

Anwendung der Clusternäherung zur
quantenchemischen Charakterisierung der
Struktur und Stabilität von
II-VI Halbleitersystemen

Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen
Doktorgrades der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
Anatoly Patrakov

aus Nowosibirsk

Würzburg 2010

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: _____

2. Gutachter: _____

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: _____

2. Prüfer: _____

3. Prüfer: _____

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

Doktorurkunde ausgehändigt am

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Theoretische Grundlagen der Festkörpertheorie	5
1.1 Das Kristallgitter	5
1.2 Bindungstypen in Kristallen	7
1.3 Kristalloberflächen und deren Rekonstruktionen	8
1.4 Polarität der Kristalloberflächen.....	9
2 II-VI Strukturen. Wachstumsprozesse während der Molekularstrahlepitaxie.....	14
2.1 Molekularstrahlepitaxie	14
2.2 Das Verhalten eines Adsorbats auf einer Kristalloberfläche.....	15
2.2.1 Diffusion und Einbau	16
2.2.2 Desorption	17
2.3 Theoretische Untersuchungen der Prozesse auf einer Kristalloberfläche. Das Gittergasmodell	18
2.4 Existenz von zwei Hauptsymmetrien bei II-VI Festkörperstrukturen.....	20
2.5 Mögliche Anordnungen der Fehlstellen und Dimere auf einer II-VI Halbleiteroberfläche	22
2.6 (2X1) Te-terminierte Oberfläche.....	23
3 Quantenchemische Ansätze und Näherungen zur Lösung des Mehrteilchenproblems.....	26
3.1 Problemstellung.....	26
3.2 Dichtefunktionaltheorie	28
3.2.1 Kohn-Sham Methode.....	30
3.2.2 Das Austauschkorrelationsfunktional.....	33
3.2.2.1 Die Lokale Dichtenäherung (LDA).....	33
3.2.2.2 Gradienten-Korrekturen im Austauschkorrelationsfunktional (GGA)....	34
3.2.2.3 Hybridfunktionale.....	35
3.3 Clusteransatz.....	38
3.3.1 Einleitung und Problemstellung	38
3.3.2 Randbedingungen	38

3.3.2.1	Freier Cluster.....	38
3.3.2.2	Wasserstoffbelegte Cluster.....	39
3.3.2.3	Embedded Cluster	40
4	Potentialenergiefläche eines Adsorbats auf der (001) CdTe Oberfläche.....	44
4.1	Aufbau des Modells	44
4.2	Clustermodelle	47
4.3	Oberfläche	50
4.4	Cd-Adsorption.....	51
4.4.1	Adsorptionsstelle 1	51
4.4.2	Adsorptionsstelle 2.....	53
4.4.3	Adsorptionsstelle 3.....	54
4.4.4	Gesamtpotentialenergiefläche des Cd-Adsorbats.....	58
4.5	Te-Adsorption	66
4.5.1	Gesamtpotentialenergiefläche des Te-Adsorbats.....	66
4.6	Fazit.....	72
5	ZnO-Nanopartikeln: Quantenchemische Strukturbestimmung.....	74
5.1	Wurtzitstrukturen. Allgemeine Details	74
5.2	ZnO-Nanostrukturen	78
5.2.1	Synthese und Analyse der ZnO-Nanopartikel.....	78
5.2.2	Numerische Modellierung: SPM- und EM-Verfahren.....	82
5.2.3	COSMO.....	86
5.3	Wurtzitartige ZnO-Clustermodelle	88
5.4	Sphärische ZnO-Clustermodelle	92
5.5	Allgemeine Details der Berechnungen.....	97
5.6	Vergleich der Bildungsenthalpien der wurtziteartigen und sphärischen ZnO-Nanocluster.....	100
5.6.1	Ungesättigte Strukturen.....	100
5.6.2	Völlig gesättigte Strukturen	106
5.7	Diskussion der Ergebnisse.....	118
5.8	Fazit.....	123
	Zusammenfassung und Ausblick	124

Summary 127
Literaturverzeichnis.....130

Abkürzungen

AFM	Atomic Force Microscope (Rasterkraftmikroskop).
BSSE	Basis Set Superposition Error.
DFT	Density Functional Theory (Dichtefunktionaltheorie).
COSMO	Conductor-like Screening Model.
EM	Ensemble Modelling.
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie.
GIXD	General Grazing-Incidence-Angle X-Ray Diffraction.
GGA	Generalized Gradient Approximation (Gradienten Näherung).
HRLEED	High-Resolution Low-Energy Electron Diffraction.
HF	Hartree-Fock Method.
LED	Light Emitting Diode.
LEED	Low Energy Electron Diffraction (Beugung Niederenergetischer Elektronen an Oberflächen).
LDA	Local Density Approximation (Locale Dichtenäherung).
QM/MM	Quantum Mechanical / Molecular Mechanical Hybrid Method.
RHEED	Reflection High-Energy Electron Diffraction (Reflexionsbewegung Hochenergetischer Elektronen).
RECP	Repulsive Effective Core Potential.
RI	Resolution of Identity Approximation.
STM	Scanning Tunnelling Microscope (Rastertunnelmikroskop).
SPM	Single Particle Modelling.
TEM	Transmission Electron Microscope (Transmissions-Elektronenmikroskop).

TIP	Total Ion Potential.
TG	Thioglycerol.
TEM	Transmission Electron Microscope (Transmissions-Elektronenmikroskop).
TIP	Total Ion Potentials.
XPD	X-ray Photoelectron Diffraction (Photoelektronenbeugung).

Falls Gott die Welt geschaffen hat, war seine Hauptsorge sicher nicht, sie so zu machen, dass wir sie verstehen können.

Albert Einstein

Einleitung

In den letzten Jahrzehnten ist das Interesse an II-VI Halbleiterverbindungen aufgrund ihres technischen Potentials wesentlich gestiegen. Hunderte von möglichen Anwendungen wie, zum Beispiel, photoelektrische Solarzellen, optische Sensibilisatoren oder Quantengeräte haben auf diesem Gebiet eine intensive Forschungsarbeit veranlasst.¹⁻⁶ Das Verständnis der einzigartigen Eigenschaften dieser Verbindungen und der darauf basierenden Phänomene erfordert eine gründliche Untersuchung ihrer Existenzformen, Strukturparameter und elektronischen Eigenschaften. Selbstverständlich sind auch die Methoden zur Herstellung dieser Stoffe von höchstem Interesse. Es ist nicht übertrieben, zu behaupten, dass die Nano- und Halbleitertechnologien ihren Aufstieg im vergangenen Jahrhundert der Aufstellung und Entwicklung von Methoden zum Wachstum qualitativ hochwertiger Kristallstrukturen zu verdanken haben. Die zahlreichen Erfolge auf diesen Gebieten veranlassten ihrerseits einen Aufschwung in Bereichen der Medizin, Biologie und Biochemie. Eine dieser Wachstumsmethoden, die sogenannte Molekularstrahlepitaxie, steht im Fokus der vorliegenden Arbeit.

Die Molekularstrahlepitaxie stellt ein Verfahren zum epitaktischen Schichtwachstum von Kristallen auf einem geeigneten kristallinen Substrat dar.⁷ Epitaktisch bedeutet dabei, dass das gezüchtete Material die Kristalleigenschaften des Substrats entweder vollkommen oder zum Großteil übernimmt. Dazu müssen deren physikalische Eigenschaften, insbesondere Gitterkonstanten und Wärmeausdehnungskoeffizienten, zumindest in der Ebene vertikal zur Wachstumsrichtung relativ gut übereinstimmen. Es ist absolut klar, dass die Qualität der wachsenden Kristallschichten nicht nur von der Intensität oder Homogenität des Teilchenflusses, dem die Kristalloberfläche während des Wachstums ausgesetzt wird, abhängt, sondern auch von der Temperatur des Substrats und von der Qualität und Orientierung seiner Oberfläche. Daher ist es von grundsätzlicher Wichtigkeit, ein umfangreiches Verständnis über die

Struktur und Stabilität der Oberfläche und den gesamten Oberflächenbereich des Substrats zu erreichen.

Unter den II-VI Halbleitern nahm CdTe in den letzten Jahren einen besonderen Platz ein. Einerseits stellt es den Grundbestandteil in blauen Leuchtdioden und Infrarot- oder Röntgen-Detektoren dar, andererseits ermöglicht seine Verwendung in Form eines Substrats bei der Molekularstrahlepitaxie ein stabiles, fehlerfreies Wachstum der hochgeordneten Heterostrukturen.⁷ Daher ist es nicht verwunderlich, dass dieser Kristall und seine Eigenschaften zum Objekt zahlreicher Untersuchungen geworden sind.

Die (001) CdTe Oberfläche wurde unter unterschiedlichen Bedingungen mit Hilfe von Rasterkraft- und Tunnelmikroskopie, Transmissionsmikroskopie, RHEED, HRLEED, GIXD untersucht.⁸⁻¹² Gundel et al. haben die Stabilität und Eigenschaften von verschiedenen Oberflächenrekonstruktionen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (LDA) unter Verwendung von periodischen Randbedingungen berechnet.¹³ Diese Untersuchungen haben es ermöglicht, die Natur der CdTe Oberfläche gründlich zu verstehen und unter anderem die Stabilitätsbedingungen aller Rekonstruktionen und die Bedingungen für ihr Auftreten festzustellen.

Auch die sich auf der Oberfläche abspielenden Prozesse sind von grundsätzlicher Bedeutung, da sie letztendlich das Wachstum der Kristallstruktur bestimmen. Besonders viel Aufmerksamkeit wurde dem Verhalten der Atome gewidmet, die während der Epitaxie auf die Oberfläche adsorbiert werden.^{14,15} Eine umfassende Charakterisierung und ein Verständnis der Züchtungsmechanismen erfordern den Einsatz statistischer Methoden. Vor allem handelt es sich dabei um die weit verbreitete Monte-Carlo-Simulation. In einer der bekanntesten Studien, die als Grundlage für die vorliegende Arbeit gedient hat, wurde der Wachstumsprozess (Schichtwechsel) auf der (001) CdTe Oberfläche im Rahmen des sogenannten Gittergasmodells simuliert.^{16,17} An diesem Beispiel ist allerdings zu sehen, dass die Methoden solcher Art zwar in der Lage sind, eine allgemeine Vorstellung über den Verlauf des Kristallwachstums zu geben, verfügen aber nicht über ausreichende Genauigkeit, um diese vielseitigen und komplizierten Prozesse umfassend zu beleuchten. Daher ist der Einsatz der quantenchemischen Methoden notwendig.

Selbst bei einer flüchtigen Betrachtung der Fortschritte im Bereich der Mikrotechnologie können die neuesten Erfolge der Nanoindustrie nicht außer Betracht

gelassen werden. Den bedeutendsten Durchbruch auf diesem Gebiet in der Mitte des 20. Jahrhunderts verdankt man in erster Linie der Entwicklung von Methoden zur Herstellung der Atomstrukturen, deren Abmessungen im Bereich von 1 nm bis ungefähr 100 nm liegen.¹⁸ Diese Objekte, die unter dem Oberbegriff „Nanopartikel“ zusammengefasst werden, nahmen wegen ihrer einzigartigen Eigenschaften eine herausragende Stellung in der modernen Nanotechnologie ein. Ihre Einzigartigkeit gründet sich vor allem auf dem Vorhandensein einer festen Struktur, die eine außergewöhnlich große Oberfläche im Verhältnis zu dem Volumen zeigt. Dies verursacht einen wichtigen Unterschied zu den Eigenschaften der makroskopischen Verbindungen gleicher Zusammensetzung¹⁹ und eröffnet neue, fast unüberschaubare Anwendungsgebiete wie Optoelektronik, Gasanalytik, Arzneimittelentwicklung und sogar Automobil- oder Kosmetikindustrie.²⁰⁻²² Unter anderem stehen ZnO-Nanostrukturen schon seit Jahren im Brennpunkt der wissenschaftlichen Aufmerksamkeit, da sie dank ihrer optischen Eigenschaften ein wichtiges Bauelement von Leuchtdioden darstellen.^{22,23}

Zu den wichtigsten Charakteristiken der Nanostrukturen gehört vor allem eine ziemlich starke Abhängigkeit einiger ihrer Eigenschaften von solchen relativ leicht kontrollierbaren Parametern wie, zum Beispiel, die Größe des Nanoclusters.^{24,25} Dies gilt unter anderem für die Wellenlänge des emittierten Lichts, die von der Breite der Bandlücke oder Energie der Exzitonübergänge abhängig ist.²⁶ Dazu gehören aber auch die Löslichkeit und die chemische Aktivität von Nanoclustern, die von der Struktur und Zusammensetzung des Oberflächenbereiches bestimmt werden. Erwähnenswert sind in diesem Zusammenhang auch ihre relativ niedrige Schmelztemperatur, sowie hohe Druck- und Zugfestigkeit.

Zahlreiche Strategien sind entwickelt worden, um die Partikel in vielfältiger Weise zu modifizieren und damit für spezifische Anwendungen anzupassen. Fast alle diese Methoden beruhen auf der Ummantelung der Kristallkerne sowohl mit anorganischen als auch mit organischen Substanzen, oder auf der Einbettung in Matrizen.

Eine der heutzutage in der Nanotechnologie herrschenden Tendenzen besteht in der weiteren Verkleinerung der funktionalen Elemente, wodurch sie selbst mit modernsten Messtechniken und Analysemethoden kaum auswertbar werden. Es handelt sich vor allem um Objekte, deren Größe im Bereich von 1 nm liegt. Elektronenmikroskopie verschiedener

Arten ermöglicht es zwar, solche Partikel zu registrieren, aber die Einzelheiten ihrer Struktur bleiben wegen der nicht ausreichenden Auflösung verborgen. Besonders betrifft es die Atomanordnung innerhalb des Partikels und lokale Defektzentren auf der Oberfläche, deren experimentelle Untersuchung zwar prinzipiell möglich, aber unvermeidbar teuer und aufwendig ist. Aus diesem Grund stellen quantenchemische Ansätze, die chemischen Verbindungen und ihre Eigenschaften auf dem atomaren Niveau beschreiben und mit ausreichender Genauigkeit berechnen lassen, eine wichtige Ergänzung zu den experimentellen Methoden dar.

Die vorliegende Arbeit ist folgendermaßen gegliedert: Im theoretischen Teil werden nach einem kurzen Überblick der Grundlagen der Festkörpertheorie die physikalischen Aspekte der Molekularstrahlepitaxie und der Kristallwachstumsprozesse betrachtet. Viel Aufmerksamkeit wird dabei der Untersuchung der polaren Oberflächen gewidmet. Hauptsächlich werden aber moderne und für die oben erklärten Ziele dieser Arbeit benötigte quantenchemischen Ansätze beschrieben. Dies sind die Dichtefunktionaltheorie und auf ihr beruhende Methoden zur Berechnung der verschiedenen Eigenschaften einer atomaren Struktur. Außerdem werden Ansätze vorgestellt, mit denen der Rechenaufwand der quantenchemischen Rechnungen erheblich verringert werden kann.

Die Ergebnisse der Rechnungen selbst sind in zwei Abschnitte unterteilt. Das erste (Kapitel 4) ist der Untersuchung der Wanderungsmöglichkeiten eines Adsorbats auf der (001) CdTe Oberfläche gewidmet. Dabei werden auch die dafür entworfenen Modelle vorgestellt und ausführlich besprochen. Das Kapitel 5 beschäftigt sich mit ZnO-Nanopartikel und der Suche nach der stabilsten Struktur dieser Verbindungen. Außerdem werden die Methoden zur Synthese und Charakterisierung der Nanostrukturen vorgestellt.

1 Theoretische Grundlagen der Festkörpertheorie

1.1 Das Kristallgitter

Der Kristall ist eine Substanz, deren Struktur aus sich regelmäßig wiederholenden Bauteileinheiten (Atome, Ionen, Moleküle) aufgebaut ist. Die innere Struktur eines Kristalls, mit anderen Worten, die Anordnung der Atome in einem Kristall nennt man Kristallgitter. Es wird mit Hilfe der drei Translationsvektoren \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 und \mathbf{a}_3 definiert. Man sagt, dass ein Kristallgitter Translationssymmetrie besitzt wenn Punkt \mathbf{r} und Punkt

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3 \quad (1.1)$$

des Gitters zueinander äquivalent sind, wobei u_1 , u_2 , u_3 beliebige ganze Zahlen sind. Die Existenz der Translationssymmetrie ist die grundlegende Eigenschaft jeder Kristallstruktur.¹ Das Gitter ist dennoch nichts weiter als ein mathematisches Hilfsmittel, das dazu dient, die atomare Struktur mit Hilfe von wenigen Parametern zu beschreiben.

Das Kristallgitter kann unterschiedliche geometrische Formen annehmen. Hier werden zwei Gittertypen besprochen, die für diese Arbeit von besonderem Interesse sind: Die sogenannten kubischen und hexagonalen Strukturen.

Kubische Gitter sind charakteristisch für die meisten Metalle und die feste Form der Edelgase. Das Gitter tritt in drei Formen auf: primitiv, raumzentriert (bcc), und flächenzentriert (fcc), wie in Abbildung 1.1 gezeigt ist.

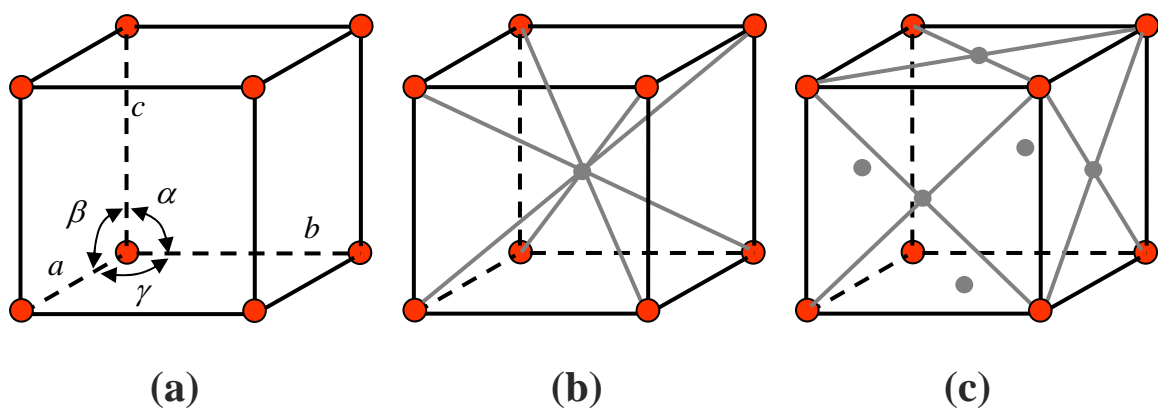


Abbildung 1.1: Drei Haupttypen des kubischen Gitters: a) primitives, b) raumzentriertes (bcc), c) flächenzentriertes (fcc).

Für alle kubische Gitter sind folgende Bedingungen erfüllt:

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Nach diesem Gittertyp ist die Zinkblende (auch Sphalerite genannt) aufgebaut. Sie besteht aus zwei flächenzentrierten Untergittern, die von den verschiedenen Atomtypen gebildet werden (Abbildung 1.2).

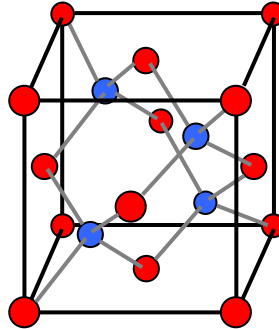


Abbildung 1.2: Struktur der Zinkblende (fcc-Gitter).

Dabei ist eines dieser Untergittern gegenüber dem anderen um den Vektor $\frac{1}{4}a + \frac{1}{4}b + \frac{1}{4}c$ verschoben. Jedes Atom der Zinkblende ist vierfach koordiniert.

Man sagt, dass eine Einheitszelle hexagonal ist, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ$$

$$\gamma = 120^\circ$$

Die sogenannte Wurtzitstruktur, die in Abbildung 1.3 dargestellt ist, lässt sich durch solche Einheitszellen aufbauen.

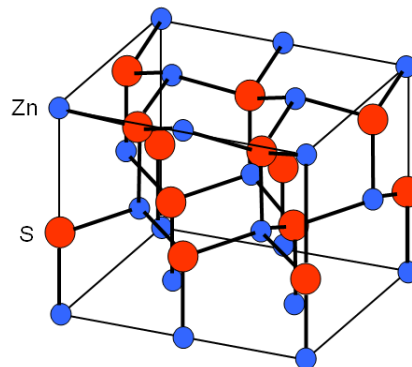


Abbildung 1.3: Wurtzitstruktur am Beispiel von ZnS.

1.2 Bindungstypen in Kristallen

Die Natur der chemischen Bindungen in Kristallen bestimmt deren Eigenschaften. Es gibt vier Haupttypen kristalliner Bindungsverhältnisse: ionische, kovalente, elektrostatische (Van-der-Waals-Wechselwirkung) und sogenannte metallische.² Im Rahmen dieser Arbeit beschränken wir uns auf ionische und kovalente Bindungen, die in II-VI Verbindungen realisiert sind. Ionenbindungen kommen zustande, wenn ein Kristall aus Atomen mit sehr unterschiedlichen Elektronegativitäten besteht. Als Beispiel kann der Steinsalzkristall (NaCl) angeführt werden, bei dem jedes Na-Atom, welches von sechs Cl-Atomen umgeben ist, sein einzelnes Elektron an ein Cl-Atom abgibt und dadurch die Ladung +1 erhält. Das Cl-Atom bekommt dementsprechend die Ladung -1. Die positiven und negativen Ionen werden von elektrostatischen Kräften zusammengehalten. Dabei entsteht eine Gleichgewichtskonfiguration, in der die anziehenden coulombschen Kräfte zwischen den Ionen mit unterschiedlichen Ladungen stärker sind als die abstoßenden Kräfte zwischen gleichgeladenen Ionen. Die Pauli Repulsion verhindert den Kollaps von Kristallen. Ihr Beitrag zur potentiellen Energie kann nach der Formel

$$E_p = \frac{B}{r^n} \quad (1.2)$$

angenähert werden. r ist dabei der Abstand zwischen zwei Ionen und n - eine sehr große Zahl, was den kurzreichweitigen Charakter dieser abstoßenden Wechselwirkung widerspiegelt.

Elektronen in einer kovalenten Bindung gehören gleichzeitig zu beiden sich an dieser Bindung beteiligten Atomen. Die Bindungen dieser Art sind gewöhnlich sehr stark. Das bekannteste Beispiel eines Kristalls, in dem die Atome durch kovalente Bindungen verknüpft sind, ist der Diamant, dessen Struktur der Zinkblende sehr ähnlich ist, der aber nur aus einem Atomtyp besteht. Es gibt allerdings relativ wenige rein kovalente Kristalle. Neben Diamant sind weitere Beispiele: Silicium, Germanium und Siliciumcarbid. Es existieren auch kovalente Bindungen zwischen Silicium und Sauerstoff im Quarz, aber die Atome in diesem Kristall sind teilweise geladen, weil sie nicht den gleichen Anteil in den Elektronen haben. Aus diesem Grund stellt dieser Kristall eine Abstufung zwischen Kovalenten- und Ionenkristallen dar.

Es gibt eine Menge Methoden zur Aufklärung der Natur der Bindung in einem Kristall. Ein wichtiger Hinweis ist zum Beispiel die Anzahl der nächsten Nachbarn jedes Atoms. Wenn sie vier (wie beim Diamant, der ein klassisches Beispiel eines kovalenten Kristalls darstellt) übersteigt, dann kann man sagen, dass der Kristall eher ionisch als kovalent ist. Außerdem bilden die Atome aus der Gruppe I oder II des Periodensystems der Elemente mit den Atomen aus Gruppe VI oder VII in der Regel vorwiegend ionische Bindungen. Die dritte Möglichkeit besteht darin, die Elektronendichte im Kristall mit Hilfe von Röntgenstrahlmethoden zu messen, was es ermöglicht, die Ladungsverteilung festzustellen. Eine weitere Methode, Licht in die Natur einer Kristallbindung zu bringen, basiert auf der Messung der Dielektrizitätskonstante bei niedrigen und bei hohen Frequenzen ($>10^{13}$ Hz). Die Wechselwirkung der Ionen mit dem elektromagnetischen Feld bei niedrigen Frequenzen führt dazu, dass die Reaktion eines Ionenkristalls auf ein angelegtes elektrisches Feld (und daher die Dielektrizitätskonstante) anders ist, als bei hohen Frequenzen, wenn nur die Elektronen mitschwingen. Die der Methode zugrunde liegende Idee beruht auf der Tatsache, dass die Dielektrizitätskonstante in einem kovalenten Kristall im Gegensatz zu einem Ionenkristall von der Frequenz (d. h. von der Temperatur) unabhängig ist.

1.3 Kristalloberflächen und deren Rekonstruktionen

*Das Volumen des Festkörpers schuf Gott,
ihre Oberfläche wurde vom Teufel gemacht*

Wolfgang Pauli

Ein wesentlicher Bestandteil des Festkörpers ist seine Oberfläche, die Schauplatz vieler wichtiger Prozesse darstellt.³ Die meisten von ihnen entweder bestimmen die thermodynamischen, optischen und mechanischen Eigenschaften des Kristalls oder beeinflussen sie stark. Der Hauptgrund dafür ist die Tatsache, dass die Atome auf der Oberfläche verglichen zu den Atomen im Kristallinnern eine geringere Anzahl der Bindungspartner haben, was dazu führt, dass die Oberflächeatome weniger stark gebunden sind und sich wesentlich leichter bewegen oder sogar von der Kristalloberfläche entfernen lassen.

Im einfachsten Fall bilden alle Oberflächenatome eine vollständige, kristallographisch wohldefinierte Gitterebene auf Plätzen, die durch die Periodizität des Kristallinnern vorgegeben sind. Diese sogenannte ideale Oberfläche wird jedoch in vielen Fällen auch nicht annähernd vorgefunden.

In den meisten Fällen bauen die Atome auf der Oberfläche eine Struktur auf, deren Symmetrie anders ist als im Innern des Kristalls. Einer der möglichen Gründe dafür ist die Umordnung aufgrund der aufgebrochenen kovalenten oder ionischen Bindungen. Dieses Phänomen wird in der Festkörpertheorie Rekonstruktion der Oberfläche genannt.

