten,

Prof. Dr. Bernd Rech für die hervorragenden Arbeitsbedingungen am Helmholtz-Zentrum Berlin und die Möglichkeit, diese Arbeit hier anfertigen zu können.

Für das angenehme und kreative Arbeitsklima im Institut möchte ich mich bei meinen Kollegen bedanken, insbesondere bei

Dr. Felice Friedrich für die umfassende Unterstützung rund um das Thema ZnO,

Dr. Jan Behrends und

Matthias Fehr für anregende Diskussionen zur Elektronenspinresonanz,

Lars-Peter Scheller für die Unterstützung beim Hall-Effekt und seine langjährige freundschaftliche Begleitung.

Vor allem aber danke ich meiner Familie, insbesondere Thekla, Béla und Eltje für ihr Verständnis und ihre unerschöpfliche Geduld.