

Wasserstoffbindung in ZnO

N. H. Nickel
HMI
nickel@hmi.de

Auf Grund seiner piezoelektrischen, optischen und elektrischen Eigenschaften sowie der Fortschritte beim Kristallwachstum hat das Interesse an Zinkoxyd sowohl in der Grundlagenforschung als auch in der Bauelementeentwicklung erheblich zugenommen. Ein großer Nachteil ist jedoch die Tatsache, dass man bis dato kein p-Typ ZnO herstellen kann.

ZnO zeigt in der Regel n-Typ-Leitfähigkeit. Eine theoretische Untersuchung, basierend auf Dichtefunktionaltheorie (LDA), hat gezeigt, dass die beobachtete hohe n-Typ-Leitfähigkeit keinesfalls mit den charakteristischen Eigenschaften natürlicher Defekte, wie z. B. Zwischengitteratome und Vakanzen, erklärt werden kann [1]. Basierend auf „first-principles“ LDA-Rechnungen wurde vorgeschlagen, dass die üblicherweise beobachtete n-Typ-Leitfähigkeit durch den Einbau von Wasserstoff verursacht wird [2]. Für Wasserstoff ist dieses Verhalten ungewöhnlich, da diese Atome in den meisten Halbleitern als Kompensationszentren eingebaut werden. Die theoretische Vorhersage von Van de Walle [3] wurde mittels Elektronspinresonanz- und ENDOR- (Elektron-Nuclear-Double-Resonance) Messungen experimentell bestätigt [3].

Der vorhandene Wasserstoff wird nicht absichtlich in die Kristalle eingebaut. Mögliche Quellen für Wasserstoff sind das Restgas in UHV-Apparaturen, wasserstoffhaltige Gase die für CVD-Methoden benutzt werden, oder auch Wasserstoffgas, welches als Transportgas z. B. bei der Herstellung mittels „Chemical Vapor Transport“ (CVT) benutzt wird. Um die Bildung von Defekten und Wasserstoffkomplexen gezielt zu untersuchen, kann zusätzlich Wasserstoff durch

eine Plasmanachbehandlung in Kristalle eingebaut werden. Infrarotspektroskopie an ZnO-Kristallen, die mit einem Wasserstoffplasma hydrogenisiert wurden, haben gezeigt, dass sich zwei Wasserstoffkomplexe bilden. Der eine H-Komplex besteht aus einem Wasserstoffatom auf einem „bond-center“ Platz entlang der c-Achse, wohingegen der zweite H-Komplex als eine Zinkvakanz mit zwei Wasserstoffatomen identifiziert wurde [4]. Andererseits wurden in un-behandelten ZnO-Kristallen C-H_x (X = 1,2,3) und N-H-Vibrationsmoden mittels Ramanspektroskopie nachgewiesen [5]. Diese Ergebnisse machen deutlich, mit welcher Vielfalt Wasserstoff in ZnO eingebaut wird.

Wasserstoffeffusionsmessungen zeigen, dass in gesputterten ZnO-Schichten eine Wasserstoffkonzentration von bis zu $3.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ vorliegen kann. Aus den Wasserstoffeffusionsdaten wurde die Wasserstoffbindungsenergie in Abhängigkeit von der Lage des chemischen Potentials berechnet. In Proben mit einer niedrigen H-Konzentration beobachtet man sechs signifikante Maxima in der H-Zustandsdichte. Mit wachsender H-Konzentration verbreitern sich diese Maxima und zunehmend mehr Wasserstoffatome werden mit höherer Bindungsenergie im Kristallgitter gebunden [6]. Eine Zuordnung der Maxima in der H-Zustandsdichte zu spezifischen Wasserstoffkomplexen kann zur Zeit noch nicht vorgenommen werden. Dazu sind weitere Experimente und theoretische Betrachtungen notwendig.

Literatur

- [1] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* 61, 15019 (2000).
- [2] C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. Lett.* 85,1012 (2000).
- [3] D. M. Hofmann, A. Hofstaetter, F. Leiter, H. Zhou, F. Henecker, B. K. Meyer, S. B. Orlinskii, J. Schmidt, and P. G. Baranov, *Phys. Rev. Lett.* 88, 045504-1 (2002).
- [4] E. V. Lavrov, J. Weber, F. Börrnert, C. G. Van de Walle, and R. Helbig, *Phys. Rev. B* 66, 165205-1 (2002).
- [5] N. H. Nickel and K. Fleischer, *Phys. Rev. Lett.* 90, 197402 (2003).
- [6] N. H. Nickel and K. Brendel, *Phys. Rev. B* 68, 193303 (2003).