Rekonstruktionen unterschiedlicher Arten treten bei fast allen Festkörpern auf. Bei den im Fokus der vorliegenden Arbeit stehenden II-VI Halbleiterstrukturen, unter anderem CdTe, wurden Rekonstruktionen entdeckt, die sogenannte vakante Stellen, Dimere und Triemere enthalten, welche das Thema des nächsten Kapitels sind.

Im Allgemeinen ist es äußerst schwierig (selbst bei $T = 0$ K), im Voraus zu sagen, was für eine Rekonstruktion auf der Oberfläche überhaupt entstehen kann. Dies erfordert die Untersuchung der chemischen Bindungen im Kristall und ihrer Eigenschaften, was in den meisten Fällen nur mit Hilfe von quantenchemischen Methoden möglich ist. Der mit der Anwendung dieser Methoden verbundene Rechenaufwand ist aber meistens ziemlich hoch, was ihren Anwendungsbereich auf kleinere, aus wenigen Atomen bestehende Systeme einschränkt. Glücklicherweise lässt sich das Problem durch den Einsatz der sogenannten Clusternäherung, die in folgenden Kapiteln vorgestellt wird, umgehen.

Bei hohen Temperaturen werden Phasenübergänge zwischen den verschiedenen Rekonstruktionen beobachtet, deren Simulationen mit großen Schwierigkeiten verbunden sind. Denn man spricht von Phasenübergängen streng genommen nur im thermodynamischen Limit der unendlichen Anzahl der Freiheitsgrade. Infolgedessen erfordert eine theoretische Untersuchung von Effekten solcher Art die Verwendung von zwar endlichen, aber sehr großen Systemen, die mit Hilfe von der auf empirischen Potentialen basierenden Molekulardynamik berechnet werden.

1.4 Polarität der Kristalloberflächen

Die polare Instabilität einer Kristallstruktur ist Folge eines senkrecht zur Oberfläche gerichteten Dipolmomentes innerhalb der Elementarzelle.^{4, 5} Dadurch wird das

Dipolmoment des Kristalls unendlich. Das kann am Beispiel einer aus abwechselnd geladenen Atomebenen bestehenden Struktur gezeigt werden (Abbildung 1.4). Da zwei der benachbarten Ebenen als ein Kondensator betrachtet werden können, lässt sich das Gesamtdipolmoment in Richtung senkrecht zu der Oberfläche nach folgender Formel errechnen:

$$\mu_{\text{gesamt}} = N\sigma R_1, \quad (1.3)$$

wobei N die Anzahl der Doppelseiten, σ die Ladungsdichte auf einer Ebene und R_1 der Abstand zwischen den Ebenen eines „Kondensators“ sind. Daraus folgt, dass der elektrostatische Beitrag zu der Oberflächenenergie

$$E_{\text{Oberfläche}} = 2\pi N R_1 \sigma^2 \quad (1.4)$$

beträgt.

Aus diesen Formeln ist zu ersehen, dass beide Größen für $N \rightarrow \infty$ unbeschränkt zunehmen, was die Strukturinstabilität verursacht.

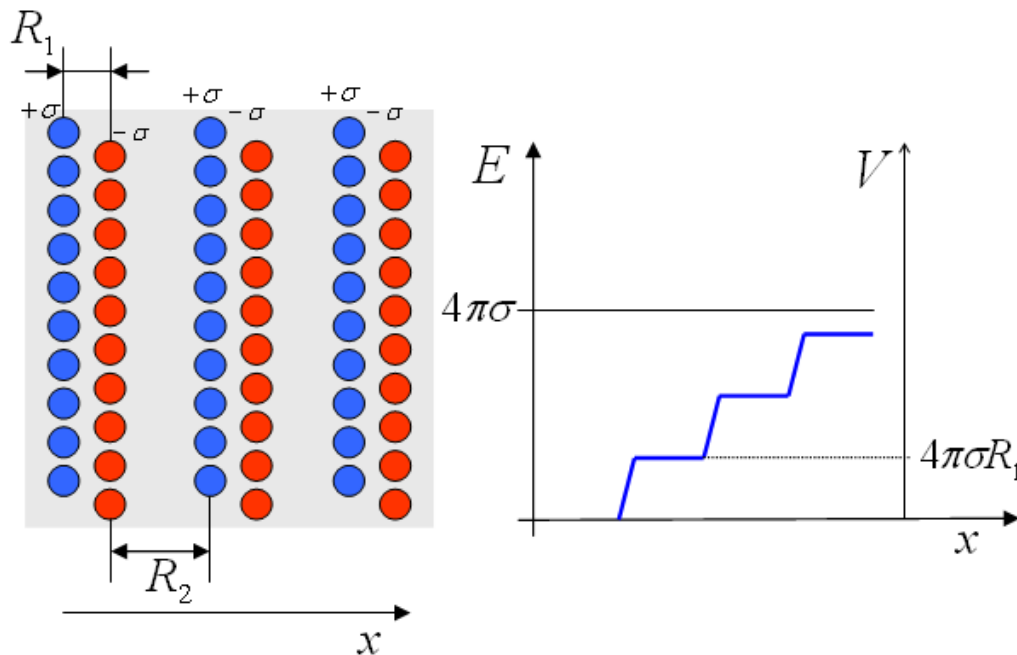


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung einer Kristallstruktur aus abwechselnd geladenen Ebenen (links) und das Verhalten des elektrostatischen Feldes E und des Potentials V entlang der x -Achse.

Im Allgemeinen hängt die Polarität einer Kristalloberfläche von der Ladungsverteilung in der Elementarzelle des Bulks (Kristallinnern), der Orientierung der Oberfläche \vec{n} und von der Struktur und Zusammensetzung der Oberflächenbelegung ab.

Die sogenannte Oberflächenladungsdichte Q in einem nicht leitenden Kristall und die elektrische Polarisation \vec{P} sind folgendermaßen miteinander verbunden:

$$Q = \vec{P} \cdot \vec{n}. \quad (1.5)$$

Die Oberfläche ist nicht polar, falls $Q = 0$.⁶ Der Wert der Polarisation \vec{P} kann aufgrund unserer Kenntnisse über die Ladungsverteilung in der Elementarzelle im Grundzustand abgeschätzt werden. Eine Vorstellung von der Ladungsverteilung kann man mit Hilfe von Röntgenstruktur-Messungen oder quantenchemischen Rechnungen erhalten.⁷

In den meisten Fällen sind sehr viel einfachere Modelle ausreichend um die Frage der Polarität einer Oberfläche eindeutig und ziemlich genau zu beantworten. In binären Verbindungen zum Beispiel verursachen die unterschiedlichen Elektronegativitäten der beteiligten Atome einen Ladungstransfer zwischen den Ionen und, als Folge, die Aufteilung der Ladungsdichte. Aufgrund dessen werden die einfachen Kristalle, deren Struktur aus positiv- und negativgeladenen Schichten besteht (wie in Abbildung 1.4), höchstwahrscheinlich ein Dipolmoment besitzen. Als Beispiel hierfür kann dabei die (111) NaCl Oberfläche angeführt werden.

Ausnahmen von dieser Regel sind aber nicht ausgeschlossen. In dem offensichtlichen Fall der SrTiO₃-Verbindung bestehen die Schichten der Kristallstruktur in [100]-Richtung abwechselnd aus SrO- oder TiO₂-Blöcken.^{8,9} Die formale Verteilung der partiellen Ladung sieht aber folgendermaßen aus: +2 (Sr), +4 (Ti) und -2 (O). Das heißt, jede Schicht ist elektrisch neutral und daher kann es keinen Grund für das Entstehen des Dipolmomentes geben. Das Problem besteht aber darin, dass SrTiO₃-Verbindung nicht als reiner Ionenkristall vorliegt, sondern wegen des kovalenten Charakters der Ti-O Bindung eher eine Abstufung zwischen den kovalenten und Ionenkristallen darstellt. Infolgedessen verschwinden $Q_{\text{Sr}}+Q_{\text{O}}$ und $Q_{\text{Ti}}+2Q_{\text{O}}$ in der Wirklichkeit so, dass (001) SrTiO₃ Oberfläche polar ist.

Gemäß der klassischen Elektrostatik ist eine polare Oberfläche instabil. Trotzdem können gewisse Verzerrungen oder Transformationen der atomaren Struktur der obersten Schicht eine Umverteilung der Ladungsdichte verursachen, sodass das Gesamtdipolmoment verschwindet. Dies kann am Beispiel eines in Abbildung 1.5 angezeigten Kristalls aus sechs abwechselnd geladenen Atomebenen demonstriert werden.

Um die Abhängigkeit des Gesamtdipolmomentes von der Kristalldicke auszuschließen, muss die Oberflächenladungsdichte den Wert $\sigma' = \sigma R_2 / (R_1 + R_2)$ haben. Dabei nimmt das Dipolmoment den Wert $M = \sigma R_1 R_2 / (R_1 + R_2)$ an. In einem allgemeinen Fall eines Kristalls, dessen m äußere Schichten transformiert sind, ist die Abhängigkeit des Dipolmomentes von der Kristalldicke ausgeschlossen, wenn folgende Bedingung erfüllt ist:

$$\sum_{j=1}^m \sigma_j = -\frac{\sigma_{m+1}}{2} \left[(-1)^m - \frac{R_2 - R_1}{R_2 + R_1} \right], \quad (1.6)$$

wobei $|\sigma_j| \neq \sigma$ für $1 \leq j \leq m$ und $|\sigma_{m+1}| = \sigma$.

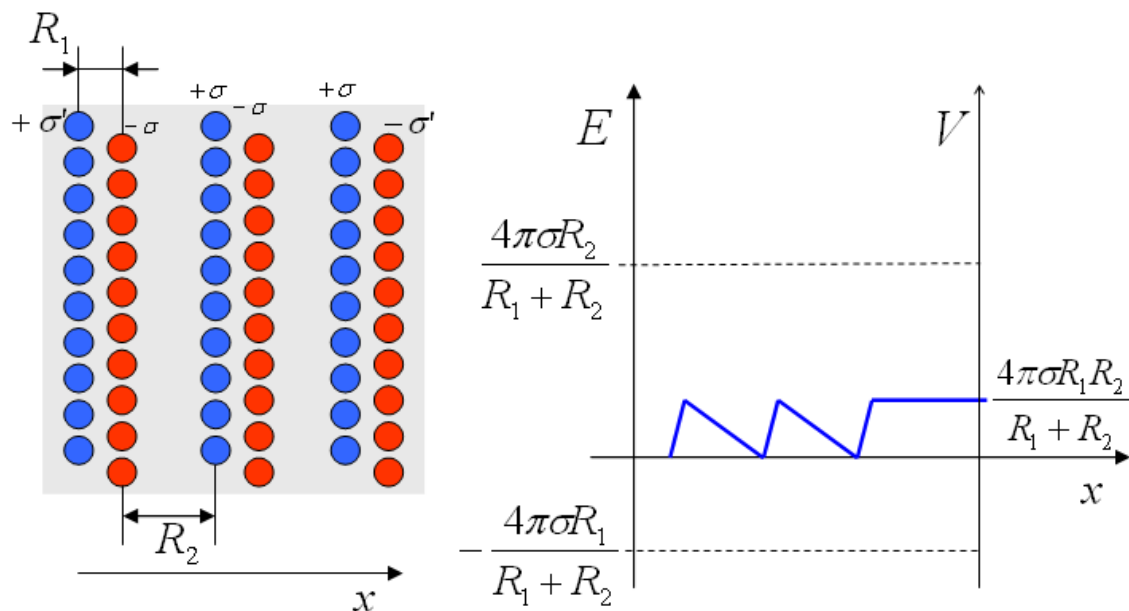


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung eines Kristalls mit den rekonstruierten Oberflächen (links) und das Verhalten des elektrostatischen Potentials im Fall, wenn $\sigma' = \sigma R_2 / (R_1 + R_2)$ (rechts).

Es wurden einige Mechanismen zur Erfüllung dieser Bedingung vorgeschlagen bzw. gefunden. Der erste ist die bereits besprochene Rekonstruktion (Umgestaltung der atomaren Struktur) der Oberfläche - ein Phänomen, dessen Untersuchung Hunderte von theoretischen und experimentellen (LEED, GIXD, AFM, STM) Studien^{10,11,12,13} gewidmet worden sind. Dieser Effekt wird in Kapitel 4 in Bezug auf die (001) CdTe Oberfläche ausführlich besprochen.

Eine Umverteilung der Ladungsdichte im Oberflächenbereich wird in manchen Fällen durch Anlagerung von Molekülen aus der Umgebung erreicht.^{14,15} Dass diese

sogenannte Absättigung einen starken Einfluss auf die makroskopischen Eigenschaften der Kristallstruktur ausüben kann, wird im Kapitel 5 an Beispielen der (0001)-Zn und (000 $\bar{1}$)-O Oberflächen von ZnO-Nanopartikeln gezeigt werden.

Bei manchen Verbindungen ist es durchaus vorstellbar, dass die Oberfläche ihre Stabilität einem Ladungstransfer zu verdanken hat, wodurch das innere elektrostatische Feld verschwindet.¹⁶

2 II-VI Strukturen. Wachstumsprozesse während der Molekularstrahlepitaxie

2.1 Molekularstrahlepitaxie

Unter den in den 70-er Jahren entwickelten Wachstumsmethoden, nimmt die Molekularstrahlepitaxie^{1,2} einen besonderen Platz ein. Damit begann eine ganz neue Ära in der Entwicklung und Herstellung der wichtigsten Bauteile der Mikrotechnologie, unter anderem der Halbleitertransistoren. Die Molekularstrahlepitaxie, die in diesem Kapitel kurz vorgestellt wird, ermöglicht es, fast beliebige Kristallstrukturen mit kontrollierbarer atomarer Zusammensetzung zu züchten und außerdem Strukturen herzustellen, die unter natürlichen Bedingungen nicht entstehen.

Die zugrunde liegende Idee der Methode besteht darin, dass die Stoffe, aus denen die hergestellte Struktur bestehen soll, in Effusionszellen verdampft und als gerichtete Molekülstrahlen auf einer Unterlage (Substrat) aufgedampft werden. Der Aufbau einer MBE Anlage ist in der Abbildung 2.1 dargestellt. Die Verdampfung der Spezies kann entweder durch direktes Erhitzen der Effusionszelle, oder, wenn ihre Schmelztemperaturen ziemlich hoch sind, mit Hilfe von einem Elektronenstrahl ausgeführt werden.

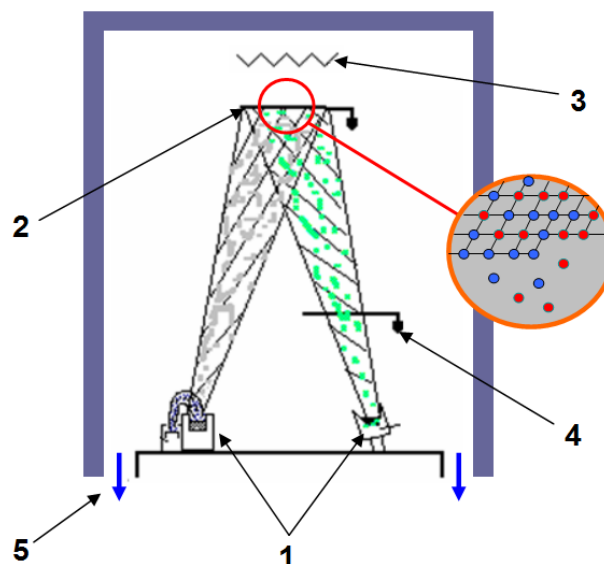


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer MBE-Anlage. 1) Effusionszellen, 2) Substrat auf einem rotierenden Halt, 3) Heizung, 4) Shutter, 5) Vakuumpumpen.

Um die Verunreinigungen durch das Hintergrundgas zu vermeiden, wird das gesamte Züchtungsverfahren im Ultrahochvakuum (10^{-6} - 10^{-8} Pa) durchgeführt. Außerdem ermöglicht ein niedriger Hintergrundsdruck die Homogenität des auf der Oberfläche treffenden Atomstrahles zu erhöhen, weil die mittlere freie Weglänge eines Atoms bei diesen Bedingungen größer wird als der Abstand zwischen dem Substrat und den Effusionszellen. Das führt seinerseits dazu, dass die Flugbahnen aller Atome gerade Linien darstellen. Das Substrat selbst wird vor Beginn des Epitaxieverfahrens mit Hilfe eines Ionenstrahls (aus einem Edelgas) gereinigt.

Der Züchtungsprozess bei der Molekularstrahlepitaxie ist ziemlich langsam – etwa eine Monoschicht pro Sekunde, worin aber ein großer Vorteil dieses Verfahrens besteht. Das ermöglicht es, das Wachstum zu steuern und zu kontrollieren.

Obwohl die MBE Züchtungsexperimente bei niedrigen Temperaturen zulässt, werden in der Regel möglichst hohe Temperaturen angestrebt, um Diffusionsprozesse an der Substratoberfläche zu fördern und dadurch der Verteilung der adsorbierten Atome möglichst gleichmäßiger zu machen. Dabei wird die Substrattemperatur entweder durch die Zersetzungstemperatur von Substrat bzw. Züchtungsmaterial, oder einfach durch die Heizleistung bzw. die Temperaturstabilität der Heizvorrichtung eingeschränkt.

Außerdem bietet der Einsatz der MBE noch die Möglichkeit, komplizierte Mehrschichtstrukturen wachsen zu lassen und zwar mit Atomanordnungen, die unter normalen Bedingungen zum Beispiel wegen der unterschiedlichen Größen der beteiligten Atome nicht realisierbar wären. Mit anderen Worten wurde es möglich, Stoffe herzustellen, deren Eigenschaften natürliche vorkommende Kristalle nicht besitzen, was von höchstem technischem Interesse ist.

2.2 Das Verhalten eines Adsorbats auf einer Kristalloberfläche

Im Allgemeinen spielen sich während einer Molekularstrahlepitaxie vor allem drei verschiedene Arten von Prozessen auf der Oberfläche ab (Abbildung 2.2): Adsorption (Einbau), Migration (Diffusion), und Desorption (Abdampfen).

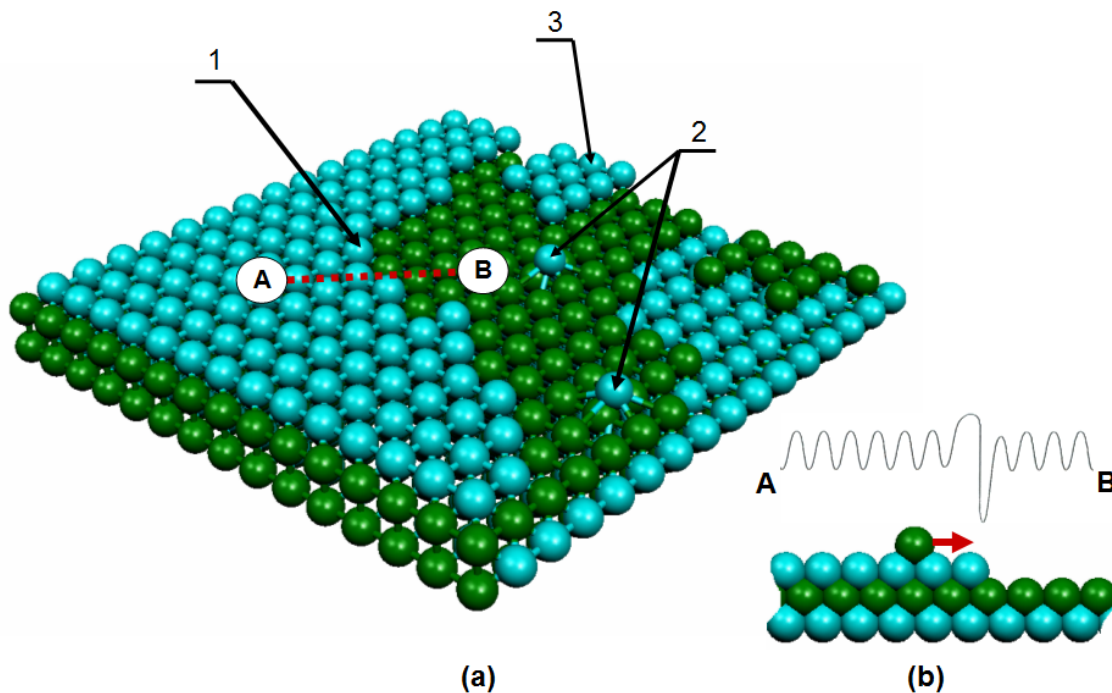


Abbildung 2.2: a) Dreidimensionale Darstellung einer einem Teilchenfluss (nicht angezeigt) ausgesetzten Kristalloberfläche. 1: Atomare Stufe, 2: Oberflächendiffusion und Einbau von Adsorbaten an die Stufe, 3: zweidimensionale Insel. b) Das Verhalten der Potentialenergie eines Adsorbats entlang der Linie AB - „Schwöbel“ Barriere.

2.2.1 Diffusion und Einbau

Im Idealfall hat die Migration die Bildung von zweidimensionalen Keimen zur Folge und zwar aus dem einfachen Grund, dass sich dadurch die Anzahl der Bindungspartner eines Adsorbats erhöht. Aus demselben Grund wird der Einbau an Stufen, wenn solche vorhanden sind, energetisch bevorzugt (Schwöbel Effekt, Abbildung 2.2, b).

Für die Beschreibung von Diffusionsprozessen benötigt man die sogenannte Potentialenergiefläche, deren Bestimmung für die $(2 \times 1)_{\text{Te}}$ CdTe Oberfläche eines der Ziele der vorliegenden Arbeit ist. Dabei geht man davon aus, dass die Abhängigkeit der Oberflächenbindungsenergie von der Substrattemperatur vernachlässigbar gering ist. Bemerkenswert ist bei der Bestimmung der Potentialenergiefläche die Tatsache, dass ihre Symmetrie mit der Symmetrie der Rekonstruktion identisch ist. In den verschiedenen Modellen (zum Beispiel bei Monte-Carlo-Simulationen) wird normalerweise angenommen, dass jedes Adsorbatatom nur mit den Atomen seiner nächsten Umgebung in Wechselwirkung steht. Diese Annahme basiert darauf, dass die langreichweitigen, elektrostatischen Wechselwirkungen wegen der Neutralität der Adsorbatatome fehlen.

Man unterscheidet zwischen zwei Typen der Diffusion. Die Oberflächendiffusion stellt eine Wanderung der Adsorbatatome entlang der Oberfläche dar. Im Allgemeinen spielt dieser Diffusionstyp in jedem Wachstumsprozess die entscheidende Rolle, da es der Hauptmechanismus der Materialverteilung auf der Oberfläche ist. Wenn aber ein Adsorbat bei seiner Bewegung auf der Oberfläche sozusagen „untertaucht“ oder, anders ausgedrückt, in den Kristall hinein diffundiert, dann spricht man von Bulkdiffusion. Bei typischen Substrattemperaturen tritt die Bulkdiffusion sehr selten auf und kann bei der Modellierung des Züchtungsprozesses außer Betracht gelassen werden.³

Das auf der Oberfläche gelandete Atom besitzt eine kinetische Energie, die etwa kT_{eff} beträgt, wobei T_{eff} die Temperatur der Effusionszelle ist. Typischerweise ist T_{eff} ein bisschen höher als die Substrattemperatur (wenn das Substrat absichtlich nicht erhitzt wird). Als Folge sind die Energien der ankommenden Atome auch höher als die mittlere Energie der auf der Oberfläche thermalisierten Teilchen.

Um die Bewegung eines Atoms auf der Oberfläche mathematisch zu beschreiben, wurde der Begriff „Oberflächenmobilität“ oder auch „Oberflächenbeweglichkeit“ eingeführt. Dieser Parameter charakterisiert den Einfluss der Streuung eines adsorbierten Atoms auf den Oberflächenrauheiten und hängt stark von der Substrattemperatur ab: Das Erhitzen des Substrats hat eine Zunahme der Oberflächenbeweglichkeit zur Folge. Die sogenannte Verweilzeit des Adsorbats auf der Oberfläche im nicht gebundenen Zustand ist auch von diesem Parameter abhängig.

Bei großer Oberflächenbeweglichkeit erfolgt ein Übergang von der Bildung lokaler zweidimensionaler Keime zum Einbau an die Stufen, die durch die Anlagerung der Adsorbaten über die Oberfläche „fließen“. Bei niedriger Oberflächenbeweglichkeit bauen sich ankommende Spezies nahe ihrer Auftreffpunkte ein oder stapeln sich übereinander. Dabei bilden sich dreidimensionale Keime, was ein Inselwachstum verursacht.⁴

2.2.2 Desorption

Die Desorption ist ein Vorgang, bei dem Atome die Oberfläche eines Festkörpers verlassen. Es ist klar, dass sich nur Atome, deren Energie ihre Bindungsenergien übersteigt, an diesem Prozess beteiligen. Im Allgemeinen hängt die Höhe der Potentialbarriere für die Desorption von der Koordinationszahl des sich auf der Oberfläche

befindenden Atoms ab. Diese Abhängigkeit ist auf die ganz offensichtliche Tatsache zurückzuführen, dass die Bindungsenergie proportional zu der Anzahl der Bindungen ist.

Für die thermische Desorptionsrate gilt die sogenannte Frenkel-Beziehung:³

$$R = nf \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (2.1)$$

wobei n eine Oszillationsfrequenz, k Boltzmann-Konstante und E Aktivierungsenergie eines Atoms auf der Kristalloberfläche sind.

Die mittlere Verweilzeit τ der Teilchen an der Oberfläche lässt sich nach folgender Formel abschätzen:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right). \quad (2.2)$$

Oft wird in ersten Abschätzungen als Näherung der Wert $\tau_0 = 1 \cdot 10^{-13}$ s angenommen.³

Es wurde bereits erwähnt, dass die an einer Stufe auf der Oberfläche eingebauten Atome mehr Bindungspartner haben, als solche, die sich auf einer Terrasse befinden. Somit ist der Wert der Desorptionsrate von einer Terrasse höher als von einer Stufe, wie es aus der Formel (2.1) hervorgeht.

2.3 Theoretische Untersuchungen der Prozesse auf einer Kristalloberfläche. Das Gittergasmodell

Man kann die Bewegung eines adsorbierten Atoms auf einer Oberfläche simulieren. In den meisten Modellen, die zu diesem Zweck aufgestellt worden sind, werden die Atomkerne als klassische Teilchen betrachtet, deren Bewegung den newtonschen Gesetzen folgt. Aber bei der Berechnung der zwischen den Teilchen wirkenden Kräfte geht man davon aus, dass sie eine elektronische Struktur besitzen, die auf quanten-mechanischem Niveau behandelt wird. Im Rahmen der Molekulardynamik werden die Bewegungsgleichungen der beteiligten Teilchen numerisch gelöst und die Kräfte mit Hilfe von entweder dem Hartree-Fock-Verfahren oder der Dichtefunktionaltheorie berechnet.

Jeder stabilen Konfiguration der Atome in einer Kristallstruktur entspricht ein lokales Minimum im Phasenraum. Falls die Größe der Potentialbarriere zwischen solchen Minima den Wert kT deutlich übersteigt, handelt es sich um sogenannte thermische Vibrationen der Kristallstruktur. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass das System in ein nahe liegendes Minimum überspringt, was der Veränderung der atomaren Anordnung

entspricht. Als Beispiel kann die Diffusionsbewegung eines Adsorbats auf der Oberfläche angeführt werden. In MD-Simulationen wird die thermische Vibrationsbewegung explizit berücksichtigt, was solche Rechnungen im Sinne des Rechenaufwandes extrem teuer macht.

Eine andere Alternative besteht im Einsatz von Monte-Carlo-Simulationen, bei denen nur Veränderungen der atomaren Anordnung explizit beschrieben werden. Die Vibrationen der Kristallstruktur betrachtet man dabei als einen statistischen Prozess, was eine nennenswerte Reduzierung des Rechenaufwandes verglichen zu Molekulardynamik zur Folge hat.

Für denselben Zweck wird auch das sogenannte Gittergasmodell eingesetzt. Die Idee dieses Modells beruht darauf, ein fixiertes stabiles Kristallgitter zu betrachten, bei dem jeder Gitterknoten (Gitterplatz) entweder von einem Atom besetzt oder frei ist. Dabei geht man davon aus, dass dieses Atom sich in einem Potentialminimum befindet und die Teilchenanzahl während der Simulation unverändert bleibt. Die Atome haben dabei die Möglichkeit, ihre Plätze untereinander zu tauschen.

M. Biehl et al.^{5,6} haben das Modell zur Untersuchung einer abstrakten „AB“-Verbindung mit einfacherem kubischem Kristallgitter verwendet. Dabei wurden die wichtigsten und für CdTe charakteristischen Eigenschaften wie, zum Beispiel, die Symmetrie der Rekonstruktion auf der Oberfläche berücksichtigt. Es sind abstoßende Wechselwirkungen zwischen benachbarten Teilchen in [110]-Richtung (ε_x) und in Diagonalrichtung (ε_d) eingeführt worden. Man hat auch angenommen, dass die zwischen den benachbarten Teilchen wirkenden Kräfte innerhalb des Kristalls gleich sind (in Richtung parallel zu Oberfläche), während die Wechselwirkung zwischen den Teilchen A auf der Oberfläche nicht isotrop ist. Mit anderen Worten basierte das Modell auf der Annahme, dass sich die Atome im Inneren des Kristalls isotrop anziehen, während zwischen den Teilchen an der Oberfläche die anisotropen Wechselwirkungen bestehen. Die bereits erwähnte Dimerisierung der Te-Oberflächenatome wurde im Rahmen dieses Modells vernachlässigt. Der Hamiltonoperator des Systems hatte dementsprechend folgende Gestalt:

$$H = \varepsilon_{AB} n_{AB} + \varepsilon_{BB} n_{BB} + \varepsilon_b n_{AA}^b + \varepsilon_h n_{AA}^h + \varepsilon_d n_{AA}^d + \varepsilon_x n_{AA}^x \quad (2.3)$$

Wobei n_{AB} die Anzahl der AB -Bindungen zwischen den Schichten, n_{BB} die Anzahl der Paare von miteinander wechselwirkenden B -Atomen (B -Paaren), n_{AA}^b die Anzahl der A -Paare innerhalb des Kristalls, n_{AA}^h die Anzahl der A -Paaren in der zweiten bezüglich zu der Oberfläche A -Schicht, $n_{AA}^d (n_{AA}^x)$ die Anzahl der „Bindungen“ zwischen den A -Atomen in Diagonalrichtung (in x -Richtung) ist.

Selbst so ein stark vereinfachtes Modell erwies sich dazu in der Lage, die Effekte wiederzugeben, die auf der einem Te - oder Cd -Teilchenfluss ausgesetzter (001) CdTe Oberfläche beobachtet werden.

Bei der Verwendung des Zinkblendegitters wurden die Ergebnisse erhalten, die nicht nur qualitativ sondern auch teilweise quantitativ im Einklang mit experimentellen Daten stehen. Allerdings stößt man, bei dem Versuch mit Hilfe von so einem Modell die Prozesse auf einer Oberfläche zu beschreiben, auf die Schwierigkeit, dass die Einzelheiten der Wechselwirkung eines Adsorbatatoms mit den oberen Kristallschichten (unter anderem Bindungsenergien) nicht bekannt sind, was die Notwendigkeit des Einsatzes der quantenchemischen Methoden begründet.

2.4 Existenz von zwei Hauptsymmetrien bei II-VI Festkörperstrukturen

Heutzutage sind II-VI Halbleiter von besonderer Bedeutung für die ganze Halbleiterindustrie, da sie infolge ihrer einzigartigen Eigenschaften zu einem wichtigen Bestandteil vieler optoelektronischer Geräte, wie Leuchtdioden, Laser und Infrarotdetektoren geworden sind. Ziemlich häufig werden Verbindungen, wie zum Beispiel CdTe , als Trägermaterial für die Wachstumsprozesse verwendet, wodurch hochgeordnete Heterostrukturen entstehen.

Die meisten der II-VI Verbindungen kristallisieren in Zinkblende- oder Wurzite-artiger Struktur mit dipolerlaubten Band-für-Band Übergängen.⁷

Die [001]-Wachstumsrichtung spielt für die Züchtung von CdTe Oberflächen eine wesentliche Rolle. Deswegen ist es von besonderer Bedeutung, eine Vorstellung von den Eigenschaften dieser Oberfläche zu haben.

Eine ideale (001) Oberfläche, die man bei dem Schneiden des Kristalls erhält (ohne Relaxationsprozesse zu berücksichtigen) ist vollständig entweder von Cd- oder Te-Atomen bedeckt, die sich in einem quadratischen 2D Gitter mit der Periodizität $\frac{a_0}{\sqrt{2}}$ anordnen (wobei a_0 das Gitterkonstante der Zinkblende ist, die bei CdTe etwa 0.648 nm beträgt). In beiden Fällen fehlen jedem Atom an der Oberfläche Bindungspartner. Die Projektionen der gebrochenen Bindungen auf die (001) Oberfläche liegen dabei in [110]-Richtung (für Cd-Oberflächenatome) bzw. in $[1\bar{1}0]$ -Richtung (für Te-Oberflächenatome).^{2,8}

Seit der ersten Untersuchungen des Wachstums von CdTe mit Hilfe von RHEED wurden in den meisten Fällen nur zwei Typen von Oberflächen beobachtet: Die c(2X2) Symmetrie (Abbildung 2.3, a) und die sogenannte (2X1) Symmetrie (Abbildung 2.3, b).⁹ Ihre Entstehung steht im Zusammenhang mit dem chemischen Typ der Kristalloberfläche: Die (2X1) Symmetrie entsteht, indem die (001) Oberfläche einem Te-Teilchenfluss ausgesetzt wird.¹⁰ Ihrerseits führt die Adsorption von Cd-Atomen an die (2X1) Oberfläche zu der c(2X2) Rekonstruktion.

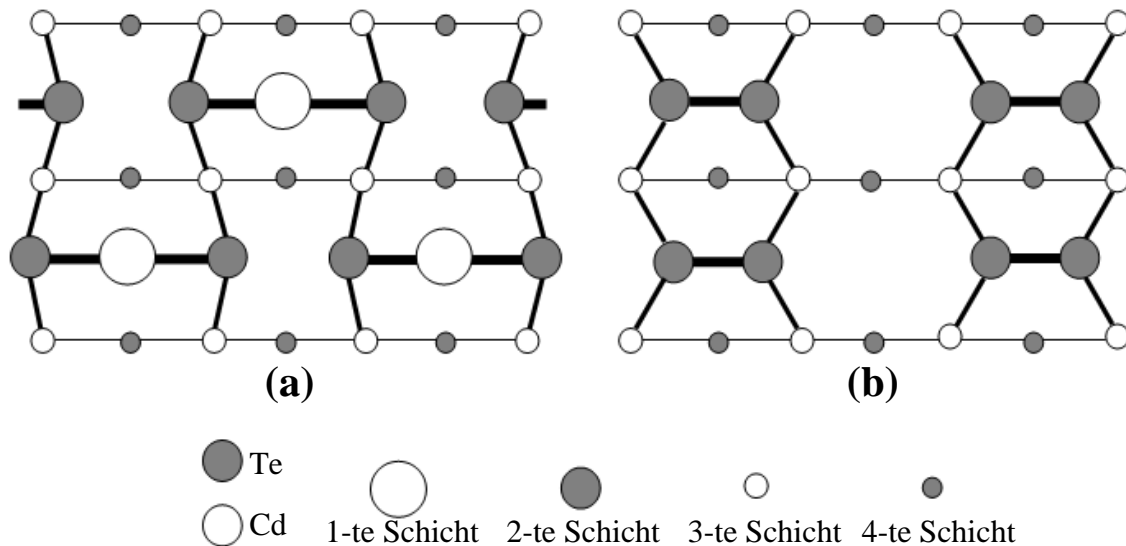


Abbildung 2.3: Zwei mögliche Symmetrietypen der CdTe-Oberfläche: a) c(2X2)-Symmetrie, b) (2X1)-Symmetrie.

2.5 Mögliche Anordnungen der Fehlstellen und Dimere auf einer II-VI Halbleiteroberfläche

Alle Modelle, die für die Beschreibung der CdTe Oberfläche aufgestellt wurden, basieren auf der Annahme, dass die gelösten Bindungen eines Anions (Te-Atoms) vollständig besetzt und die gelösten Bindungen des Kations im Gegenteil frei sind.^{9,11} Das folgt aus den relativen Lagen der energetischen Zustände, die den gelösten Bindungen entsprechen. Die Zustände eines Anions liegen nahe oder im Valenzband, und die Zustände eines Kations befinden sich nahe oder im Leitungsband. Als Folge wird die Energie abgesenkt, wenn ein Elektron von freier Valenz des Kations zu einer des Anions übergeht. Im Regelfall ist die Oberfläche nicht aus isolierten Atomen aufgebaut, sondern es entstehen entweder kationische Defektstrukturen oder aus Anionen (Te) bestehende Dimere.² Außerdem ordnen sich die Atome so an, dass die entstehende Oberfläche nicht metallisch ist.¹² Berücksichtigt man zusätzlich, dass jedes Atom der Zinkblende vierfach koordiniert ist, kann man folgende Regeln für die Elektronen auf den Orbitalen der Oberflächenatome postulieren:

- a) Jedes Cd-Atom trägt zu jeder Bindung $1/2$ von seinen zwei Valenzelektronen bei.
- b) Jedes Te-Atom trägt zu jeder Bindung $3/2$ von seinen sechs Elektronen bei.
- c) An der Oberfläche wird jede gelöste Bindung von Te-Atom und Te-Te Bindungen des Dimers, wenn solche vorhanden sind, mit zwei Elektronen besetzt. Die gelösten Bindungen der Cd-Atome bleiben dabei unbesetzt.

Die Stöchiometrie der stabilen Oberfläche resultiert aus diesen drei Regeln. Als Beispiel kann eine mit Te-Atomen vollständig bedeckte Oberfläche ($Q=1$, wobei Q die sogenannte Belegung ist) angeführt werden. Die obigen Regeln werden erfüllt, wenn die Te-Atome Dimere mit (2×1) Symmetrie bilden, so wie das in Abbildung 2.3, b gezeigt ist. Eine höhere Te-Belegung der Oberfläche erhält man, wenn ein Te-Atom über jedes Te-Te Dimer platziert wird. Wenn jedes Dimer durch eine Te-Te-Te Brücke ersetzt wird, dann ist Q gleich $3/2$. Die Oberflächensymmetrie ist in diesem Fall auch (2×1) . Die Bildung einer solchen Brücke ist aber in der Wirklichkeit aufgrund der relativ niedrigen Te-Te Bindungsenergie schwer vorstellbar.

Für eine mit Cd-Atomen belegte Oberfläche werden die obenangegebenen Stabilitätskriterien erfüllt, wenn jedes zweites Cd-Atom in der Schicht fehlt (Cd-Leerstelle). Diese Oberfläche besitzt die (1X2) Symmetrie, wenn die Leerstellen in Linien entlang der [110]-Richtung angeordnet sind. Dementsprechend hat die Oberfläche eine (2X1) Symmetrie, wenn die Leerstellen entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung angeordnet sind.

Die Bildungsenergien für jede Oberfläche wurden berechnet und als Funktion des chemischen Potentials des Kations (Cd) oder Anions (Te) dargestellt. Daraus ergaben sich folgende Schlussfolgerungen:

a) Die Energiedifferenz zwischen c(2X2) und (1X2), bzw. (2X1) Konfigurationen ist vernachlässigbar klein.

b) Die von Kationen halb belegte Oberfläche ($Q=1/2$) mit der c(2X2) Symmetrie ist stabiler als die (2X1) rekonstruierte von Kationen belegte ($Q=1$) oder von Anionen halb belegte ($Q=1/2$) Oberfläche.

c) Die Energie der vollständig belegten Oberfläche ($Q=1$) nimmt ab, wenn das chemische Potential des Kations zunimmt, aber die Oberfläche ist stabil, bei den Werten des Potentials, die höher als die im Bulk sind.

2.6 (2X1) Te-terminierte Oberfläche von CdTe

Im Rahmen dieser Arbeit beschränkten wir uns nur auf eine Te-terminierte Oberfläche mit (2X1) Symmetrie. Ihre Bildung im Laufe der Molekularstrahlepitaxie wurde mit Hilfe von RHEED untersucht. Es wurde unter anderem festgestellt, dass die für die Oberfläche charakteristische, zweifache Periodizität im Vakuum bei 300°C verloren geht, wenn das Wachstum gestoppt wird.² Die Fortsetzung des Verfahrens und zwar in dem Fall, wenn die Oberfläche einem Te-Teilchenfluss ausgesetzt wird, führt zur Wiederherstellung der (2X1) Struktur. Dieser Effekt wurde der Desorption der Te₂-Moleküle von der Oberfläche bei Unterbrechung des Wachstums zugeschrieben. Die Aktivierungsenergie beträgt dabei etwa 2.1 eV.

Auch gibt es Hinweise,¹³ dass die (2X1) Te-terminierte Oberfläche bei niedrigeren Temperaturen (210°C) entsteht. Die Frage, ob sie im Vakuum bei Raumtemperatur stabil ist, konnte mit Hilfe der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie beantwortet werden. Der Vergleich der Photoelektronintensitäten der Cd und Te 3d_{3/2}-Signale mit denen, die für Cd

(111) A und Te (111) B Oberflächen erhalten worden sind, ließ darauf schließen, dass es eine fast völlig von Te-Atomen bedeckte Oberfläche gibt. Außerdem weisen Wu et al. auf die Existenz einer halbgeordneter („half-order“) Rekonstruktion in [011]-Richtung hin, was dem Vorhandensein der (1X2)-Domänen zugeschrieben werden kann.¹³

Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit denen von Tatarenko et al.¹⁴ and Heske et al.¹⁵ Überdies wurde auch festgestellt, dass es keine Beiträge von Cd-Atomen auf der Oberfläche in der Cd 3d_{3/2} XPS Signal gibt, falls die Oberfläche bei 220°C einem Te-Teilchenfluss ausgesetzt wird. Tatsächlich wurden die Beiträge von den Te-Atomen detektiert, die sich auf der Oberfläche befinden. Das Erhitzen des Substrates auf 280°C führt zum Erscheinen der Cd-Oberflächenbeiträge, was auf die Bildung der bereits erwähnten c(2X2)-rekonstruierten Cd-terminierten Oberfläche hindeutet.

Bemerkenswert sind auch die Ergebnisse der Untersuchung der Te-Desorption, die von Tatarenko et al.^{14,16} im Temperaturbereich von 225°C bis 285°C mit Hilfe von RHEED erhalten worden sind. In diesem Fall bleibt zwar die (2X1)-Rekonstruktion bestehen, aber die Intensität des reflektierten Signals verändert sich, was auf die Veränderungen der „Rauheit der Oberfläche“ (zum Beispiel Stöchiometrie) hindeutet. Diese Ergebnisse wurden als klarer Hinweis auf die Desorption der mit der Oberfläche schwach gebundenen Te₂-Molekülen interpretiert. Die Aktivierungsenergie der Desorption beträgt dabei 0.96 eV.

Die Ergebnisse von Benson et al.¹⁰ und Tatarenko et al.¹⁴ sprechen dafür, dass die (2X1) Te-terminierte Oberfläche je nach Temperatur verschiedene Stöchiometrien mit unterschiedlichen Te-Bindungsmöglichkeiten hat. Dies wurde von Daudin et al.¹⁷ bestätigt. Gemäß ihrer Ergebnisse entstehen je nach Temperatur folgende Strukturen (Abbildung 2.4):

- a) Die (2X1)-Rekonstruktion mit einer 1.5 Te-Monoschicht entsteht bei Temperaturen niedriger als 240°C.
- b) Bei etwa 280°C bildet sich eine (2X1)-Rekonstruktion, die aus dimerisierten Te-Atomen besteht.
- c) Im Temperaturinterwal von 240°C bis 280°C verändert sich die Belegung der Oberfläche von Te-Atomen kontinuierlich von einer 1.5 - bis zu einer Te-Monoschicht.

- d) Die (2X1)-Oberfläche mit $Q_{\text{Te}} > 1.5$ (Q_{Te} - Belegung der Oberfläche von Te-Atomen) kann bei niedrigeren Temperaturen unter dem Te-Teilchenfluss entstehen. Diese Oberfläche ist aber bei Temperaturen, die höher als 220°C sind, äußerst instabil.

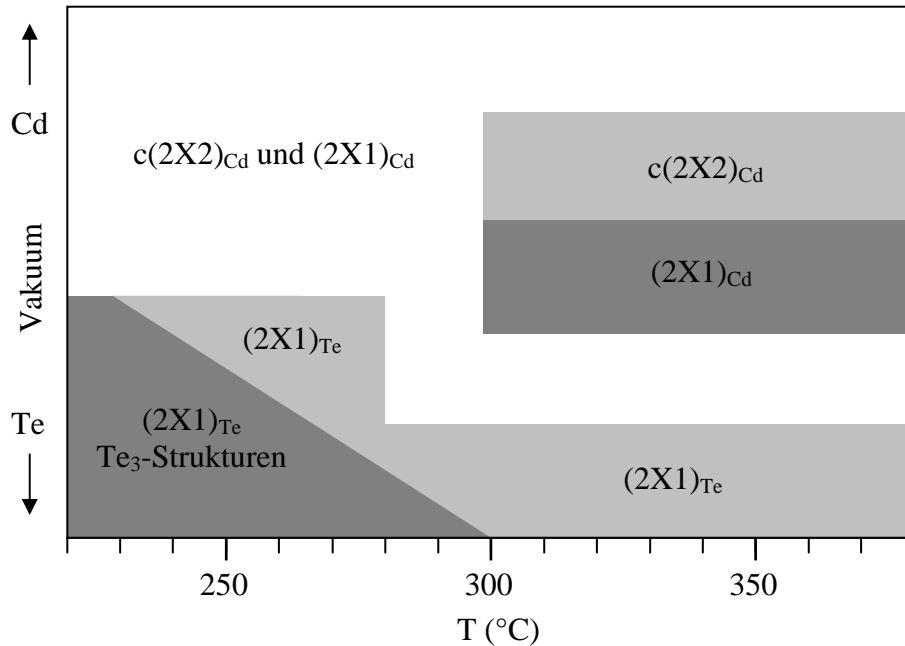


Abbildung 2.4: Schematisches Phasendiagramm für die (001) CdTe Oberfläche unter den typischen MBE-Bedingungen gemäß [18]. Gezeigt sind die vorwiegenden Rekonstruktionen und die dementsprechenden Belegungen der Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur und Intensität des Teilchenflusses.

Schließlich wurden mit Hilfe von STM hochgenaue Darstellungen der (2X1) Oberfläche erhalten,¹⁹ deren Auflösung es ermöglicht, die atomare Struktur eindeutig zu bestimmen. Diese Daten bestätigen die Bildung von Te_2 -Dimerreihen, die parallel zur [110]-Richtung angeordnet sind. Es sind aber noch Te_2 -Moleküle zu sehen, die auf der Oberfläche physisorbiert sind. Es wurde also eine Oberfläche mit $Q_{\text{Te}} < 1$ beobachtet. Die zusätzlichen Te-Atome sind allerdings nicht den Te-Te-Brückenbindungen zuzuschreiben, sondern stellen durch Van-der-Waals-Anziehungskräfte mit der Oberfläche verbundene Te_2 -Moleküle dar. Das ist eine Erklärung für die geringe Stabilität der Oberfläche mit $Q_{\text{Te}} < 1$, da die Desorptionsenergie dieser Te_2 -Moleküle offensichtlich niedrig ist.

3 Quantenchemische Ansätze und Näherungen zur Berechnung der Bindungsenergie

Klug ist der der schweres einfach sagt

Albert Einstein

3.1 Problemstellung

Da die Bindungsenergie den zentralen Gegenstand der vorliegenden Arbeit darstellt, wäre es angebracht, manche Einzelheiten des Problems ihrer Berechnung zu erleuchten.

Die allgemeine Definition der Bindungsenergie lautet, es sei Energie, die freigesetzt wird, wenn zwei oder mehr Bestandteile durch Anziehungskräfte zusammengebracht werden und miteinander ein gebundenes System bilden. In der quantenmechanischen Beschreibung kommt die Bindungsenergie dadurch zustande, dass bei Annäherung zweier Atome die jeweiligen Valenzorbitale einen bindenden und einen antibindenden Zustand erzeugen. Der bindende Zustand liegt dabei energetisch unterhalb der einzelnen Valenzzustände.

Mit anderen Worten wird die Bindungsenergie eines Dimers AB nach folgender Formel errechnet:

$$V(AB) = E_{ab}(AB) - E_a(A) - E_b(B), \quad (3.1)$$

wobei $E_{ab}(AB)$ die Gesamtenergie des Dimers AB darstellt und $E_a(A)$, $E_b(B)$ die Gesamtenergien seiner Bestandteile A und B sind.

Die numerischen Methoden zur Berechnung der Bindungsenergie werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt. Hier besprechen wir grundsätzliche Probleme, die die Bestimmung der Bindungsenergie erschweren und infolgedessen unbedingt beachtet werden müssen.

Eine direkte Anwendung des Ausdrucks (3.1) im Rahmen der Molekülorbitaltheorie führt in den manchen Fällen zu einer nennenswerten Überschätzung der Bindungsenergie, was an der Beimischung der Orbitale von dem, zum Beispiel, Bestandteil B zu dem Bestandteil A bei dem Entstehen des Dimers AB liegt. Das hat zur Folge, dass die Anzahl der Basisfunktionen am Bestandteil A und damit verbundene

Gesamtanzahl der Basisfunktionen effektiv steigern, was eine übertriebene Absenkung der Gesamtenergie verursachen kann. Dieses Phänomen wird *Basis Set Superposition Error* (BSSE) genannt.^{1,2,3,4} Um dies zu vermeiden, wird sogenannte *Counterpoise-Korrektur* eingeführt, deren zugrunde liegende Idee in der Berechnung des übertriebenen Energiegewinns besteht, den die Gegenwart der Basisfunktionen des Dimerpartners in der Komplexgeometrie hervorruft. Wenn $E_{ab}(A)^*$ die Energie des Fragmentes A in der Komplexstruktur unter Verwendung der Basisfunktionen von A und B ist, und $E_a(A)^*$ - die Energie von A in der Komplexstruktur unter Verwendung der an A zentrierten Funktionen, dann ist die Counterpoise-Korrektur:

$$V_{CP} = E_{ab}(A)^* + E_{ab}(B)^* - E_a(A)^* - E_b(A)^*. \quad (3.2)$$

Die Formel für die korrigierte Bindungsenergie hat dabei folgende Gestalt:

$$V^{CP}(AB) = E_{ab}(AB) - V_{CP}. \quad (3.3)$$

Der Anwendungsbereich dieser Methode umfasst die Systeme mit beweglichen Molekularorbitalen, die sich infolgedessen leicht vermischen lassen. Es ist auch klar, dass der BSSE bei einer ausreichend großen Basis vernachlässigbar gering wird (Null im Grenzfall der vollständigen Basis), was die Berechnung der Bindungsenergie nach der Formel (3.1) ermöglicht.

Ein folgender Aspekt, der bei der Berechnung der Bindungsenergie in Betracht gezogen werden soll, stellt den nach der Landung eines Adsorbats auf einer Kristalloberfläche erfolgenden Ladungstransfer dar. Das Problem wurde von M. A. Berding et. al einem umfangreichen Studium unterzogen.⁵ Es stellte sich unter anderem heraus, dass erstens die Bindungsenergie eines Adsorbats stark von der Wachstumsrichtung des Kristalls abhängig ist, und zweitens, dass sie nicht proportional zu der Anzahl der zwischen dem Adsorbat und der Oberfläche (den Atomen erster Koordinationssphäre) entstehenden Bindungen ist.

Die Bindungsenergien sowohl eines Cd- als auch eines Te-Adsorbats wurde für zwei Grenzfälle berechnet: Im ersten Fall (*concentrated limit*, so Berding), fiel ein Adsorbat auf eine fast komplette Oberfläche mit einer vakanten Stelle. Im anderen Fall (*dilute limit*) wurde ein Atom auf einer kompletten idealen Oberfläche untergebracht, was der Initiation

einer neuen Schicht entsprechen sollte. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in der Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Bindungsenergien der Cd- und Te-Adsorbaten auf (100) Oberfläche von CdTe für zwei Grenzfälle: „Dilute“- und „Concentrated“-Limits (so Berding et. al. [5]).

	Bindungsenergie (eV)	
	Dilute	Concentrated
Te	-5.0	-2.6
Cd	-2.1	-0.1

Der in die Augen springende Unterschied zwischen den Werten der Bindungsenergie zum Beispiel im Fall der Cd-Adsorption ist auf den nach der Landung erfolgenden Ladungstransfereffekt zurückzuführen. Da die den Te-Atomen entsprechenden Energiezustände auf der Oberfläche niedriger als die der Cd-Atome liegen, werden die Cd-Atome ihre Elektronen an Te abgeben, bis deren Energiezustände alle völlig besetzt sind. Daraus folgt, dass der Ladungstransfer im Fall, wenn das adsorbierte Cd-Atom die oberste Schicht vervollständigt (*concentrated limit*), gering ist, weil alle den Anionenenergiezustände bereits besetzt sind. Das hat den niedrigen (verglichen zu dem anderen Grenzfall) Wert der Bindungsenergie zur Folge. Es liegt auf der Hand, dass dieser Effekt bei den Ionenkristallen stärker ausgeprägt sein soll, da die Energiespalte zwischen den Anionen und Kationen entsprechenden Zuständen sehr breit ist.

3.2 Dichtefunktionaltheorie

Eines der wichtigsten Probleme der theoretischen Chemie stellt die quantenmechanische Beschreibung der Elektronenbewegung in einem externen elektrischen Feld von Atomkernen dar, wofür die Lösung der Schrödinger-Gleichung erforderlich ist. Für diesen Zweck wurden mehrere Ansätze aufgestellt, die sich auf den zwei verschiedenen Zugängen gründen. Der erste Zugang, die sogenannten *ab initio*-Methoden, besteht in der direkten Berechnung der mehrelektronischen Wellenfunktion des Gesamtsystems. Als Beispiel und zugleich Grundstein dieser Methodenklasse kann der Hartree-Fock-Ansatz (HF) angeführt werden,⁶ der in der ersten Hälfte des zwanzigsten Jahrhunderts von Hartree und Fock aufgestellt worden ist und dessen zugrunde liegende Idee in der Reduzierung des analytisch unlösbaren Mehrteilchenproblems zu einem

Einteilchenproblem besteht. Dieses Verfahren erwies sich zwar als effizient, ist aber ziemlich ungenau, da die sogenannte Elektronenkorrelation im Rahmen dieser Methode nicht berücksichtigt wird. Darunter kann man sich folgendes vorstellen: Die Bewegung eines Elektrons hängt davon ab, wo sich zu dem gegebenen Zeitpunkt die anderen Elektronen befinden. In der Hartree-Fock-Methode wird die Bewegung eines Elektrons stattdessen im Wesentlichen nur in dem gemittelten elektrostatischen Feld der anderen Elektronen beschrieben. Ein Ausweichen der Elektronen voneinander wird daher mit dem Hartree-Fock-Verfahren nicht ausreichend wiedergegeben und als Folge erhält man einen zu hohen Energieeigenwert. Die Versuche, diese Methode zu verbessern, führten zu Ansätzen, die unter dem Begriff „post-Hartree-Fock“ zusammengefasst werden. Es handelt sich vor allem um die sogenannte Konfigurationswechselwirkungsmethode,^{7,8} in deren Rahmen die Wellenfunktion eines aus N Elektronen bestehenden Systems als Linearkombination aller möglichen N -Elektronen-Slater-Determinanten dargestellt wird. Erwähnenswert sind auch die Verfahren, die auf der Störungstheorie zweiter Ordnung basieren, in denen die Berücksichtigung der Korrelationseffekte auch erfolgt. Alle „post-HF“-Methoden verbindet aber der Nachteil, dass ihre Anwendung für Systeme aus mehreren Atomen sehr viele Rechnerkapazitäten beansprucht, was sie für viele ausgedehnte Systeme nicht anwendbar macht.

Daher wurden semiempirischen Methoden entwickelt, die auch auf dem Hartree-Fock-Ansatz basieren und in denen die Molekularorbitale nur aus den Valenzorbitalen der Atome aufgebaut werden. Zusätzlich werden die meisten Integrale vernachlässigt oder durch einfachere Funktionen mit empirischen Parametern ersetzt, was eine deutliche Verringerung des Rechenaufwandes zur Folge hat. Diese Methoden ermöglichten es zwar, die aus mehreren Atomen bestehenden Systeme zu berechnen, haben aber den Nachteil, dass entweder nicht alle erforderliche Koeffizienten und Parameter vorhanden sind oder die Genauigkeit der im Rahmen dieser Ansätze durchgeführten Berechnungen nicht ausreichend ist.

Der zweite Zugang zu der Bestimmung der elektrischen Struktur eines Systems, der sich grundsätzlich von den oben vorgestellten Methoden unterscheidet, beruht auf den zwei sogenannten Hohenberg-Kohn Theoremen.^{9,10} Das erste Theorem besagt, dass eine eindeutige Zuordnung zwischen der Elektronendichte eines atomaren Systems im

Grundzustand und dem äußeren Potenzial (von den Atomkernen und einem externen elektrischen Feld) existiert. Daraus folgt, dass die Energie ein Funktional der Dichte sein muss, dessen Formel im Grundzustand folgende Gestalt hat:

$$E \equiv E_{v(\mathbf{r})}[\rho(\mathbf{r})] \equiv \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.4)$$

wobei $F[\rho(\mathbf{r})]$ das Funktional der Elektronendichte (wird im Folgenden definiert) und $v(\mathbf{r})$ das äußere elektrische Potential sind.

Das zweite Theorem stellt im Grunde das Variationsprinzip für die Elektronendichte dar. Es besagt, dass das exakte Funktional $E[\rho(\mathbf{r})]$ für ein vorgegebenes Potential $v(\mathbf{r})$ ein Minimum für die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ liefert, die dem Grundzustand des Systems entspricht.

Diese Theorie, die Dichtefunktionaltheorie (DFT) genannt wird, bietet einen guten Kompromiss zwischen dem Rechenaufwand und der Genauigkeit. Sie erlaubt Anwendungen auf in der Praxis interessierende große Systeme aus Hunderten von Atomen wie zum Beispiel biologische Moleküle, Objekte der modernen Nanotechnologie u.s.w.

Der zweite Vorteil dieser Methode liegt in der Anschaulichkeit der Elektronendichte - eines physikalisch beobachtbaren Objekts, die ein rein mathematisches Konstrukt wie die Wellenfunktion nicht besitzt. Außerdem hat die Einführung der Elektronendichte eine nennenswerte Vereinfachung der Berechnungen zur Folge, da sie, wie aus ihrer Definition zu ersehen ist, nur von räumlichen Variablen \mathbf{r} abhängt, während die Wellenfunktion die Raum- und Spinkoordinaten aller Elektronen des Systems enthält.

In der Praxis erwies sich aber die Ermittlung der nur von der Elektronendichte abhängigen kinetischen Energie als äußerst schwierige Aufgabe. Dadurch sind alle Versuche, eine der Schrödinger-Gleichung ähnliche aber auf der Elektronendichte anstatt der Wellenfunktion basierende Gleichung zu finden, gescheitert. Einen Ausweg aus dieser Lage stellt der sogenannte Kohn-Sham Formalismus dar, dessen zugrunde liegende Idee in dem folgenden Abschnitt kurz vorgestellt wird.

3.2.1 Kohn-Sham-Methode

Das Funktional $F[\rho(\mathbf{r})]$ lässt sich als die Summe von zwei anderen darstellen:

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho], \quad (3.5)$$

wobei $T[\rho]$ das Funktional der kinetischen Energie und $V_{ee}[\rho]$ das Funktional der Elektron-Elektron-Wechselwirkung sind. Der klassische Teil von $V_{ee}[\rho]$ ist die Coulombenergie:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (3.6)$$

Der schwierigere Schritt ist es, die kinetische Energie und den nichtklassischen Teil von $V_{ee}[\rho]$ zu finden.

Um das Problem zu vereinfachen, haben Kohn und Sham neben dem realen System der Elektronen noch ein System aus miteinander nicht wechselwirkenden Elektronen eingeführt.¹¹ Dieses System hat dieselbe Teilchenzahl und dieselbe Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$. Der Hamilton-Operator für so ein System hat folgende Gestalt:

$$\hat{H}_s = \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \right). \quad (3.7)$$

$v_s(\mathbf{r})$ wird Kohn-Sham-Potential genannt.

Die Wellenfunktion für das System der nichtwechselwirkenden Teilchen stellt ein Slater-Determinant dar

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N], \quad (3.8)$$

φ_i (Kohn-Sham Orbitale) beschreiben die N niedrigsten Eigenzustände des Einelektronen Hamilton-Operators \hat{h}_s :

$$\hat{h}_s \varphi_i(\mathbf{r}, \sigma) = \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}, \sigma) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}, \sigma). \quad (3.9)$$

Die kinetische Energie für ein solches System lässt sich nach folgender Formel errechnen:

$$\begin{aligned} T_s[\rho] &= \left\langle \psi_s \left| \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \right| \psi_s \right\rangle = \\ &= \sum_i^N \left\langle \varphi_s \left| \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \right| \varphi_s \right\rangle. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Aus (3.8) folgt der Ausdruck für die Elektronendichte:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_{\sigma} |\varphi_i(\mathbf{r}, \sigma)|^2, \quad (3.11)$$

wobei \mathbf{r} räumliche und σ Spin-Variablen sind.

Der Ausdruck für das Funktional $F[\rho(\mathbf{r})]$ kann dann folgendermaßen dargestellt werden:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (3.12)$$

wobei $E_{xc}[\rho]$ - das Austauschkorrelationsfunktional, das die Differenz zwischen dem exakten Funktional der kinetischen Energie und dem $T_s[\rho]$ -Funktional (3.10), und den nichtklassischen Teil der Elektronenwechselwirkung enthält:

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]. \quad (3.13)$$

Somit hat das gesamte Energiefunktional die Form:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + T_s[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (3.14)$$

Die Euler-Gleichung¹² für das reale System aus den wechselwirkenden Elektronen:

$$\begin{aligned} \frac{\delta F[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) &= \\ &= \frac{\delta T_s[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta J[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) = \mu. \end{aligned} \quad (3.15)$$

und die Euler-Gleichung für das System aus nichtwechselwirkenden Elektronen

$$\frac{\delta T_s[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_s(\mathbf{r}) = \mu \quad (3.16)$$

stimmen miteinander überein, wenn

$$\begin{aligned} v_s(\mathbf{r}) &= v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \\ &= v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}([\rho(\mathbf{r})]), \end{aligned} \quad (3.17)$$

wobei

$$v_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (3.18)$$

Die kinetische Energie $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ wird durch die exakte Wellenfunktion des Systems von nichtwechselwirkenden Teilchen in der Form von Slater-Determinanten bestimmt. Die Wellenfunktionen für die einzelnen Elektronen erhält man aus den Kohn-Sham-Gleichungen (3.9) mit dem Potential $v_s(\mathbf{r})$ von (3.17).

Die Gesamtenergie des realen Systems ist (hier und im Folgenden wird nur der Fall mit dem Gesamtspin gleich null betrachtet)

$$E = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \varepsilon_i - J[\rho(\mathbf{r})] - \int v_{xc}[\rho(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (3.19)$$

3.2.2 Das Austauschkorrelationsfunktional

Das exakte Austauschkorrelationsfunktional $E_{xc}[\rho]$ in (3.19) ist noch unbekannt. Es zu finden ist eine Herausforderung in der DFT. Es wurde eine Reihe der unterschiedlichen Näherungen dafür aufgestellt, die einfachste von denen die Lokale Dichtenäherung (LDA) genannt wird.

3.2.2.1 Die Lokale Dichtenäherung (LDA)

Für die Fälle, in denen die Elektronendichte sich geringfügig ändert, kann die LDA-Annäherung verwendet werden, wobei $E_{xc}[\rho]$ folgendermaßen berechnet wird:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (3.20)$$

$\varepsilon_{xc}(\rho)$ ist die Austauschkorrelationsenergie pro Teilchen des homogenen Elektronengases, mit der Dichte ρ . Das entsprechende Korrelationspotential von (3.9) ist in dieser Annäherung folgenderweise beschrieben

$$v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho)}{\delta \rho} \quad (3.21)$$

Die Kohn-Sham-Gleichungen haben die Form

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}). \quad (3.22)$$

Die Funktion $\varepsilon_{xc}(\rho)$ wird als Summe der Austauschenergie $\varepsilon_x(\rho)$ und der Korrelationsenergie $\varepsilon_c(\rho)$ des freien Elektronengases dargestellt:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho). \quad (3.23)$$

Die Austauschenergie wurde von Dirac und Slater^{13,14} berechnet

$$\begin{aligned} \varepsilon_x(\rho) &= -C_x \rho^{\frac{1}{3}}, \\ C_x &= \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}. \end{aligned} \quad (3.24)$$

$\varepsilon_c(\rho)$ kann nur für die Grenzwerte $\rho \rightarrow 0$ und $\rho \rightarrow \infty$ analytisch dargestellt werden. Dazwischen gibt es numerische Werte für die Funktion, die durch die Monte-Carlo-Simulation errechnet werden.¹⁵ Sie gibt mehrere Ansätze zwischen den stochastisch modellierten Werten von ρ zu interpolierten (Vosko-Wilk-Nusair-Methode¹⁶ und Perdew-Wang-Methode¹⁷).

3.2.2.2 Gradienten-Korrekturen im Austauschkorrelationsfunktional (GGA)

Die LDA wird hauptsächlich in der Festkörperphysik verwendet. Für chemische Systeme wie Atome und Moleküle ist aber die Genauigkeit der Methode nicht ausreichend. Eine erhebliche Verbesserung resultiert aus der Berücksichtigung des Gradienten der Elektronendichte.^{18,19,20,21} Das Austauschkorrelationsfunktional hat in dieser Näherung die Form:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\mathbf{r}. \quad (3.25)$$

Im Rahmen von GGA wurden mehrere Funktionale entwickelt. Ein oft verwendetes ist das Austauschfunktional von Becke E_x^{B88} . Von den Korrelationsfunktionalen werden zwei sehr häufig verwendet. Das erste, E_c^{P86} , wurde von Perdew und Wang 1986 aufgestellt.²² Das zweite, E_c^{LYP} , wurde nach Lee, Yang und Parr benannt.²³

In DFT-Methoden werden gleichzeitig Austausch- und Korrelationsfunktionale verwendet. Zum Beispiel kann man die DFT-Berechnungen mit dem Austauschfunktional von Becke und mit dem Perdew-Korrelationsfunktional oder mit dem Korrelationsfunktional von Lee-Yang-Parr (BLYP) kombinieren. Die Methode lässt sich durch Berücksichtigung der Ableitungen höherer Ordnung von der Elektronendichte weiter

verfeinern. Zum Beispiel wird in meta-GGA²⁴ auch der Laplace-Operator von $\rho(\mathbf{r})$ berücksichtigt.

3.2.2.3 Hybridfunktionale

Die Einführung der Funktionale dieser Art ist mit einem der grundlegenden Probleme der Dichtefunktionaltheorie verbunden. Es handelt sich nämlich um die sogenannte Selbstwechselwirkung, die in manchen Fällen zu einem erheblichen Fehler führen kann. Insbesondere betrifft das die Systeme, die bezüglich der Verteilung der Ladungsdichte am empfindlichsten sind. Dieses Phänomen ist leicht am Beispiel eines einelektronischen Systems (Wasserstoffatom) zu verstehen. In diesem Fall soll die klassische Abstoßungsenergie $J[\rho]$ in dem Ausdruck (3.12) gleich der Austauschkorrelationsenergie E_{xc} sein. Die Erfüllung dieser Bedingung lässt das absolut unphysikalische Ereignis verhindern, dass ein Elektron von sich selbst elektrostatisch abstoßen würde. Leider wird das Problem sowohl durch den Einsatz der GGA- als auch der LDA-Funktionale nur teilweise beseitigt, was einen ihrer größten Nachteile darstellt und die Aufstellung der Hybridfunktionale bewirkte. Die Idee dieser Funktionale basiert auf der Tatsache, dass die Selbstwechselwirkung im Hartree-Fock-Austausch, der auch exakter Austausch genannt und nach der Formel

$$E_x^{\text{exact}} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \sum_{i_\sigma,j_\sigma}^{\text{occ}} \iint \frac{\varphi_{i_\sigma}(\mathbf{r})\varphi_{j_\sigma}(\mathbf{r})\varphi_{i_\sigma}(\mathbf{r}')\varphi_{j_\sigma}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (3.26)$$

berechnet wird, komplett kompensiert ist. Es wurde daher versucht, ein Funktional aufzubauen, das die HF-Austauschenergie enthält.

Dabei stieß man auf die Schwierigkeit, dass die sogenannte nichtdynamische Korrelation in DFT-Austauschfunktionalen bereits berücksichtigt ist, was aber bei dem HF-Austausch nicht der Fall ist, wodurch alle Versuche einen Austauschkorrelationsfunktional in Form $E_{xc} = E_x^{\text{exact}} + E_c$ aufzubauen nicht vom Erfolge gekrönt waren. Als Lösung verzichtete man auf das Einbeziehen des kompletten exakten Austauschs und versuchte stattdessen ein gewisses Gleichgewicht zwischen der Reduktion der Selbstwechselwirkung und der Berücksichtigung der nichtdynamischen Korrelation zu erreichen.

Hybridfunktionale wurden von Becke auf Basis des Prinzips der adiabatischen Verbindung entwickelt.^{25,26} Sie enthalten also einen Teil der exakten nichtlokalen Austauschenergie aus dem HF-Verfahren und verbinden dadurch die Vorteile der beiden Methoden - Hartree-Fock und DFT. Einerseits bietet das erste Verfahren einen guten Kompromiss zwischen der Genauigkeit und dem rechnerischen Aufwand für die Berechnung des Austauschbeitrags in die Energie des Systems. Andererseits kann DFT ziemlich genau den dynamischen Korrelationsteil der Energie beschreiben. Dennoch ist die Methode auch in Bezug auf den Rechenaufwand moderat. Die Austauschkorrelationsenergie wird in der folgenden Form dargestellt:

$$E_{xc} = \int_0^1 U_{xc}^\lambda d\lambda, \quad (3.27)$$

wobei U_{xc}^λ folgendermaßen definiert wird:

$$U_{xc}^\lambda = \langle \psi_\lambda | \hat{V}_{ee} | \psi_\lambda \rangle - J[\rho]. \quad (3.28)$$

ψ_λ ist die Eigenfunktion des Hamilton-Operators:

$$\hat{H}_\lambda = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i V(\mathbf{r}_i) + \lambda \hat{V}_{ee}, \quad 0 < \lambda < 1. \quad (3.29)$$

Es kann eine unendliche Menge von Systemen aus nichtwechselwirkenden Elektronen bestehenden Systemen mit dem Potenzial:

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3.30)$$

eingeführt werden. Wobei $\lambda = 0$ dem hypothetischen System von nichtwechselwirkenden Elektronen entspricht, und $\lambda = 1$ dem realen System von Elektronen mit der vollen Wechselwirkung. Alle Systeme haben dieselbe Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$.

Am Anfang wurde von Becke die einfache lineare Interpolation von (3.27) vorgeschlagen:

$$E_{xc} \approx \frac{1}{2} U_{xc}^0 + \frac{1}{2} U_{xc}^1, \quad (3.31)$$

mit U_{xc}^0 als der Austauschkorrelationsenergie des hypothetischen Systems von nichtwechselwirkenden Elektronen. Der zweite Term U_{xc}^1 ist die Austauschkorrelations-

energie des realen Systems. U_{xc}^0 ist die reine Austauschenergie, die durch die Wellenfunktion in Form der Kohn-Sham-Determinante ausgedrückt werden kann:

$$E_x = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \iint \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{r_{12}} \phi_i(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' . \quad (3.32)$$

Die Austauschkorrelationsenergie des realen Systems kann zum Beispiel im Rahmen von LDA berechnet werden.

In [25] wurde von Becke eine Erweiterung von (3.31) vorgeschlagen:

$$E_{xc} \approx c_0 E_x + c_1 U_{xc}^1 \quad (3.33)$$

Die Verwendung des Funktionals führt zu einer Verbesserung der Übereinstimmung mit den experimentellen Werten für die berechnete Atomisierungsenergie. Die Genauigkeit der Berechnungen von Elektronenaffinität und Ionisierungspotential ist aber trotzdem nicht ausreichend. Daher wurden auch weitere noch kompliziertere Funktionale erfunden. Am häufigsten verwendet (auch in dieser Arbeit) ist hybrid Austauschkorrelationsfunktional E_x^{B3LYP} (die Methode an sich heißt B3LYP)²⁷

$$E_x^{B3LYP} = aE_x^{LDA} + (1-a)E_x + bE_x^B + cE_c^{LYP} + (1-c)E_c^{VWN} , \quad (3.34)$$

wobei $a = 0.80$, $b = 0.72$, $c = 0.81$; E_c^{VWN} - das lokale Korrelationsfunktional von Vosko, Wilk und Nusair. E_x^{LDA} , E_x^B und E_c^{LYP} sind im Rahmen von GGA entwickelte Funktionale. E_x - Austauschenergie (3.32).

Die Anwendung von B3LYP erlaubt in vielen Fällen nicht nur genauere Berechnungen der thermochemischen Parametern und Strukturen der Moleküle durchzuführen, sondern auch bessere Vorhersagen der „sensibleren“ Eigenschaften wie zum Beispiel chemische Verschiebungen an Kernen der Übergangselemente²⁸ zu machen. Der Erfolg von B3LYP hat die Einwicklung von weiteren hybriden Funktonalen inspiriert. Als Beispiel können Becke-97 (B97)²⁹ und das Funktional von Hamprecht, Cohen, Tozer-Handy (HCTC)³⁰ genannt werden. B3LYP bleibt aber das am meisten verwendete Funktional und stellt einen optimalen Kompromiss zwischen der Zahl der empirischen Parameter und der Genauigkeit der Beschreibung von chemischen Systemen dar.

3.3 Clusteransatz

3.3.1 Einleitung und Problemstellung

Die Aufstellung der Clusternäherung gehört zu einem der wichtigsten Erfolge der Quantenchemie, da sie die Lösung vieler sonst unlösbarer Problemen ermöglicht hat. Sie entstand als Mittel zur Untersuchung der Effekte, die sich in einem endlichen Bereich des Moleküls abspielen. Als Grundlage der Methode dient die Annahme, dass man sich nur auf diesen Bereich beschränken kann. Der Einfluss des Molekülrests wird dabei durch die Angabe der entsprechenden Randbedingungen berücksichtigt. Die Folge vom Einsatz dieser Näherung stellt eine nennenswerte Verringerung des Rechenaufwands dar.

3.3.2 Randbedingungen

Die Idee, die der Clusternäherung zugrunde liegt, besteht darin, dass ein Teil der Struktur (Cluster) ausgeschnitten und explizit auf quantenchemischem Niveau berechnet wird. Dabei müssen nach Möglichkeit alle lokalen und langreichweitigen Effekte wiedergegeben werden. Um an dieses Ziel zu gelangen, werden verschiedene Randbedingungen eingesetzt. Hier handelt es sich um drei Typen von Randbedingungen: Um sogenannte freie, um wasserstoffbelegte und um embedded Clustermodelle.

3.3.2.1 Freier Cluster

Wie es der Name der Methode schon sagt, wird ein endlicher Teil einer Kristallstruktur ausgeschnitten und ohne jegliche Strukturveränderungen weiter behandelt. Dabei geht man davon aus, dass der Einfluss der Grenzeffekte gering ist und vernachlässigt werden kann. Die Anwendung der auf beschriebene Weise aufgebauten Modelle hat den offensichtlichen Vorteil, dass solche Cluster ein kleines oder mittelgroßes Molekül darstellen und problemlos mit Hilfe von weit verbreiteten Programmpaketen berechnet werden können. Überdies lässt sich die Abhängigkeit von der Größe des Systems ziemlich einfach ermitteln. Diese Näherung wird normalerweise zur Untersuchung von Bulk- und Oberflächeneigenschaften wie, zum Beispiel, von Gitterkonstante, lokalen Anregungen und/oder Punktdefekte (und dasselbe für die Oberfläche) angewendet.^{31,32}

Das mit der Anwendung dieses Modells verbundene Problem besteht darin, dass die Atome an der Clusteroberfläche eine geometrische und chemische Umgebung haben, die sich von der Umgebung der Bulkatome in den meisten Fällen deutlich unterscheidet. Zum Beispiel hat ein Cluster von Wurtzit (ZnO), der aus 66 Atomen besteht, nur 22 fünffachkoordinierte Atome, die eigentlich richtige Bulkatome darstellen. Eine Struktur aus dreiunddreißig Atomen enthält nur Oberflächenatomen und kein einziges Bulkatom, was zum Beispiel bei der Berechnung der Bindungsenergien zu wesentlichen Fehlern führen kann.

Außerdem darf man nicht vergessen, dass das Multipolmoment additiv ist. Das heißt, eine Vergrößerung des Clusters durch zusätzliche Elementarzellen hat eine Zunahme des Multipolmomentes der Struktur zur Folge, was häufig zu unphysikalischen Ergebnissen führt.

3.3.2.2 Wasserstoffbelegte Cluster

Um Randeffekte besser zu simulieren, kann man einen Cluster einbetten. Eine Möglichkeit dafür ist, die am Rand des Systems gebrochenen Bindungen mit H-Atomen abzusättigen.³³ Die Anzahl dieser „fiktiven“ Atome und ihre Anordnung werden so gewählt, dass das System nicht geladen und möglichst symmetrisch ist. Die sogenannten Randatome können dabei entweder festgehalten oder freigelassen werden. Davon ist die Flexibilität der Clusterstruktur abhängig, die sich deswegen durch Angabe der Randbedingungen kontrollieren lässt. Ein Vorteil dieses Modells, verglichen mit freien Clustern, besteht darin, dass es möglich wird, ungepaarte Elektronen am Rand des Clusters abzusättigen so, dass ein geschlossenschaliger Cluster entsteht.

Nicht alles ist aber so problemfrei mit diesem Modell, wie es auf den ersten Blick zu sein scheint. In der Praxis ist es schwierig, solche „Ersatzatome“ so zu wählen, dass ihre Parameter für das Wiedergeben des abgeschnittenen Restes hundertprozentig passen würden. Eine offensichtliche Folge einer verkehrten Wahl der „fiktiven“ Atome ist eine fehlerhafte Ladungsverteilung. Schwierigkeiten können auch bei der Berücksichtigung von Wechselwirkungen auftreten, deren Reichweite die Größe des Clusters mehrfach übersteigt. Das macht den Einsatz dieses Modells zum Beispiel für die Berechnungen von Ionenkristallen ziemlich problematisch.

3.3.2.3 Embedded Cluster

Die meisten Rechnungen im Rahmen des Clusteransatzes werden mit Hilfe der sogenannten embedded Clusternäherung durchgeführt.^{34,35} In Abbildung 3.1 ist ein solches Modell vereinfacht dargestellt.

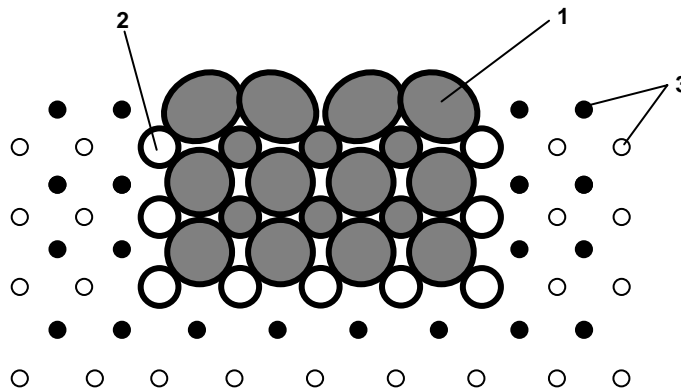


Abbildung 3.1: schematische Darstellung des „embedded“ Clustermodells. 1: Quantencluster-ein Fragment des Kristallbulks mit der rekonstruierten Oberfläche, 2: Übergangsbereich – Atome mit Pseudopotentialen (TIPs) ohne Valenzelektrone, 3: Punktladungen, die den elektrostatischen Einfluss des Kristalls auf dem Quantencluster wiedergeben.

Es besteht aus drei Hauptteilen:

- 1) Der Quantencluster. Das Fragment der Struktur, das uns am meisten interessiert, wird durch einen Quantencluster beschrieben, welcher auf einem qualitativ hohen Niveau (DFT, SCF, MP2, CI) berechnet wird. Dabei soll der Cluster nach Möglichkeit elektrisch neutral und stöchiometrisch sein. Diese letzte Anforderung muss allerdings nicht notwendig erfüllt sein.
- 2) Das Punktladungsfeld („Ladungsumgebung“). Der Einfluss der Clusterumgebung wird mit Hilfe des sogenannten Punktladungsfeldes simuliert. Die zugrunde liegende Idee ist dabei, das Madelungpotential im Bereich des Quantenclusters wiederzugeben. In den meisten Fällen platziert man Punktladungen an den Gitterpunkten des Kristalls. Die Werte der Ladungen werden häufig als formale Ladungen der dementsprechenden Ionen angegeben (das heißt zum Beispiel -2 für O und +2 für Zn in ZnO). Allerdings ist diese Wahl der Ladungen nur für Ionenkristalle geeignet. Wenn Bindungen in einem Kristall einen großen kovalenten Anteil haben, ist diese Annahme nicht mehr gerechtfertigt, da die Valenzelektronen der an der Bindung beteiligten Atomen stark delokalisiert sind.

Die effektiven Ladungen der Ionen im Kristall lassen sich leider nicht eindeutig feststellen. Die Ergebnisse der vorgenommenen Berechnungen zeigen eine sehr große Abhängigkeit von der angewendeten Methode (zum Beispiel gibt es keine Übereinstimmung zwischen DFT und SCF Werten³⁶). Außerdem liefern die Methoden, die für die Wellenfunktionsanalyse (Mulliken Populationsanalyse³⁷) zuständig sind, auch keine eindeutigen Ergebnisse.

Das zweite Problem stellt die Konvergenz des elektrostatischen Potentials als eine Funktion von der Größe und der Form des Punktladungsfeldes dar. Dazu wurde von Evjen eine Methode entwickelt,³⁸ deren Hauptidee hier kurz vorgestellt wird. Dafür betrachten wir einen eindimensionalen Kristall, der aus abwechselnden Ladungen $\pm q$ besteht. Die Wechselwirkungsenergie von einem Ion mit allen anderen ist proportional zu

$$-\frac{2q^2}{d} + \frac{2q^2}{2d} - \frac{2q^2}{3d} + \frac{2q^2}{4d} - \dots = -\frac{2z^2}{d} \ln 2, \quad (3.35)$$

wobei d die Gitterkonstante ist.

Daraus ist ersichtlich, dass die Summe nur vom Typ des Gitters und dem Abstand zwischen den Atomen abhängig ist. Die Potentialenergie lässt sich nach folgender Formel errechnen:

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{z^2}{d} \times 2 \ln 2. \quad (3.36)$$

Der erste Faktor sammelt die Fundamentalkonstanten. Das zweite enthält die Information über die Ionen und Abmessungen des Gitters. Das dritte charakterisiert die Symmetrie des Gitters und stellt das einfachste Beispiel der sogenannten Madelungkonstante dar. Dieser Parameter ist spezifisch für den Typ des Kristalls und unabhängig von zwischenatomaren Abständen. Er spiegelt die Rolle der periodischen Gittergeometrie wider.

Betrachten wir jetzt die Wechselwirkung eines Ions (oder einfach einer Probeladung) mit einer Elementarzelle, die aus zwei entgegengesetzt geladenen Ionen besteht (Abbildung 3.2, a).

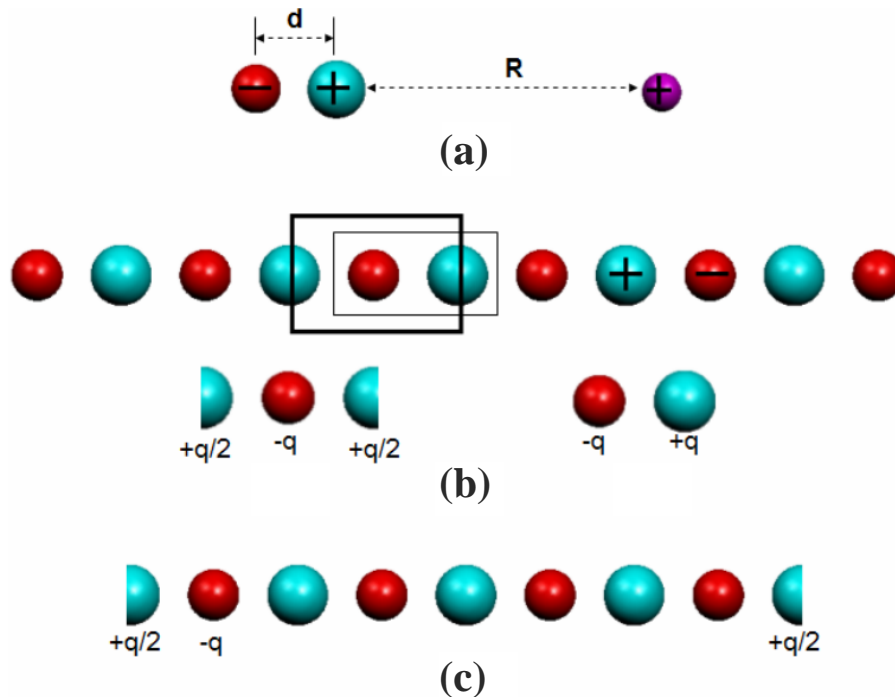


Abbildung 3.2: a) Wechselwirkung einer Probeladung (+1) mit einem System aus zwei entgegengesetzt geladenen Ionen. Probeladung liegt auf der Symmetrieachse des Systems, b) zwei mögliche Elementarzellen in einer eindimensionalen Kristallstruktur aus abwechselnden Ladungen. Links: Ohne Dipolmoment, rechts: Mit Dipolmoment, c) Eindimensionale Kristallstruktur aus endlicher Anzahl der Ionen als Ergebnis der Translation der oben links angezeigten Elementarzelle (ohne Dipolmoment) entlang der Symmetrieachse der Elementarzelle.

Der Ausdruck für die Potentialenergie hat folgende Gestalt:

$$E = \frac{q}{R} - \frac{q}{R+d} = \frac{qd}{R^2 + Rd}, \quad (3.37)$$

wobei qd offensichtlich das Dipolmoment der Elementarzelle ist. Unter Bedingung $d \ll R$ kann das zweite Glied im Nenner vernachlässigt werden. Daraus folgt, dass

$$E = \frac{D}{R^2}, \quad (3.38)$$

wobei D das Dipolmoment ist. Das heißt, für große Abstände zwischen Probeladung und Elementarzelle hängt die Wechselwirkungsenergie nur vom Dipolmoment der Elementarzelle ab.

Auf dieser Tatsache basiert die Evjen-Methode: Eine Elementarzelle wird auf eine solche Weise gewählt, dass alle elektrostatische Momente bis zu einer bestimmten Ordnung verschwinden. In dem oben angeführten Beispiel besteht die Elementarzelle, in

der erst ein Quadrupolmoment auftritt, aus einem Zentralion $-q$ und zwei Grenzionen $+q/2$ (Abbildung 3.2, b, links). Durch Translation dieser Elementarzelle entlang der Symmetrieachse entsteht in der Abbildung 3.2, c angegebene Struktur. Wie es aus der Formel (3.38) folgt, führt die Abwesenheit des Dipolmomentes bei der Elementarzelle dazu, dass das elektrostatische Potential des Gesamtsystems, linear mit der Anzahl der Elementarzellen konvergiert. Beide Grenzionen stellen dabei Randbedingungen dar und ersetzen den aus einer unendlichen Anzahl von Atomen bestehenden Rest der Struktur.

3) Übergangsbereich („Schutzschicht“). An der Grenzfläche des Quantenclusters werden die Anziehungskräfte zwischen den Elektronen des Clusters und den positiv geladenen Punktladungen im Punktladungsfeld überschätzt. Das kann einen starken Einfluss auf die Eigenschaften des Systems ausüben. Glücklicherweise lassen sich diese Probleme folgendermaßen meistern: Der Cluster wird von einer Schicht umgeben, die aus Pseudoatomen besteht. Diese Atome beschreibt man entweder mit Hilfe von sogenannten RECPs (*Repulsive Effective Core Potentials*) oder TIPs (*Total Ion Potentials*), die die Pauli Repulsion der Ionen zum Grossteil wiedergeben und so eine Überschätzung der negativen Ladungsdichte im Übergangsbereich verhindern lassen. Die Breite dieser „Schutzschicht“ hängt von der Form des Clusters, der ionischen Ladung und sehr stark vom Basissatz an den Atomen des Clusters ab.

Im Rahmen dieses Modells werden die Punktladungen im Raum festgehalten, haben eine wohl definierte feste Ladung und lassen sich nicht polarisieren, was den Anwendungsbereich des Modells einschränkt. Ein allgemeiner Ansatz stellt sogenanntes „shell model“ dar, welches von Dick und Overhauser vorgeschlagen wurde.³⁹ Im Rahmen dieses Modells beschreibt man jedes Ion als ein System, das aus einem Kern, den inneren Elektronen und einer Schale besteht, die die Valenzelektronen beschreibt. Der Kern und diese Schale sind durch die harmonischen Kräfte mit der Konstante k miteinander verbunden. Die benachbarten Ionen wirken auf den Kern und die Schale ein, was die Polarisierung des Ions zur Folge hat. Die Polarisierung ist proportional zu $1/k$, wobei k eine Variable darstellt. Erwähnenswert ist auch, dass das in diesem Abschnitt vorgestellte Modell der in der jüngsten Zeit stürmisch entwickelte QM/MM Näherung sehr ähnlich ist.

4 Potentialenergiefläche eines Adsorbats auf der (001) CdTe Oberfläche

Das, wobei unsere Berechnungen versagen, nennen wir Zufall.

Albert Einstein

4.1 Aufbau des Modells

In diesem Kapitel werden Resultate der quantenchemischen Untersuchung des Verhaltens eines Adsorbats (Cd- oder Te-Atoms) auf der (001) Te-terminierten (2X1)-rekonstruierten Oberfläche von CdTe vorgestellt. Zu diesem Zweck wurde das embedded Clustermodell, welches im Kapitel 2 besprochen worden ist, angewendet. CdTe besitzt die Struktur der Zinkblende, das heißt, jedes Atom im Bulk des Kristalls hat die Koordinationszahl 4. Die Größe der Gitterkonstante liegt bei 6.54 \AA und der Cd-Te Bindungslänge beträgt etwa 2.81 \AA .¹ Die betrachtende Oberfläche zeigt Dimerreihen, die sich entlang der [110]-Richtung anordnen, so wie es in Abbildung 4.1 dargestellt ist.

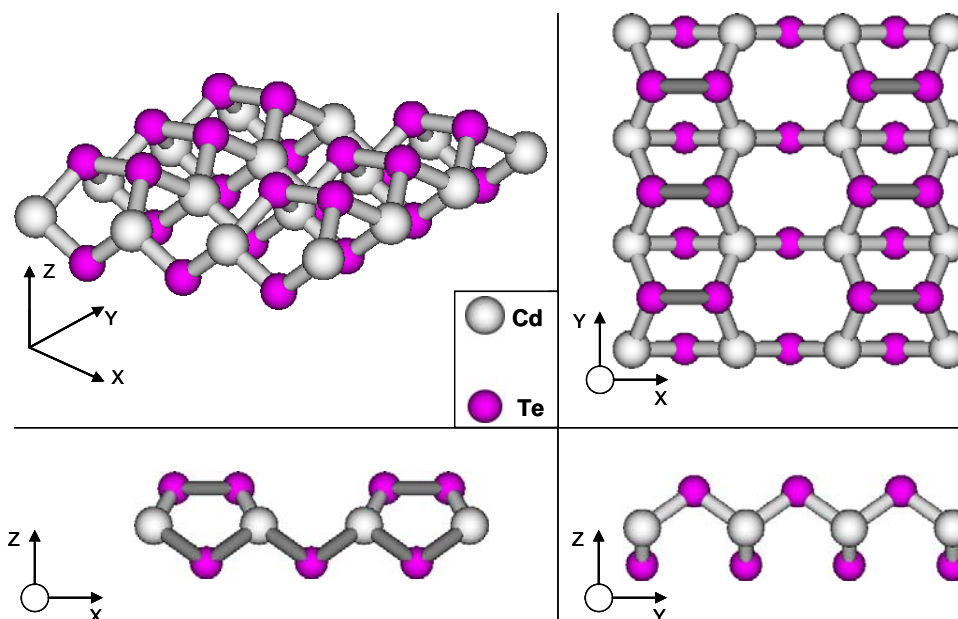


Abbildung 4.1: Dreidimensionale Darstellung der (2X1)-rekonstruierten Te-terminierten Oberfläche von CdTe, in verschiedenen Projektionen.

Es wurde angenommen, dass die Cd-Te Bindung einen großen ionischen Anteil hat. Von dieser Annahme ausgehend sind die Ladungen der Ionen als formale Ladungen (+2

für Cd, und -2 für Te im Bulk) gewählt worden. Da alle Te-Te Bindungen in einer Dimmerreihe auf der Oberfläche kovalent sind, und jedes dieser Te-Atome nur an zwei stark polarisierten Cd-Te Bindungen teilnimmt, wurde festgelegt, dass seine Ladung -1 beträgt. Das Gesamtsystem der Punktladungen besteht aus 15 Atomebenen. Die Anzahl der Ladungen beträgt dabei etwa 44000. Die für den Aufbau des Modells verwendete Elementarzelle besitzt keine z-Komponente vom Dipolmoment und auch keine x- und y-Komponenten von Dipol- und Quadrupolmomenten. Diese wurden mit Hilfe von zusätzlichen Ladungen, die sich am Rand des Gesamtsystems befinden, eliminiert.

Die Methode zur Berechnung einer Potentialenergiefläche eines Adsorbatoms besteht darin, einige Adsorptionsstellen an der Oberfläche des Kristalls auszuwählen und das Adsorbatatom an diese Stelle zu setzen. Dann wird die Struktur des Clusters optimiert, unter der Bedingung, dass die x- und y-Koordinaten des Adsorbatoms festgehalten bleiben. Mit anderen Worten werden nur der Abstand des Adsorbats von der Oberfläche und die Oberfläche selbst (Te-Dimeren) optimiert. An dieser Stelle tritt die Frage auf, wie viele Atome des Clusters mitoptimiert werden sollten. Die uns zur Verfügung stehenden Daten, die mit Hilfe von slab Rechnungen erhalten worden sind,² deuten darauf hin, dass die (2X1) Rekonstruktion der Oberfläche und sogar die Entstehung der sogenannten c(2X2) Cd-terminierten Oberfläche (Abbildung 2.3, a) nur geringfügige Verzerrungen der zweiten (Cd) Schicht zur Folge haben. Dies lässt uns annehmen, dass die erste rekonstruierte Schicht die entscheidende Rolle bei dem Adsorptionsprozess spielt und die der Adsorption folgenden Strukturdeformationen sich in Bulk des Kristalls nicht ausdehnen. Aus diesem Grund wurden alle Atome des Clusters festgehalten, abgesehen von denen, die zur Oberfläche gehören.

Alle Rechnungen sind auf dem DFT (BP86) Niveau^{3,4} unter der Verwendung des TURBOMOLE 5.6 Programmpaketes⁵ durchgeführt worden. Um den Rechenaufwand zu verringern, wurde das Cd-Adsorbat mit Hilfe eines relativistischen Pseudopotentials beschrieben,⁶ bei dem 20 Valenzelektronen korreliert und alle Restlichen eingefroren wurden. An Cd-Bulkatomen wurden die relativistischen Pseudopotentiale mit 2 und an allen Te (auch an dem Te-Adsorbat) mit 6 Valenzelektronen verwendet.^{7,8} Außerdem sind alle Rechnungen im Rahmen des RI-Ansatzes^{9,10} vorgenommen worden.

Wie es bereits im Kapitel 2 diskutiert wurde, ermöglicht das Punktladungsfeld die langreichweitigen elektrostatischen Effekte zu berücksichtigen. Ein wichtiger Nachteil des Modells liegt darin, dass es nicht in der Lage ist, die kurzreichweitige Pauli Abstoßung der besetzten Orbitale von den Cd^{2+} -Grenzionen, die durch Punktladungen ersetzt worden sind, zu erfassen. Das Problem lässt sich glücklicherweise durch den Einsatz der sogenannten Pseudoatome lösen. Alle Ionen, die an Te-Randatome des Quantencluster grenzen, wurden durch die relativistischen Pseudopotentiale mit zwei Valenzelektronen beschrieben. Mit anderen Worten besteht der Unterschied zwischen den Cd-Bulkatomen und den Atomen des Übergangsbereiches in der Abwesenheit der Basisfunktionen an den Pseudoatomen, was auf der Annahme basiert, dass alle Valenzelektronen dieser Atome an die Anionen des Clusters abgegeben wurden.

Man muss sich aber darüber im Klaren sein, dass die Tatsache, dass der Kristall die Struktur der Zinkblende besitzt, auf die kovalente Natur der Cd-Te Bindung hindeutet. Das heißt, der Wert der Ladung an den Atomen ist in der Wirklichkeit höchstwahrscheinlich kleiner als 2. Deswegen besteht die Gefahr, den Einfluss des Punktladungsfeldes auf den Cluster zu überschätzen. Das hat uns veranlasst, verschiedene Clustermodelle einzusetzen, mit dem Zweck, die Abhängigkeit der Ergebnisse von den Grenzeffekten festzustellen. Das zweite Problem, auf das man beim Ausschneiden des Clusters stößt, basiert auf einer wichtigen und offenbaren Forderung des „embedded“ Modells, die besagt, dass das Gesamtsystem (Cluster + Punktladungen) elektrisch neutral ist. Das bedeutet, mit anderen Worten, dass der absolute Wert der Clusterladung gleich dem absoluten Wert des Punktladungssystems ist. Normalerweise versucht man aber ungeladene (stöchiometrische) Quantencluster aufzubauen, weil die Anwesenheit einer Ladung (Entfernung oder Ergänzung der Elektronen) entweder Verstärkung oder Schwächung der chemischen Bindungen verursacht. Diese zweite Forderung macht den Prozess des Ausschneidens des Clusters für den Zweck, den Einfluss der Randbedingungen zu untersuchen, äußerst schwierig, was uns veranlasst hat, auch die Abhängigkeit der Ergebnisse von der Ladung des Quantenclusters zu ermitteln.

4.2 Clustermodelle

Im ersten Schritt war es beabsichtigt, Prozesse zu untersuchen, die sich am Rand und auf der Oberfläche eines Quantenclusters abspielen. Zum Erreichen dieses Ziels wurden drei Adsorptionsstellen betrachtet, die in Abbildung 4.2 dargestellt sind und im Folgenden als Hauptadsorptionsstellen bezeichnet werden.

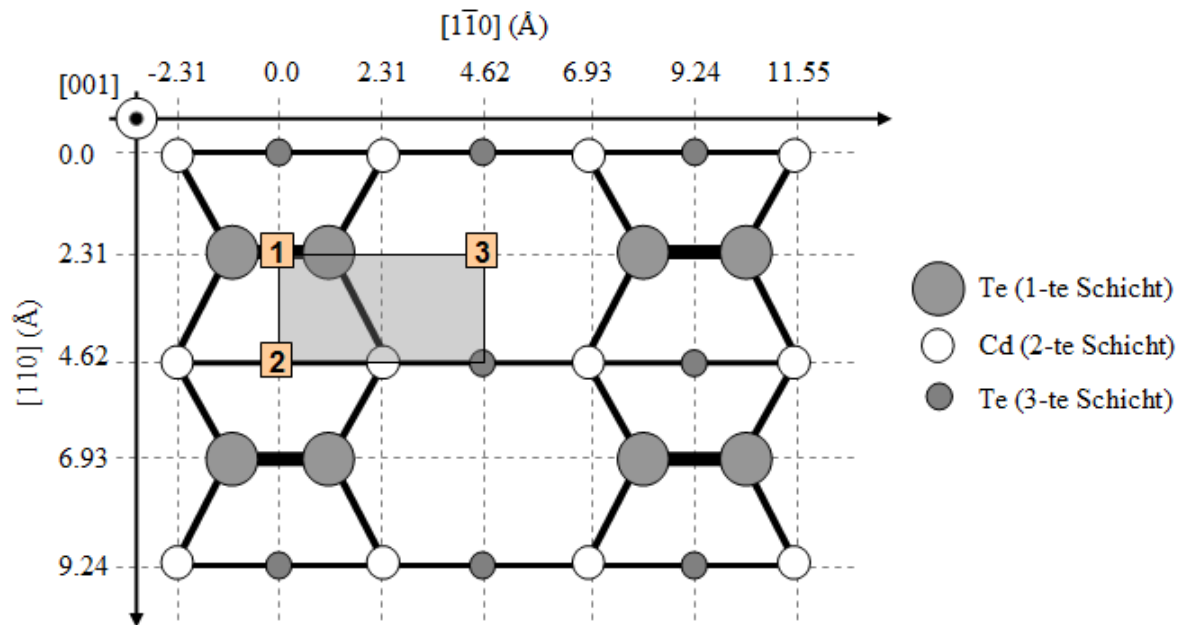


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der (2X1)-rekonstruierten Oberfläche. Die Lagen der Hauptadsorptionsstellen sind angegeben.

Die Wahl dieser Stellen beruht darauf, dass man an ihnen die wichtigsten Aspekte der Wechselwirkung eines Adsorbats mit den Te-Dimeren einer (Stellen 1 und 2) oder zweier benachbarter Dimerreihen (Stelle 3) umfassen kann. Außerdem ist es aufgrund der Symmetrie sinnvoll, sich bei der Berechnung der Potentialenergiefläche nur auf ein Fragment der Oberfläche zu beschränken, welches in Abbildung 4.2 gezeigt ist. Da die ausgewählten Stellen sich an den Ecken dieser Zelle befinden, welche gleichzeitig Mittelpunkte entweder eines Dimers oder einer Dimerreihe sind, sollen die Auswirkungen ihrer Wechselwirkung eine gewisse Symmetrie besitzen, was ein deutlicher Hinweis auf die Richtigkeit des gesamten Clustermodells wäre.

Um die Abhängigkeit der Ergebnisse von den Randbedingungen festzustellen, wurde eine Reihe von Quantenclustern aufgebaut (Abbildung 4.3, a).

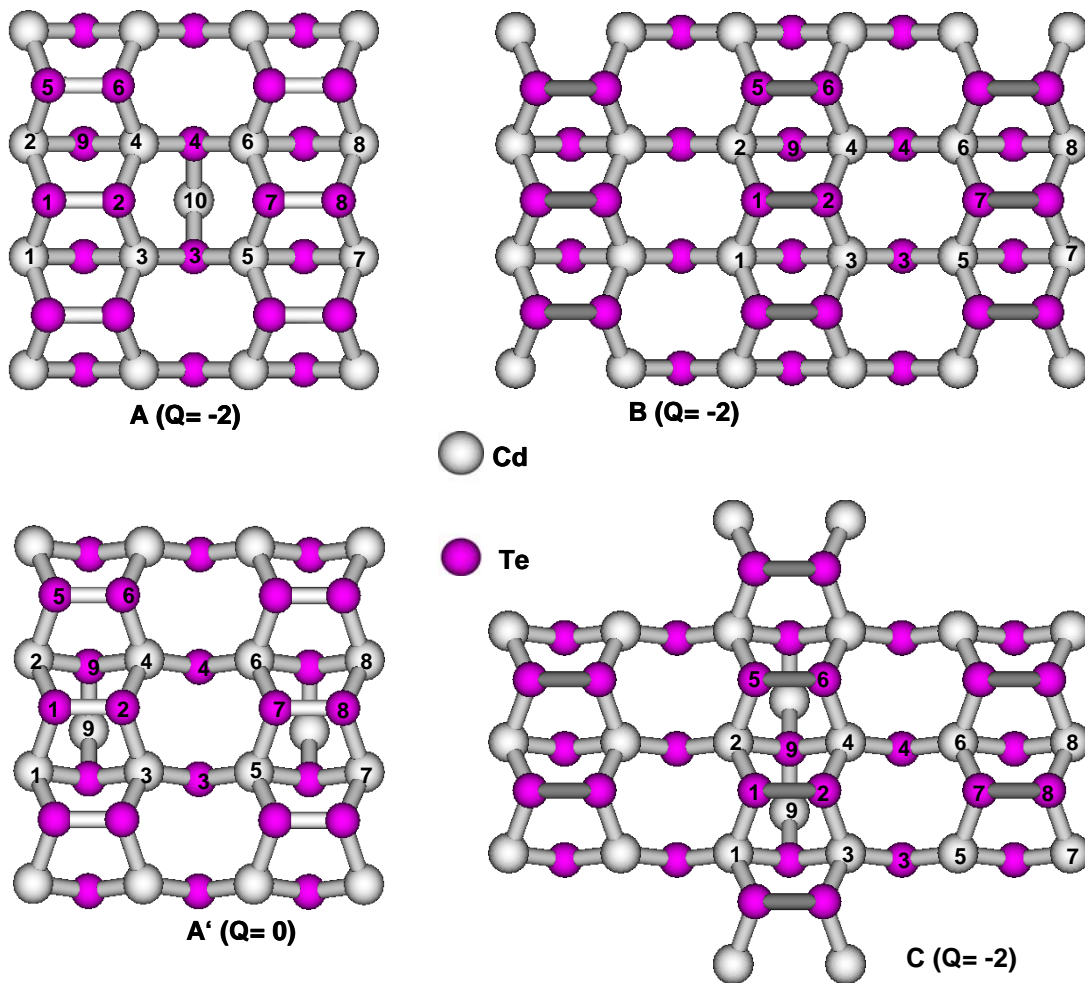


Abbildung 4.3, a: Verschiedene Clustermodelle (Quantencluster), die für die Untersuchung der (2X1) Te-terminierten Oberfläche und die sich an ihr abspielenden Adsorptionsprozesse verwendet wurden. Q gibt den Wert der elektrischen Ladung des Quantenclusters an. Te- und Cd-Atome sind unabhängig voneinander durchnummeriert.

Der kleinste Cluster A enthält zwar alle Hauptadsorptionsstellen, besitzt aber den Nachteil, dass sich die Stelle 1 (in der Mitte zwischen Atomen Te1 und Te2) und Stelle 2 (zwischen zwei Nebendimeren einer Dimerreihe) sehr nahe an der Grenze des Clusters befinden. Der Unterschied zwischen A und A' besteht in der Struktur der vierten Schicht. Beim Cluster A gibt es ein Atom (Cd10) unter der Stelle 3 (in der Mitte, zwischen der beiden Dimeren aus verschiedenen Dimerreihen), während beim Cluster A' das Atom Cd9 unter der Stelle 1 platziert wurde. Der Cluster B hat, verglichen mit den anderen, den Vorteil, dass alle Te-Dimere, die das Zentraldimer (Te1, Te2) umgeben, im Quantencluster enthalten sind. Beim Cluster C hat die Stelle 2 die beste Umgebung: Alle freien Valenzen

von Te₂, Te₄ und Cd₉ sind mit reellen Atomen abgesättigt. Cluster D ist insbesondere für die Untersuchung der Stelle 3 aufgebaut worden (Abbildung 4.3, b).

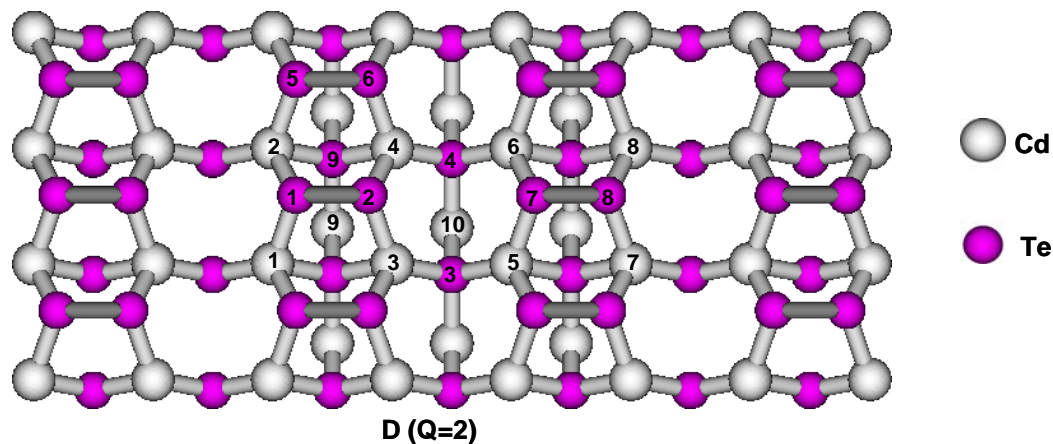


Abbildung 4.3, b: Dreidimensionale Darstellung des Clusters D, der für die Berechnung der Adsorptionsstelle 3 entworfen wurde.

Um festzustellen, wie sich die Clusterladung auf die Adsorption auswirkt, haben wir den Cluster E untersucht, der die Ladung +40 besitzt (Abbildung 4.3, c).

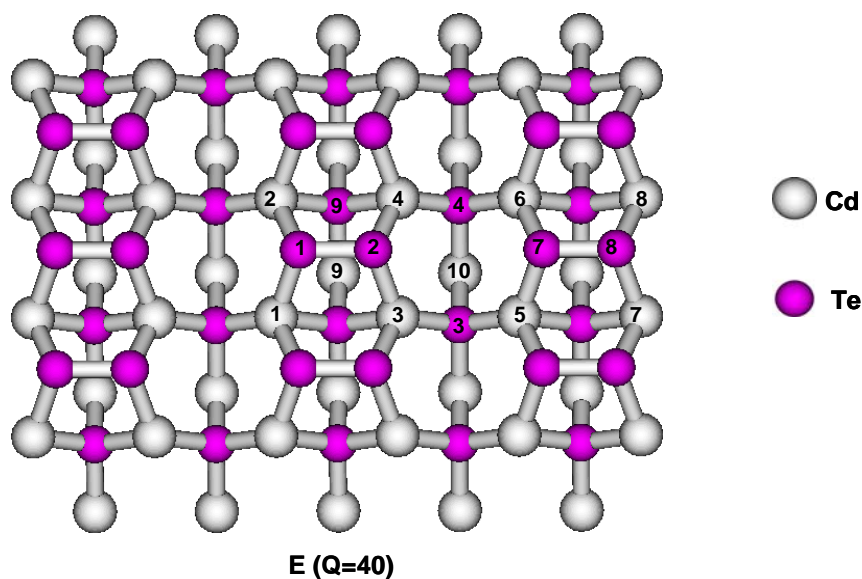


Abbildung 4.3, c: Dreidimensionale Darstellung des Clusters E, der für die Untersuchung des Einflusses der Clusterladung auf die Ergebnisse benutzt wurde.

Um den Einfluss der Randbedingungen auf die Ergebnisse abzuschätzen, sind alle oben dargestellten Clustermodelle sowohl mit als auch ohne Absättigung berechnet worden.

4.3 Oberfläche

In Tabelle 4.1 sind die Strukturparameter zusammengefasst, die für die reine Oberfläche (ohne Adsorbat darauf) erhalten wurden. Die Te-Atome der obersten Schicht bilden Dimere, mit einem Te-Te Bindungsabstand von 2.8 Å. Erwähnenswert ist, dass dieser Wert dem Bindungsabstand beim elementaren Te-Kristall¹¹ (2.86 Å) ziemlich nahe kommt.

Tabelle 4.1: Vergleich der an verschiedenen Clustermodellen erhaltenden Strukturparameter der (2X1)-rekonstruierten Te-terminierten Oberfläche. Z_{Te} stellt die Entfernung der Te-Atome in der obersten Schicht von der Nullebene (die oberste Cd-Schicht) dar. Die Bindungsabstände sind in Å angegeben.

	Gundel et al.	Clustermodelle (ohne TIPs)			
	Ref. 2	A	A'	B	C
Te1Te2	2.79	2.90	2.81	2.81	2.89
Cd1Te1	2.97	3.04	2.97	3.02	3.03
Z_{Te}	1.71	1.70	1.72	1.66	1.73
$\angle Cd1Te1Te2$	107.7	106.1	105.8	106.6	106.5
$\angle Cd3Te2Te1$	107.7	107.4	107.4	106.6	106.5
$\angle Cd2Te1Cd1$	102.0	101.2	100.8	102.0	100.0
$\angle Cd3Te2Cd4$	102.0	101.6	100.5	102.0	100.0

	Gundel et al.	Clustermodelle (mit TIPs)			
	Ref. 2	A*	A'*	B*	C*
Te1Te2	2.79	2.90	2.90	2.88	2.88
Cd1Te1	2.97	3.06	3.01	3.09	3.04
Z_{Te}	1.71	1.85	1.75	1.74	1.74
$\angle Cd1Te1Te2$	107.7	104.5	105.3	106.4	106.6
$\angle Cd3Te2Te1$	107.7	107.9	107.7	106.4	106.6
$\angle Cd2Te1Cd1$	102.0	98.1	100.3	99.6	100.0
$\angle Cd3Te2Cd4$	102.0	95.9	98.7	99.6	100.0

Man sieht, dass die Abstände bei den gesättigten Clustern ein bisschen länger als bei den ungesättigten Clustern sind. Die Differenz liegt bei 0.01-0.15 Å. Die mögliche Erklärung dafür ist, dass der Einsatz der Sättigung zur Zunahme der Ladungsdichte im Cluster führt, was seinerseits die Zunahme der Pauli Abstoßung zur Folge hat.

Tabelle 4.1 zeigt, dass die Te-Te Abstände ein wenig länger sind als diejenigen, die von Gundel et al. erhalten wurden.² Das liegt daran, dass verschiedene Typen von Dichtefunktionalen (LDA beim Gundel und BP86 in der vorliegenden Studie) eingesetzt worden sind. Es ist wohl bekannt, dass LDA die Bindungsabstände unterschätzt.

Es mag auf den ersten Blick erstaunen, dass die Winkel Cd1Te1Te2 und Cd3Te2Te1 bei Cluster A und A' ungleich sind, obwohl sie wegen der Symmetrie im Fall einer unendlichen Oberfläche identisch wären. Das lässt sich auf eine ziemlich einfache Weise erklären. Die Abwesenheit der Pauli Abstoßung zwischen den Atomen der obersten Schicht und den Punktladungen führt zur Entfernung der beiden Dimere voneinander entlang der $[1\bar{1}0]$ -Achse. Die Zunahme der Anzahl der Koordinationssphären verringert diesen Fehler des Clusteransatzes. Da alle Abweichungen kleiner als 0.1 \AA sind, kann man behaupten, dass die vorgestellten Ergebnisse im Einklang mit den Ergebnissen von Gundel et al. stehen.²

4.4 Cd-Adsorption

4.4.1 Adsorptionsstelle 1

Die Adsorptionsstelle 1 stellt die Mitte eines Te-Dimers dar. Tabelle 4.2 zeigt, wie sich die atomare Struktur der Oberfläche bei der Adsorption an dieser Stelle verändert. Z_{ad} ist dabei der Abstand zwischen dem Adsorbat und der zweiten Schicht des Clusters (Nullebene), deren Atome, wie es schon erwähnt wurde, während der Optimierung festgehalten worden sind.

Tabelle 4.2: Strukturparameter und Bindungsenergien, berechnet für die Adsorptionsstelle 1.

	Clustermodelle (ohne TIPs)			
	A	A'	B	C
Te1Cd _{ad}	2.68	2.70	2.69	2.69
Te1Te2	5.32	5.36	5.22	5.35
Cd1Te1	2.88	2.91	2.95	2.93
Z_{ad}	1.38	2.01	1.06	2.08
Z_{Te}	1.69	1.71	1.67	1.75
E_{bind}	-2.46	-2.30	-2.67	-2.22

	Clustermodelle (mit TIPs)			
	A*	A'*	B*	C*
Te1Cd _{ad}	2.74	2.72	2.69	2.68
Te1Te2	5.43	5.35	5.33	5.29
Cd1Te1	2.95	2.92	3.02	2.94
Z_{ad}	1.89	2.16	2.16	2.26
Z_{Te}	1.86	1.74	1.75	1.79
E_{bind}	-2.44	-2.18	-2.08	-1.84

In allen Fällen hat die Adsorption den Bruch der Te-Te Bindung und die Entstehung von zwei polaren Cd-Te Bindungen zur Folge (Abbildung 4.4). Dabei haben die Verzerrungen einen lokalen Charakter, in dem Sinne, dass Te-Te Bindungen, die zur nahen Umgebung der Adsorptionsstelle gehören, fast ungestört bleiben. Die Verlängerungen der Bindungsabstände liegen bei etwa 0.01 \AA , was praktisch nicht signifikant ist. Andererseits hängt die Lage des Adsorbats bezüglich der Oberfläche (der obersten Schicht) sehr stark von dem Modell ab. Diese Abhängigkeit lässt sich am Beispiel der Modelle A und A* zeigen. Im Fall des Clusters A befindet sich das Adsorbatatom unterhalb der obersten Te-Schicht. Im Modell A*, wo das Cd-Atom unter der Adsorptionsstelle (Cd9 beim Cluster A') mit Hilfe von einem Pseudopotential beschrieben ist, liegt das Adsorbat stattdessen oberhalb der Clusteroberfläche, wie es bei den Modellen C (C*), A' (A'*) und E ist (Abbildung 4.4, a, b). Das lässt darauf schließen, dass die Absättigung auf die Adsorbatatome ähnlich wirkt wie die Clusteratome (in diesem konkreten Fall Cd9, Abbildung 4.3, a, b), und eine Abstoßung des Adsorbats von der Oberfläche bewirkt. Eine Erklärung dafür ist die vergrößerte Pauli Abstoßung.

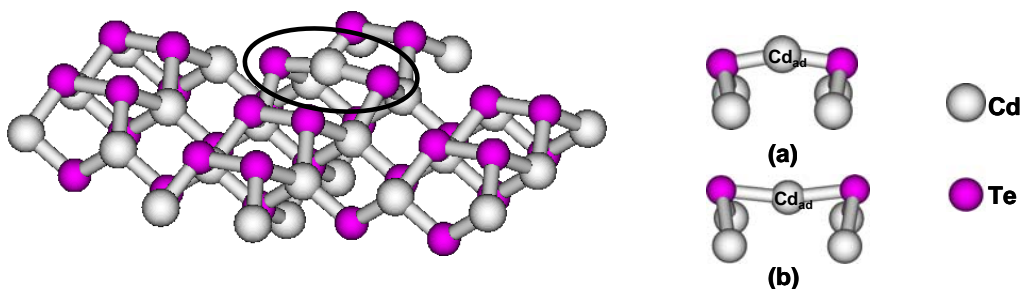


Abbildung 4.4: Geometrische Verzerrungen der atomaren Struktur der Oberfläche als Folge der Adsorption des Cd Atoms an die Adsorptionsstelle 1. Das Adsorbat und die benachbarten Te-Atome sind markiert. Die Lagen des Adsorbats bezüglich der obersten Schicht in den folgenden Clustern: a) A*, B*, A', A, E, b) A, B.

Überdies verbessert der Einsatz des realen Atoms die Ladungsverteilung in der Umgebung der Adsorptionsstelle. Diese Tatsachen machen das Hinzufügen des Atoms (Cd9) zu dem Cluster für die adäquate Beschreibung der Adsorptionsstelle notwendig. Die vorgestellten Berechnungen lassen eindeutig darauf schließen, dass das Vorhandensein der sogenannten „Schutzschicht“ (mit TIPs beschriebenen Atome am Rand des Quantenclusters) die Ergebnisse nennenswert verbessert (im Sinne der Übereinstimmung mit den uns zur Verfügung stehenden Literaturdaten¹).

4.4.2 Adsorptionsstelle 2

Wie in Abbildung 4.2 dargestellt ist, befindet sich die Adsorptionsstelle 2 in der Mitte zwischen benachbarten Te-Dimeren einer Dimmerreihe. Die Adsorption an dieser Stelle führt in allen Fällen zu den starken geometrischen Verzerrungen der Oberfläche. Aus den Rechnungen resultieren zwei Strukturtypen. Bei Cluster C und C* ergibt sich eine symmetrische Struktur, bei welcher beide Te-Te Bindungen der Adsorptionsstelle gebrochen sind. Die Te-Atome bewegen sich voneinander weg, bis der Abstand zwischen ihnen 3.89 \AA erreicht hat. Dabei liegt das Adsorbat auf der Oberfläche über der Mitte der Te1Te2Te5Te6-Ebene. In allen anderen Fällen kamen unsymmetrische Strukturen heraus (Abbildung 4.5, b, c, d), bei denen nur eine Te-Te Bindung (Te1-Te2) gebrochen ist. Die zweite Bindung (Te5-Te6), die bei allen vorgestellten Modellen bis auf den Cluster C (und C*) in der Nähe des Clusterrandes liegt, bleibt bestehen. Tabelle 4.3 zeigt außerdem, dass das Adsorbat an dieser Stelle verglichen zur Stelle 1 nicht so stark gebunden ist. Beim Cluster C* stellte sich heraus, dass die Bindungsenergie sogar positiv ist. Das Cd-Atom liegt dabei in einem lokalen energetischen Minimum mit $Z_{\text{ad}} = 2.19 \text{ \AA}$. Die weitere Entfernung des Adsorbats von der Oberfläche (mit anderen Worten entlang der z- oder [001]-Achse) führt zum Maximum bei $Z_{\text{ad}} = 2.38 \text{ \AA}$. Diese Adsorptionsstelle ist ein Übergangszustand, der sich zwischen den zwei Potentialminima (Stelle 1 an den Te1Te2 und Te5Te6 Dimern) befindet. Es wäre logisch, davon auszugehen, dass eine solche Struktur symmetrisch sein sollte, was, wie es aus Tabelle 4.3 zu ersehen ist, bei allen Strukturen außer bei C (C*) nicht der Fall ist. Die Verzerrung kann auf ziemlich niedrige Symmetrie dieser Strukturen bezüglich der Adsorptionsstelle zurückgeführt werden. Starke Randeffekte machen diese zwei Bindungen nicht äquivalent, was das System aus dem instabilen Gleichgewichtszustand herausbewegt. Daraus folgt, dass die ganze Adsorptionsstelle, die, wie es gezeigt wurde, aus zwei Dimeren besteht, möglichst weit von dem Rand des Clustermodells entfernt sein sollte, damit ihre Beschreibung adäquat wäre.

Tabelle 4.3: Strukturparameter und Bindungsenergien, berechnet für die Adsorptionsstelle 2.

	Clustermodelle (mit TIPs)			
	A*	A'*	B*	C*
Te1Te2	4.33	4.66	4.65	3.89
Te5Te6	5.03	2.89	2.85	3.89
Te5Cd2	2.93	3.27	3.45	2.93
Te6Cd4	2.91	3.73	3.45	2.93
Te1Cd2	2.87	2.75	2.82	2.93
Te2Cd4	2.95	2.77	2.82	2.93
Z_{ad}	2.02	2.31	2.22	2.19
Z_{Te1}	1.93	1.76	1.83	1.89
Z_{Te2}	1.92	1.76	1.83	1.89
Z_{Te5}	1.57	1.75	2.09	1.89
Z_{Te6}	1.83	1.74	2.09	1.89
E_{bind}	-0.84	-0.09	-1.04	0.16

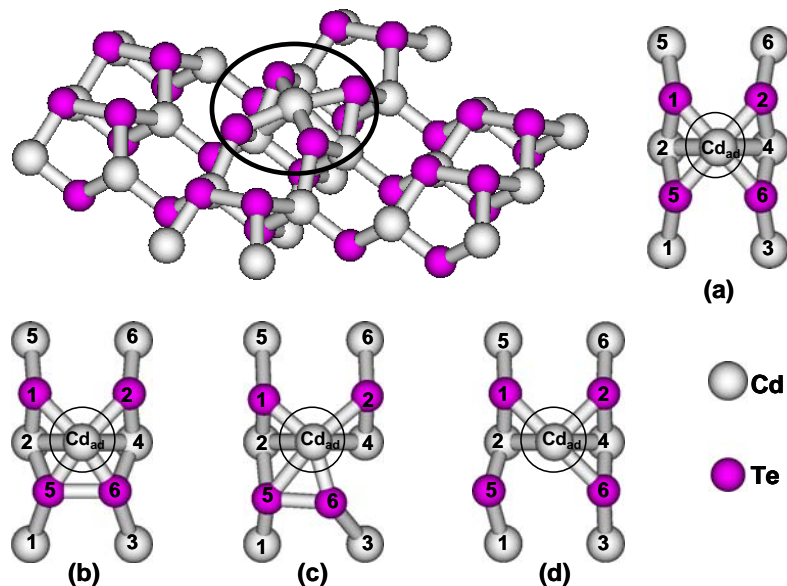


Abbildung 4.5: Adsorption des Cd-Atoms an Stelle 2. a) Symmetrische Strukturen: Cluster C und C*. Unsymmetrische Strukturen: b) B, B*, c) A', A'*, d) A*.

4.4.3 Adsorptionsstelle 3.

Diese Stelle liegt auch zwischen zwei Te-Te Bindungen, welche aber zu den verschiedenen Dimerreihen gehören (Abbildung 4.2). Mit anderen Worten befindet sich das Adsorbat genau zwischen den Atomen Te2 und Te7 (Abbildung 4.3). Die geometrischen Parameter der optimierten Struktur sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Wie bei Stelle 2 wurden auch hier zwei verschiedene Strukturtypen erhalten.

Tabelle 4.4: Strukturparameter und Bindungsenergien, berechnet für die beiden Strukturtypen der Adsorptionsstelle 3.

Struktur I	Clustermodelle		
	A*	C*	D*
Te1Te2	3.15	3.12	3.04
Te7Te8	3.15	3.10	3.04
Te2Cd _{ad}	3.10	3.12	3.10
Te7Cd _{ad}	3.10	3.10	3.10
Te2Te7	5.95	6.00	6.00
Z _{Te1}	1.75	1.72	1.75
Z _{Te2}	1.77	1.75	1.76
Z _{Te7}	1.77	1.75	1.76
Z _{Te8}	1.75	1.75	1.75
Z _{ad}	2.49	2.54	2.54
E _{bind}	-0.68	-0.72	-0.65

Struktur II	Clustermodelle		
	A*	B*	D*
Te1Te2	5.92	5.04	5.13
Te7Te8	5.90	4.47	5.14
Te2Cd _{ad}	2.64	2.67	2.67
Te7Cd _{ad}	2.66	2.68	2.67
Te2Te7	5.24	5.27	5.23
Z _{Te1}	0.96	1.73	1.56
Z _{Te2}	1.88	1.82	1.82
Z _{Te7}	1.88	1.82	1.82
Z _{Te8}	0.98	1.53	1.55
Z _{ad}	1.34	0.55	2.30
E _{bind}	-2.00	-1.07	-0.22

Die in Abbildung 4.6, a dargestellte Struktur I ist nur durch kleine Verschiebungen der Atome Te2 und Te7 charakterisiert, während die anderen Atome der obersten Schicht des Clusters an ihrer Stellen bleiben. Struktur II ist in Abbildung 4.6, b angezeigt. In diesem Fall werden die Bindungen Te1-Te2 und Te7-Te8 gebrochen und die Atome Te1 und Te8 vom Zentrum der Adsorptionsstelle (Lage des Adsorbats) weg geschoben. Te2 und Te7 bewegen sich im Gegenteil aufeinander zu und bilden zwei polare Bindungen mit dem Adsorbat. Von diesen drei Atomen wird eine Struktur aufgebaut, die der Stelle 1 sehr ähnlich ist. Die Ergebnisse erwecken den Eindruck, dass die adäquate Beschreibung der beiden Strukturen stark umgebungsabhängig ist. Um den Einfluss der Randeffekte zu verringern, wurde der Cluster D konstruiert (Abbildung 4.3, b). Bei diesem Clustermodell befindet sich die Adsorptionsstelle in der Mitte des Clusters. Außerdem wurden neun Cd-Atome aus der vierten Schicht dem Quantencluster hinzugefügt. Das Modell liefert

allerdings Ergebnisse, die im Widerspruch mit den Anderen stehen. Gemäß diesen Ergebnissen ist die Struktur I energetisch günstiger. Das kann aber auf den Einfluss der Randbedingungen zurückgeführt werden. Alle vorliegende Modelle (A, A', B, C) besitzen den Nachteil, dass sich entweder ein (in Clustern B, C) oder zwei (in A, A') Te-Atome (Te1 und Te8) an der Grenze des Clusters befinden. Wie stark der Einfluss ist, kann man am Beispiel des Clusters A'* demonstrieren. Bei diesem Cluster entfernen sich Te1 und Te8 so weit von dem Kern der Struktur weg, dass sie fast auf die dritte Schicht im Bereich außerhalb des Quantenclusters fallen, was auf das Fehlen der Pauli Abstoßung zurückgeführt werden kann.

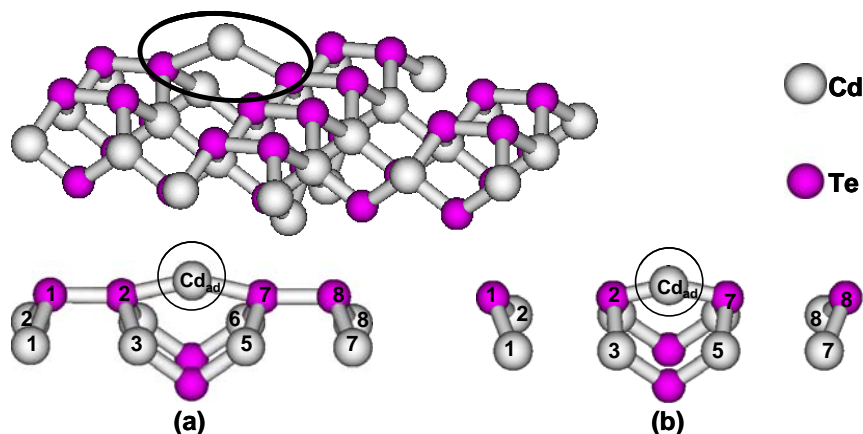


Abbildung 4.6: Adsorption des Cd-Atoms an die Stelle 3 und dreidimensionale Darstellungen von zwei möglichen Strukturen, die infolge der Adsorption entstehen: a) Struktur I, b) Struktur II.

Zusätzlich ist die Abhängigkeit der Ergebnisse von der Ladung des Quantenclusters untersucht worden. Dazu wurde der Cluster E aufgebaut, dessen Ladung +40 beträgt, obwohl das Gesamtsystem (Quantencluster-Punktladungen) elektrisch neutral ist. Außerdem wurden am Rand des Clusters nur Kationen (reelle Cd-Atome) untergebracht. Für die Adsorptionsstellen 1 und 3 liefert der Cluster E Ergebnisse, die den bereits diskutierten Ergebnissen von anderen Clustern ähnlich sind. Diese Tatsache deutet darauf hin, dass unser Modell ladungsunempfindlich ist, weswegen dieser Parameter des Quantenclusters außer Betracht gelassen werden kann.

Aus den Ergebnissen der an den Hauptadsorptionsstellen durchgeführten Berechnungen können Schlussfolgerungen bezüglich der Genauigkeit des entworfenen Modells gezogen werden. Die Endlichkeit eines Clusters, der starke Einfluss der Clusterränder auf Mittelbereiche, das Vorhandensein eines instabilen Übergangszustandes

und die daraus fließende starke Forderung auf die Symmetrie der Adsorptionsstelle 2 lassen von der gesamten, clusterübergreifenden Genauigkeit des Modells nicht reden. Statt dessen hängt sie von der Form und Größe der Quantencluster und Qualität der nahen Umgebung der Adsorptionsstelle ab. Deutlich zu sehen ist das am Beispiel der Te-Te Bindungen, deren Längen nicht nur vom Clustermodell abhängig sind, sondern auch von ihrer Lage auf der Oberfläche des Clusters. Als besonders stark kann diese Abhängigkeit allerdings nicht bezeichnet werden, da es sich zum Beispiel im Fall des Clusters C (C*) nur um eine Streuung von etwa 5 % handelt (am Clusterrande sind die Bindungen um ungefähr 0.02 \AA länger als die im Mittelbereich liegende Te1-Te2 Bindung). Bei dem kleinsten Cluster A, wo sich alle Te-Dimere im Randbereich befinden, variieren die Bindungslängen nur um 3 % ($\sim 0.01 \text{ \AA}$).

Die Abstände zwischen den Te-Dimeren aus den benachbarten Dimerreihen schwanken ein bisschen stärker entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Bei dem Cluster D, wo diese Schwankungen am deutlichsten zu sehen sind, weil er über einen relativ großen Mittelbereich verfügt, beträgt die Differenz zwischen den Abständen der Mittel- und Randbereiche etwa 0.07 \AA , was allerdings nur 1 % des Abstandes zwischen dem Te2 und Te7 ist (6.4 \AA).

Es kann auch hinzugefügt werden, dass der Unterschied zwischen den mit Hilfe der Clustermodelle berechneten geometrischen Parametern und den Ergebnissen von Gundel,² die im Rahmen DFT-LDA unter Verwendung der periodischen Randbedingungen erhalten worden sind, im Bereich von 4 % liegt, was 0.12 \AA entspricht (im Fall der kleinsten Cluster A und A*). Diese Differenz scheint aber, wie es oben bereits besprochen wurde, nicht durch die Nachteile oder Schwachstellen der Clusternäherung bedingt zu sein, sondern stellt eine Folge der Anwendung von LDA dar, die eine Unterschätzung der Bindungsabstände verursacht.

Auf diesen Resultaten basierend kann man behaupten, dass die räumliche Struktur der (2X1)-rekonstruierten Te-terminierten Oberfläche im Rahmen der Clusternäherung mit genügender Genauigkeit wiedergegeben werden kann.

Was die Berechnungen der Bindungsenergie des Adsorbats (Cd) angeht, dann ist ihre Abhängigkeit vom Quantencluster noch stärker ausgeprägt, als die der Strukturparameter. Die Differenz zwischen den Werten beträgt im Fall der Stelle 1 $\sim 0.6 \text{ eV}$

(zwischen den Clustern A* und C*) und der Stelle 2 etwa 1.2 eV (B* und C*). Am wenigsten streuen die Werte bei der Stelle 3 (Struktur I), wo die maximale Differenz 0.07 eV beträgt (zwischen C* und D*).

Die Tatsache, dass sich bei den Clustern A und A' (und ihren abgesättigten Analogon) alle Te-Dimere und das Adsorbat selbst in kritischen Randbereichen der beiden Strukturen befinden, macht die Ergebnisse von den Berechnungen der Adsorption an den Stellen 1 und 2 sehr fraglich. Ebenso fraglich ist der Einsatz des Clusters B für die Berechnungen der Stellen 1 und 3, da die Wechselwirkung des Adsorbats mit den Cd-Atomen der vierten Schicht, die eine wichtige Rolle zu spielen scheint, bei diesem Cluster nicht korrekt wiedergegeben werden kann, wie es bereits im Abschnitt 4.4.1 besprochen wurde.

Daraus folgt, dass es kaum möglich ist, die Bindungsenergien eines Adsorbats an zwei verschiedenen Stellen eines Clusters mit der gleichen Genauigkeit zu berechnen, da sich die Qualitäten der nahen Umgebungen unterscheiden, was sehr deutlich am Beispiel der in den vorherigen Abschnitten vorgestellten Strukturen zu sehen ist.

Kurz zusammengefasst beträgt die Bindungsenergie des Cd-Adsorbats an der Adsorptionsstelle 1 im Rahmen unseres Modells -2.0 ± 0.2 eV. Berücksichtigt werden dabei nur die Resultate von den Clustern B*, C und C*, bei denen die Adsorptionsstelle dem Einfluss der Randbereiche am geringsten ausgesetzt ist. Was die Stelle 3 betrifft, kann man basierend auf den Ergebnissen von Clustern A'*, C* und D* behaupten, dass die Bindungsenergie -0.69 ± 0.04 eV beträgt, unter dem Vorbehalt, dass man sich bei der Betrachtung der Adsorption an dieser Stelle nur auf die Struktur I beschränkt. Eine adäquate Beschreibung sowohl der Struktur II (Stelle 3) als auch der Adsorptionsstelle 2 ist nur bei dem Einsatz eines ausreichend großen, hochsymmetrischen Clustermodells möglich. Die Berechnungen dieser Adsorptionsstellen werden in den folgenden zwei Abschnitten dieses Kapitels ausführlicher besprochen.

4.4.4 Gesamtpotentialenergiefläche des Cd-Adsorbats.

Die oben vorgestellten Modelle haben uns Folgendes ermöglicht: **1.** Die Frage zu beantworten, ob sich die (001) Te-terminierte (2X1)-rekonstruierte CdTe Oberfläche mit der Clusternäherung überhaupt beschreiben lässt und **2.** Ein Verständnis aufzubauen,

welche Faktoren die Bewegung eines Adsorbats auf der Oberfläche beeinflussen und aus diesem Grund berücksichtigt werden sollten. Beim Aufbau des Quantenclusters sind folgende Regeln zu beachten:

- 1) Wegen der Pauli Abstoßung, die in manchen Fällen einen starken Einfluss auf die Struktur ausübt, müssen alle Adsorptionsstellen mindestens auf den Abstand einer Koordinationssphäre von den Grenzen des Quantenclusters entfernt sein.
- 2) Aus demselben Grund ist es wünschenswert, Clustermodelle zu verwenden, deren vierte Schicht (Cd) aus realen Atomen besteht. Die wichtige Rolle dieser Atome wurde am Beispiel der Stelle 1 (Cluster A, A') demonstriert.

In Abbildung 4.7 sind die Stellen gezeigt, die es ermöglichen, eine vollständige Vorstellung von der Potentialenergiefläche eines Adsorbats zu bekommen.

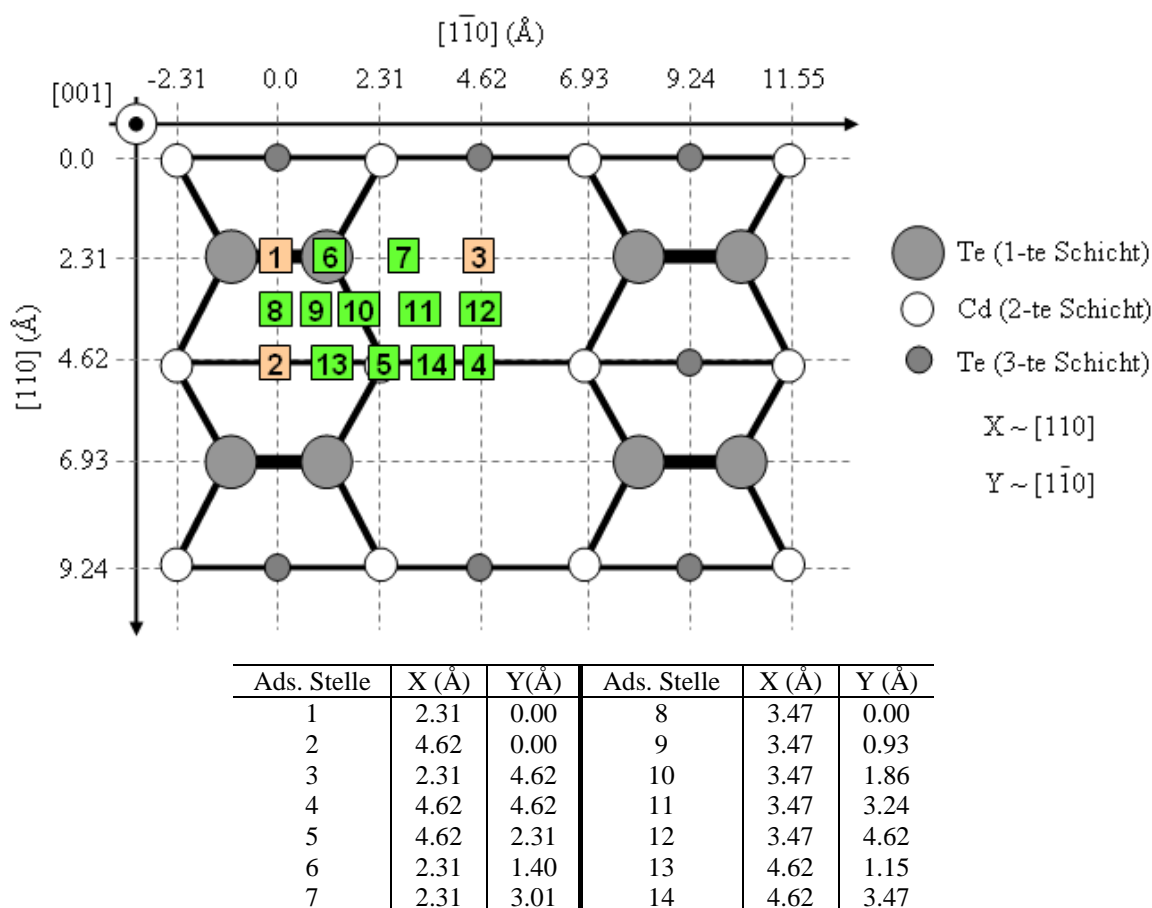


Abbildung 4.7: Fragment der (2X1)-rekonstruierten Oberfläche und die Lagen der Haupt- (rosa) und der für den Aufbau der Gesamtpotentialfläche benötigten zusätzlichen Adsorptionsstellen (grün).

Alle diese Stellen befinden sich innerhalb eines Fragmentes der Oberfläche, das von den Atomen Cd1, Te1, Cd10, Te3 (Abbildung 4.3, b) begrenzt ist. Es ist aber klar, dass

keiner der bisher diskutierten angegebenen Cluster den zwei Regeln genügt, um Adsorptionsstellen zusammen berechnen zu können. Infolgedessen wurde der Cluster N, welcher in Abbildung 4.8 dargestellt ist, aufgebaut.

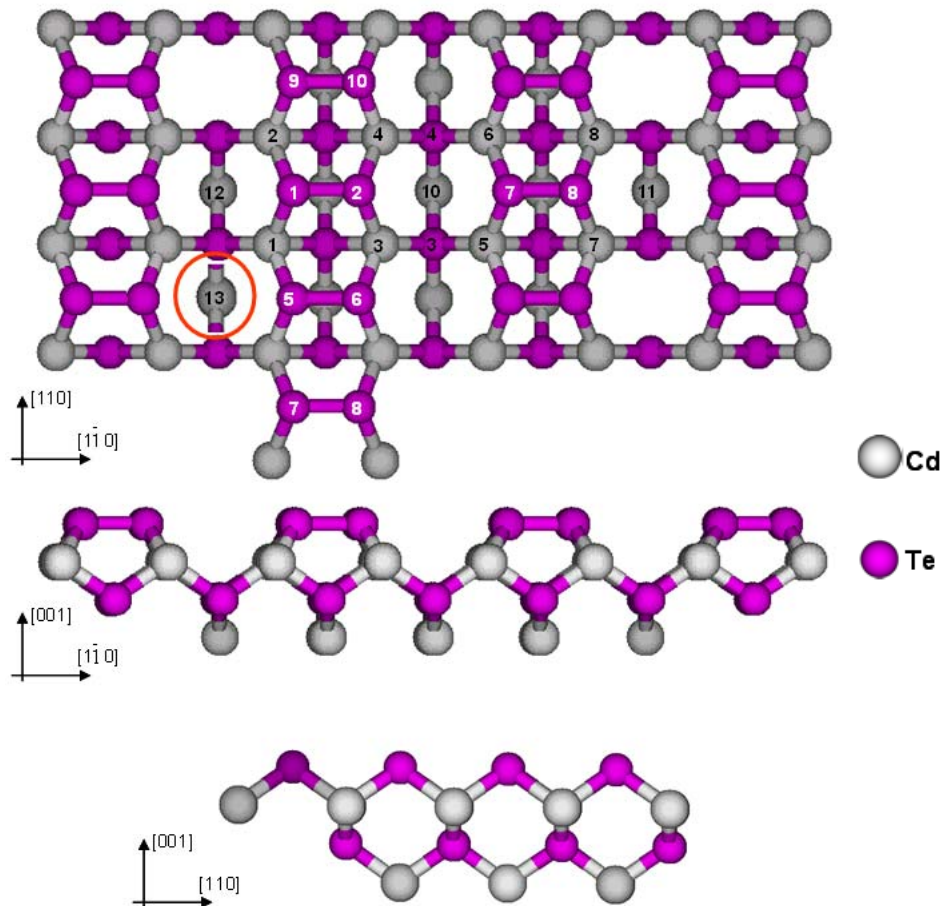


Abbildung 4.8: Dreidimensionale Darstellung der in verschiedenen Projektionen angezeigten Cluster N und N1 (mit dem hinzugefügten Atom Cd13). Die Te- und Cd-Atome der Cluster sind unabhängig voneinander durchnummeriert.

Als Grundlage für den Aufbau dieses Clusters diente der Cluster D (Abbildung 4.3, b), der zur Untersuchung der Stelle 3 verwendet worden ist. Die Veränderungen bestanden im Hinzufügen eines Te-Dimers und zwei Cd-Atome mit dem Zweck, die Stelle 2 von dem Rand des Clusters möglichst weit zu entfernen. Außerdem verzichteten wir auf die Verwendung der Absättigung und fügten stattdessen die Atome Cd11 und Cd12 dem Quantencluster hinzu, die für die Beschreibung der Stelle 3 notwendig sind. Die Ladung des Clusters vergrößerte sich dabei von +2 auf +8. Besorgniserregend ist das allerdings

nicht, da wir am Beispiel des Clusters E gezeigt haben, dass die Clusterladung keinen nennenswerten Einfluss auf die Ergebnisse ausübt.

Bei der Anwendung dieses Clusters ist ein Problem aufgetreten, das mit dem Symmetriebruch bei der Beschreibung der Stelle 2 verbunden ist. Die Geometrieoptimierung hat einen Bruch der Te1-Te2 Bindung zur Folge, während die andere, Te5-Te6 Bindung, bestehen bleibt. Das deutet darauf hin, dass die Empfindlichkeit des Modells, selbst bei der geringsten Asymmetrie der Atomarenstruktur, die schon am Beispiel der Cluster A, A', B und C (und ihren abgesättigten Analogen) gezeigt worden ist, unterschätzt wurde, was uns dazu veranlasst hat, die Symmetrie in der Umgebung der Stelle 2 bis in die vierte Schicht richtig zu beschreiben. Der auf solche Weise gebaute Cluster wurde N1 genannt. Die Ergebnisse der vorgenommenen Testrechnungen zeigen, dass

- (i) das Hinzufügen des Atoms Cd13 den Symmetriebruch bei der Geometrieoptimierung der Stelle 2 verhindern lässt. Dabei stehen die Geometrieparametern der entstehenden Struktur im Einklang mit denjenigen, die bei der Optimierung des Clusters C herauskamen.
- (ii) die berechneten Bindungsenergien des Cd-Atoms an beliebig ausgewählten Stellen 1, 8, 4, 5 der Cluster N und N1 (Tabelle 4.5) stimmen miteinander ziemlich gut überein. Große Differenz im Fall der Adsorption an Stelle 2 wird vom Symmetriebruch bei dem Cluster N verursacht.

Tabelle 4.5: Vergleich der Bindungsenergien des Cd-Adsorbats an den Adsorptionsstellen der Cluster N und N1.

Ads. Stelle	Bindungsenergie (eV)	
	N	N1
1	-2.10	-2.07
2	-0.26	-0.06
8	-1.54	-1.50
4	-0.37	-0.37
5	-0.17	-0.16

Auf der Abbildung 4.9 ist die ganze Potentialenergiefläche für die Migration eines Cd-Adsorbats dargestellt. Die relativen Energien in Bezug auf die Stelle 1 und die Bindungsenergien des Adsorbats sind in der Tabelle 4.6 zusammengefasst.

Tabelle 4.6: Relative- und Bindungsenergien bzw. die Entfernung des Cd-Adsorbats von der Nullebene (Z_{ad}). Bei den Stellen 2 und 3 sind die Parameter für beide vorkommenden Strukturen eingegeben.

Ads. Stelle	Relative Energie (eV)	Bindungsenergie (eV)	Z_{ad} (Å)
1	0.0	-2.1	2.17
2 (N1)	2.04	-0.06	2.28
3	1.40 (I)	-0.71(I)	2.49
	1.46 (II)	-0.64(II)	2.28
4	1.73	-0.37	2.78
5	1.93	-0.17	3.60
6	2.03	-0.07	5.42
7	1.79	-0.31	4.18
8	0.56	-1.54	2.24
9	2.09	-0.01	5.05
10	2.01	-0.10	5.02
11	1.76	-0.34	3.63
12	1.59	-0.51	2.63
13	2.05	-0.05	4.67
14	1.75	-0.35	3.15

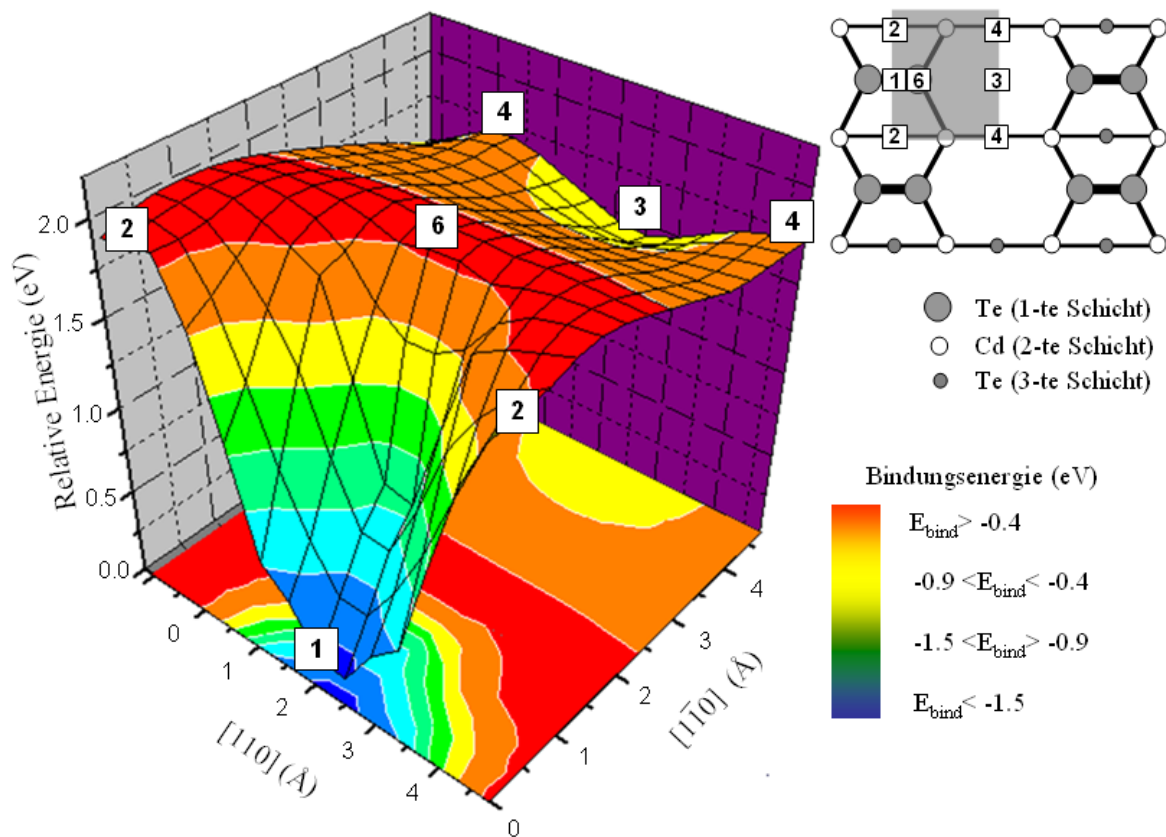


Abbildung 4.9: Fragment von der Fläche der relativen Energie (Potentialenergie) eines Cd-Adsorbats auf (2X1) Te-terminierter CdTe Oberfläche (in Bezug auf die Adsorbtsstelle 1). Die Lagen der wichtigsten Adsorbtsstellen sind angezeigt.

Aus Abbildung 4.9 ist es zu ersehen, dass es zwei verschiedene Minima auf der Potentialenergiefläche gibt. Das erste (globale) Minimum entspricht der Stelle 1, an welcher der Adsorbat durch zwei polare Cd-Te Bindungen mit der Oberfläche verbunden ist. Das zweite (lokale) Minimum entspricht der Stelle 3, wo, wie es schon am Beispiel des Clusters D gezeigt worden ist, verschiedene Bindungssituationen möglich sind. Im Fall der sogenannten Struktur I bildet das Adsorbat zwei relativ schwachen Bindungen (mit Bindungslängen von etwa 3.08 Å) mit den Te-Atomen aus benachbarten Dimerreihen. Die Verzerrungen seiner Umgebung sind dabei vernachlässigbar gering. Die Bindungsenergie des Cd-Atoms beträgt -0.71 eV, was mit dem von Cluster D gelieferten Ergebnis ziemlich gut übereinstimmt. Im anderen Fall hat die Adsorption an dieser Stelle den Bruch der beiden Te-Te Bindungen und die Bildung von zwei starken Cd-Te Bindungen zur Folge. Die äußeren Te-Atome der Adsorptionsstelle (Te1 und Te8) bewegen sich voneinander weg, bis ein Abstand von 16.18 Å (anstatt 12.1 Å bei unverzerrter Oberfläche) zwischen ihnen erreicht ist. Die Verzerrungen der Atomstruktur beschränken sich nur auf diese vier Te-Atome. Die übrigen Te-Te Bindungsabstände außerhalb der Adsorptionsstelle bleiben dabei unverändert.

Die beiden Potentialminima 1 und 3 sind durch eine der Stelle 6 entsprechende Potentialbarriere voneinander getrennt. An dieser Stelle entfernt sich das Adsorbat von der Oberfläche auf 3.52 Å. Die berechnete Bindungsenergie beträgt -0.07 eV, weshalb das Adsorbatatom als sehr schwach gebunden bezeichnet werden kann. Zusammenfassend ergibt sich, dass das Cd-Atom bei dem Übergang von Stelle 1 zur Stelle 3 entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung zuerst eine Potentialbarriere bei etwa 2.3 eV überwindet und danach bei dem Fall ins zweite Minimum 0.7 eV zurückgewinnt.

Entlang der $[110]$ -Richtung sind die der Stelle 1 entsprechende Potentialtöpfe durch eine Barriere von 2.04 eV voneinander getrennt. Diese Barriere stellt, wie bereits oben angesprochen, einen Übergangszustand dar, der sich durch einen symmetrischen Bruch der beiden Te-Te Bindungen charakterisieren lässt und der Stelle 2 entspricht. Der Vollständigkeit halber muss erwähnt werden, dass die Translation des Adsorbats von Stelle 1 (dem Te1Te2-Dimer) zur Stelle 2 schon auf der Hälfte des Weges zwischen den beiden Adsorptionsstellen den Bruch der Te1-Te2 Bindung nach sich zieht. Dabei entfernt sich das Cd-Atom von 2.17 Å auf 2.24 Å von der Nullebene.

Ausgehend von Stelle 1 ist die Bewegung des Adsorbats in $[110]$ - und in $[1\bar{1}0]$ -Richtungen symmetrieäquivalent. Ausgehend von Stelle 3 muss das Adsorbat bei der Bewegung in $[1\bar{1}0]$ -Richtung eine Potentialbarriere von ungefähr 0.63 eV überwinden. Dabei erreicht das Cd-Atom die Stelle 6, an der es fast ungebunden ist. Die Bewegung in $[110]$ -Richtung führt zu einer Potentialbarriere von 0.34 eV, die der Stelle 4 entspricht, und zieht den Bruch der schwachen Cd-Te Bindungen (zwischen dem Adsorbat und den beiden Te-Atomen aus den benachbarten Dimerreihen) und die Entfernung des Adsorbats von 2.49 Å auf 2.78 Å von der Nullebene nach sich. Dabei lief das Adsorbat durch die Stelle 4, wo seine Bindungsenergie -0.37 eV beträgt.

Die ziemlich niedrigen Bindungsenergien des Adsorbats an den Stellen 4 und 14 können darauf zurückgeführt werden, dass die nächste Umgebung des Cd_{ad} nur aus gesättigten Atomen der zweiten (Cd) oder dritten (Te) Schicht besteht. Te-Atome aus der ersten Atomebene sind weit von diesen Adsorptionsstellen entfernt und es besteht deswegen keine Möglichkeit, eine starke chemische Bindung mit ihnen zu bilden.

Für den Zweck die Beschreibung des Verhaltens des Adsorbats und seiner möglichen Wanderungsbahnen zu vereinfachen, wird im Folgenden die Bezeichnung $[\dots\text{-X-Y-Z}\dots]$ verwendet. Das ist nichts Weiteres als eine hypothetische Linie auf der Potentialenergiefläche, welche durch die Adsorptionsstellen X, Y und Z läuft.

Gemäß den oben angeführten Ergebnissen stellt die Migrationsfläche des Cd-Adsorbats entlang der Linie $[\dots\text{-1-2-1}\dots]$ eine Reihe von ziemlich tiefen und voneinander isolierten Potentialtöpfen dar (Abbildung 4.10, a). Die Energiedifferenz zwischen den niedrigsten und höchsten Punkten dieser Linie beträgt dabei 2.04 eV. Auf der zwischen den Töpfen liegenden Potentialbarriere kommt das adsorbierte Cd-Atom dem Desorptionsniveau nahe. Man sieht auch ganz deutlich, dass die der Stelle 1 entsprechenden Potentialtöpfe entlang der $[110]$ -Richtung lang gezogen sind und in $[1\bar{1}0]$ -Richtung im Gegenteil ziemlich schmal sind, was auf die bereits erwähnte hohe Energie der Stelle 6 zurückgeführt werden kann.

Der in Abbildung 4.10, a gezeigte Verlauf entlang der Linie $[\dots\text{-3-4-3}\dots]$ sieht zwar ähnlich aus, ist aber ein bisschen flacher, mit der maximalen Energiedifferenz von 0.33 eV (unter der Bedingung, dass die Unterbringung des Cd-Atoms an der Stelle 3 zum Entstehen der Struktur I führt).

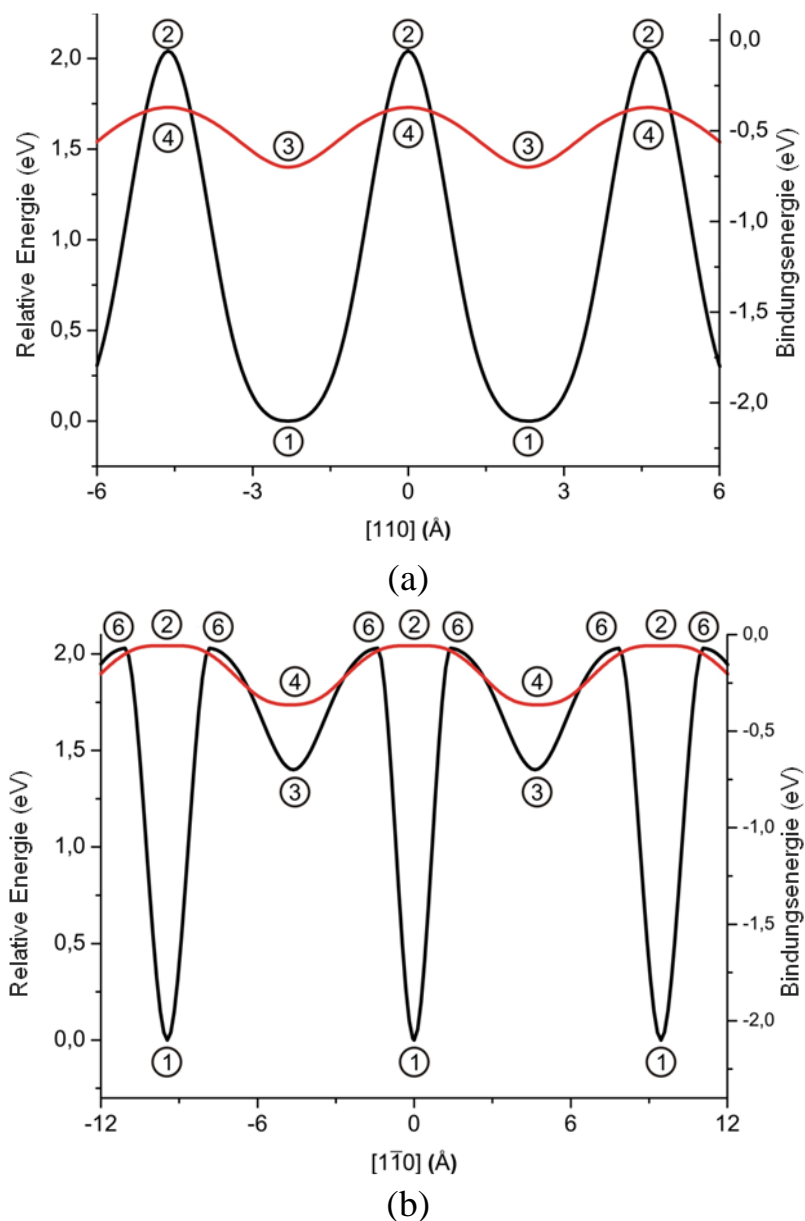


Abbildung 4.10: Energieprofile a) in $[110]$ -Richtung entlang der Linien $[\dots-1-2-1-\dots]$ und $[\dots-3-4-3-\dots]$, b) in $[1\bar{1}0]$ -Richtung entlang der Linien $[\dots-2-4-2-\dots]$ und $[\dots-1-3-1-\dots]$. Die Bindungsenergien sind angezeigt.

Obwohl die Bindungsenergien in jedem Punkt entlang dieser Linie ziemlich gering sind (verglichen zu der, die durch Stellen 1 und 2 läuft), liegen sie energetisch unter dem Desorptionsniveau, was eine niedrige Desorptionswahrscheinlichkeit des Adsorbats zur Folge hat. Daraus folgt, dass die Linie $[\dots-3-4-3-\dots]$ für die Migration des Cd-Atoms auf

der Oberfläche am Günstigsten ist, da die ziemlich hohe Bindungsstärke der beiden Cd_{ad} -Te Bindungen an der Stelle 1 ein nennenswertes Hindernis für die Bewegung entlang der Linie [...-1-2-1-...] darstellt.

In $[1\bar{1}0]$ -Richtung verläuft eine der möglichen Wanderungsbahnen des Cd-Adsorbats (entlang der Linie [...-3-1-3-...]) durch die der Stelle 1 und Stelle 3 entsprechenden Potentialtöpfe (Abbildung 4.10, b), deren Tiefen (etwa 2.1 eV und 0.7 eV) eine ziemlich starke Verbindung mit der Oberfläche ermöglichen. Die der Stelle 6 entsprechende Barriere, die diese beiden Minima voneinander trennt und deren Gipfel nahe dem Desorptionsniveau liegt, erschwert die Bewegung entlang dieser Richtung. Dadurch ist die der Linie [...-4-2-4-...] entlang verlaufende, viel flachere Bahn bevorzugt.

4.5 Te-Adsorption

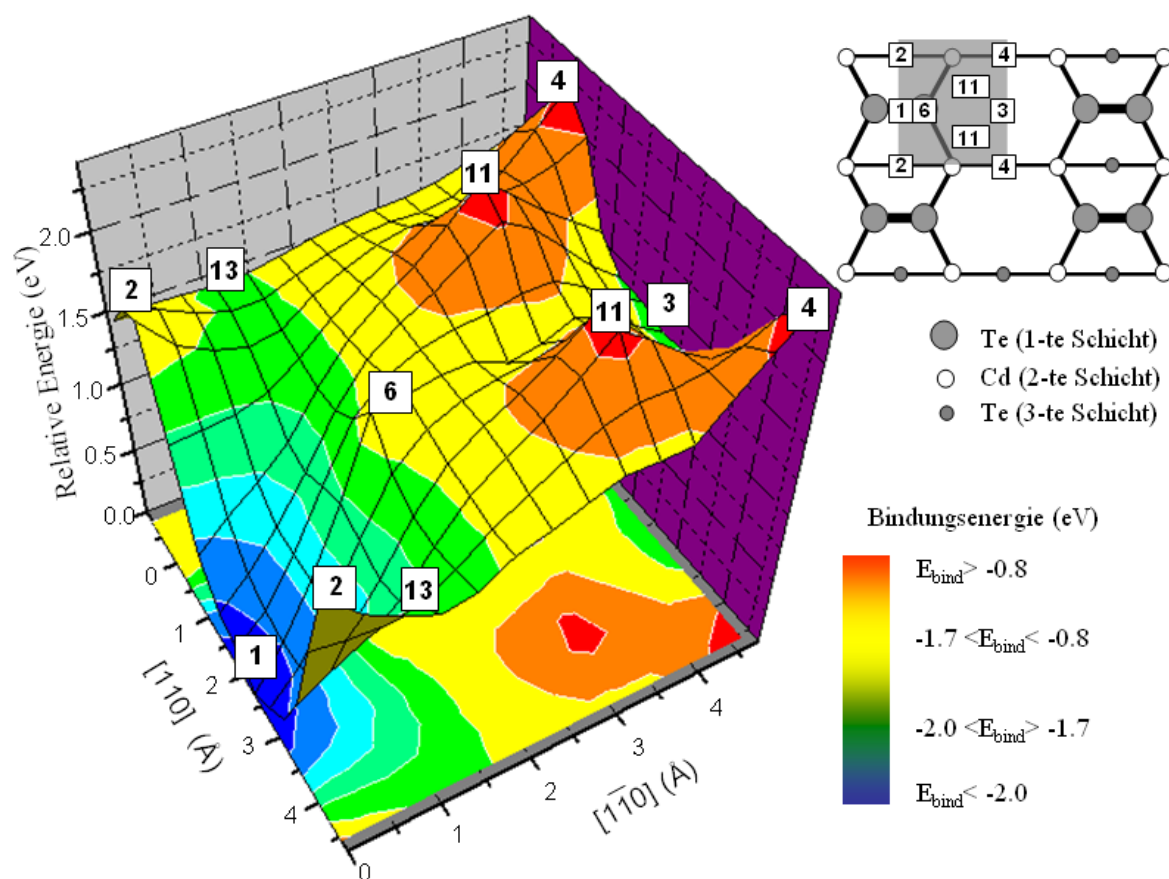
Die Wanderungsmöglichkeiten des auf die Oberfläche adsorbierten Te-Atoms wurden unter der Berücksichtigung folgender Tatsache vorgenommen: Die mit der Abwesenheit der Pauli Abstoßung verbundenen Effekte am Rand des Quantenclusters, die mögliche Überschätzung der Werte der Punktladungen und die Flexibilität des Kristallgitters beeinflussen das Verhalten des Adsorbats unabhängig von seinem Typ. Andererseits ist es offensichtlich, dass solche Parameter des adsorbierten Atoms wie der Bohrsche Radius und die Struktur der äußeren Elektronenschalen den Einfluss nur auf die nahe liegenden Atome ausüben können. Da der Einsatz des Clusters N alle hier erwähnte Probleme verhindert, wie das in den obigen Kapiteln gezeigt worden ist, wurde nur dieser Cluster für die Untersuchung der Te-Migration verwendet (N1 für die Stelle 2).

4.5.1 Gesamtpotentialenergiefläche des Te-Adsorbats.

Die relativen- und Bindungsenergien, bzw. die Entfernungen des Adsorbats von der Nullebene sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst. Abbildung 4.11 zeigt die Potentialfläche des adsorbierten Te-Atoms auf der (2X1)-rekonstruierten Oberfläche.

Tabelle 4.7: Relative- und Bindungsenergien bzw. die Entfernung des Te-Adsorbats von der Nullebene (Z_{ad}). Bei der Stelle 3 sind die Parameter für die beiden Strukturen eingegeben.

Ads. Stelle	Relative Energie (eV)	Bindungsenergie (eV)	Z_{ad} (Å)
1	0.00	-2.80	2.17
2 (N1)	1.98	-0.82	2.56
3	1.40	-1.40	3.17
4	2.35	-0.45	2.21
5	1.62	-1.18	2.86
6	1.69	-1.11	4.40
7	1.50	-1.30	3.73
8	0.32	-2.49	2.91
9	0.83	-1.96	3.07
10	1.64	-1.16	4.12
11	2.39	-0.41	2.71
12	1.42	-0.39	2.63
13	1.30	-1.50	2.53
14	1.64	-1.16	2.72


Abbildung 4.11: Dreidimensionale Darstellung von der Potentialfläche eines Te-Adsorbats auf (2X1) Te-terminierter CdTe Oberfläche (in Bezug auf die Adsorbtiionsstelle 1). Die Lagen der wichtigsten Adsorbtiionsstellen sind angezeigt.

Wie im Fall der Cd-Adsorption gibt es ein globales Minimum, dessen Tiefe bei 2.8 eV liegt. Das Minimum entspricht der Stelle 1, wo die Adsorption das Entstehen der in Abbildung 4.13, a angezeigten Struktur zur Folge hat. Aus diesem Bild ist es zu sehen, dass die Te1- und Te2-Atome sich bei der Adsorption voneinander entfernen, bis der Abstand zwischen ihnen 4.82 \AA erreicht und sie gleichzeitig die Bindungen mit dem angreifenden Te-Atom bilden. Die Bindungslängen betragen dabei etwa 2.8 \AA . Es ist bemerkenswert, dass die Angriffe der Te- und Cd-Atome an diese Stelle zu ähnlichen Verzerrungen auf der Oberfläche führen, die nur den Te1-Te2 Dimer enthaltenden Bereich betreffen. Ein nennenswerter Unterschied besteht darin, dass der Valenzwinkel bei Te_{ad} 119.1° beträgt während er 165.23° bei der Cd-Adsorption ist. Das ist darauf zurückzuführen, dass Te_{ad} kovalente Bindungen ausbildet und dabei sp^2 -hybridisiert ist.

Man sieht auch, dass das Minimum an der Stelle 1 nicht von gleich hohen Potentialbarrieren umgeben ist, was auch einen Unterschied zwischen der Cd- und Te-Adsorptionen darstellt. Bei der Bewegung des Te-Atoms in $[110]$ -Richtung steht ihm die der Stelle 2 entsprechende Potentialbarriere im Wege, deren Höhe 1.98 eV beträgt. Auffallend ist die Ähnlichkeit der entstehenden Struktur mit der auf der Abbildung 4.5, a dargestellten mit dem einzigen Unterschied, dass es sich anstelle eines Cd-Atoms um ein Te-Atom handelt. Die Unterbringung des Te-Adsorbats führt an dieser Stelle zum Bruch der beiden Te-Te Dimerbindungen (Te1-Te2 und Te9-Te10). Dabei entfernen sich Te1 und Te2 auf 4.38 \AA und Te9 und Te10 auf 4.39 \AA (Abbildung 4.13, d). Die entstehende Struktur kann durchaus als symmetrisch bezeichnet werden, da der Unterschied zwischen beiden Bindungslängen in den Bereich der Genauigkeit des Modells fällt (etwa 0.02 \AA). Der Abstand zwischen dem Te_{ad} und der Nullebene beträgt 2.56 \AA , was um 0.28 \AA mehr ist, als bei der Cd-Adsorption. Bemerkenswert ist auch die Tatsache, dass Te_{ad} an Stelle 2 gebunden bleibt, was bei Cd_{ad} nicht der Fall ist.

Beim Verlassen des oben beschriebenen globalen Minimums in $[1\bar{1}0]$ -Richtung stößt das Te-Adsorbat auf eine 1.69 eV hohe Potentialbarriere (Stelle 6), wo es sich um 4.4 \AA von der Nullebene entfernt (Abbildung 4.13, b). Dabei liegt der Abstand vom Te2, über dem sich das Adsorbat an dieser Stelle befindet, bei 2.67 \AA , was deutlich kürzer ist, verglichen mit Cd_{ad} (3.52 \AA). Selbst auf dem Gipfel der Potenzialbarriere ist die

Bindungsenergie des Te-Atoms ziemlich hoch (-1.11 eV) und dementsprechend ist die Desorptionswahrscheinlichkeit geringer als die im Fall des Cd_{ad} .

Diese Barriere trennt das der Stelle 1 entsprechende Minimum von dem weniger tiefen Potentialtopf an Stelle 3. Die entstehende Struktur ist in Abbildung 4.13, c angezeigt. Das Adsorbat bildet hier zwei kovalente Bindungen mit Te2 und Te7, deren Längen 2.83 Å betragen. Außerdem verkürzt sich bei der Geometrieoptimierung der Struktur der Abstand zwischen Te2 und Te7 von 6.38 Å auf 5.02 Å. Es fällt auf, dass die Te1-Te2 und Te7-Te8 Bindungslängen sich dabei nicht gleichmäßig verändern, was aufgrund der Symmetrie der nächsten Umgebung der Adsorptionsstelle nicht sein sollte. Der Te1-Te2 Bindungsabstand beträgt 3.85 Å und Te7-Te8 3.91 Å. Der Unterschied zwischen ihnen liegt bei 0.06 Å, was sich schon am Rande der Modellraumgenauigkeit befindet. Die Bindungsenergie des Te-Atoms an dieser Stelle beträgt -1.4 eV. Das heißt, die Te-Adsorption führt zum Entstehen einer Struktur, die zwar der oben beschriebenen Struktur I sehr ähnlich sieht, aber energetisch deutlich (um 0.69 eV) stabiler ist.

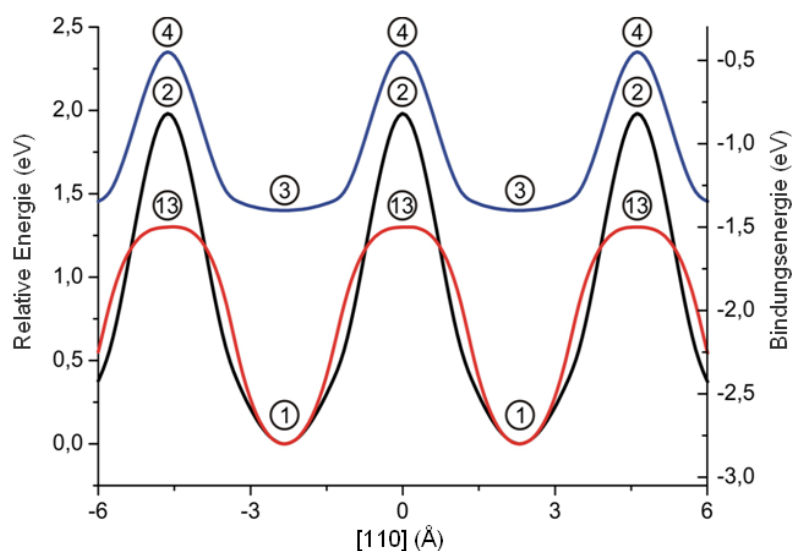


Abbildung 4.12: Profile der relativen Energie in [110]-Richtung entlang der Linien [...-2-1-2-...] (schwarz), [...-4-3-4-...] (blau) und [...-13-1-13-...] (rot). Bindungsenergien sind auch angezeigt.

Die Diagonalrichtung (entlang der Linie [...-1-4-1-...]) erwies sich laut unseren Ergebnissen im Fall der Te-Adsorption für die Migration des Adsorbats als sehr ungünstig. Dem Adsorbat stehen zwei Potentialbarrieren im Wege, eine von denen entspricht der Stelle 4 und die zweite der nahe zu der Linie [...-1-4-1-...] liegenden Stelle 11. Die infolge

der Adsorption an Stelle 4 entstehende Struktur ist durch geringe geometrische Verzerrungen zu charakterisieren. Das adsorbierte Te-Atom befindet sich zwar fast in der Ebene der ersten Atomschicht, ist aber auf etwa 4.13 \AA von dem nächsten Te-Atom entfernt, was auf eine sehr schwache chemische Wechselwirkung zwischen dem Adsorbat und der Oberfläche hindeutet. Die Bindungsenergie von -0.45 eV lässt vermuten, dass Te_{ad} in Wechselwirkung mit positiv geladenen Cd-Atomen aus der zweiten Schicht steht. Es handelt sich ausschließlich um eine rein elektrostatische Wechselwirkung, da diese beiden Atome vollständig von Te-Atomen gesättigt sind.

Bezüglich des geringen Einflusses der Adsorption auf die zur Adsorptionsstelle nahe liegenden Atome sehen die Ergebnisse an der Stelle 11 ähnlich aus. Die einzige, nennenswerte Folge der Unterbringung des Te_{ad} an diese Stelle stellt die Verschiebung des Te1Te2 -Dimers um 0.4 \AA entlang der $[110]$ -Richtung dar. Dabei vergrößern sich der Te2-Cd3 und Te2-Cd4 Bindungsabstände um etwa 0.15 \AA . So ein Verhalten ist auf die ziemlich geringe Entfernung zwischen den Te2- und Te_{ad} -Atomen zurückzuführen, die nur 2.59 \AA beträgt (unter normalen Bedingungen liegt die Te-Te Bindungslänge bei etwa 2.86 \AA). Das sich an der Stelle 11 befindende Te-Adsorbat kann nur als schwach gebunden bezeichnet werden, da seine Bindungsenergie -0.41 eV beträgt.

Die in Abbildung 4.12 gezeigten Profile der relativen Energie des Adsorbats lassen darauf schließen, dass der Verlauf entlang der Linie [...-1-2-1-...] wegen der ziemlich hohen, der Stelle 2 entsprechenden Barriere ungünstig ist. Aber im Gegenteil zu der Cd-Adsorption lässt sich hier das Hindernis umgehen, wenn das Adsorbat sich über die Stelle 13 bewegt. Wie es aus der Abbildung 4.12 zu ersehen ist, muss das Adsorbat in diesem Fall eine Barriere von nur 1.3 eV überwinden (anstatt 1.98 eV wenn die Bewegung durch die Stelle 2 erfolgen würde).

Erwähnenswert ist der Verlauf entlang der Linie [...-3-4-3-...], die eine Reihe der 0.95 eV tiefen Potentialtöpfen darstellt. Der ziemlich niedrige aber unter dem Desorptionsniveau liegende Wert der Bindungsenergie des Adsorbats an der Stelle 3 ermöglicht fast ungestörte Bewegung entlang dieser Linie.

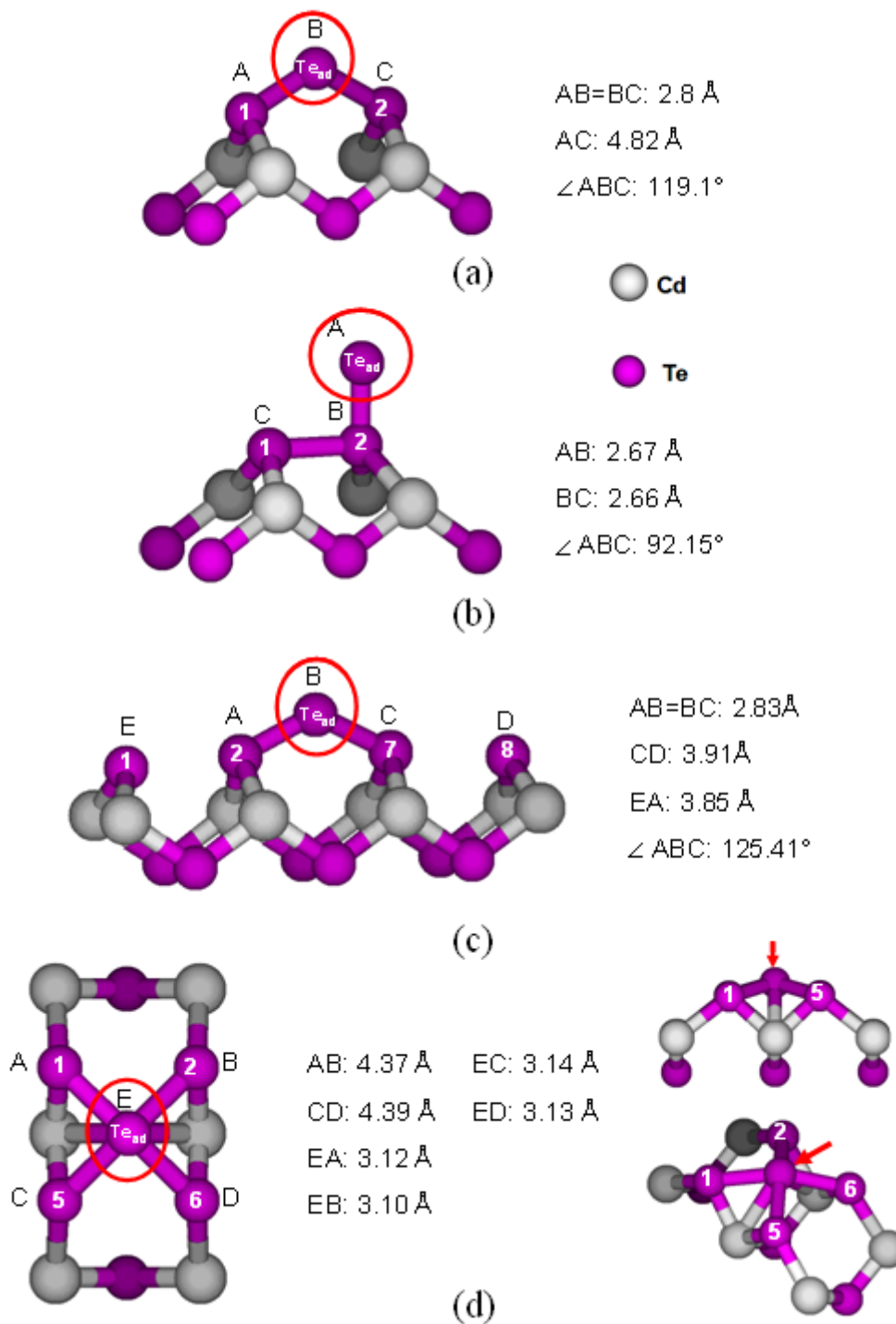


Abbildung 4.13: Die Stellen, an denen die Adsorption eines Te-Atoms nennenswerte Strukturverzerrungen verursacht. Geometrische Parameter der infolge der Adsorption entstehenden Strukturen und die Lagen des Adsorbats sind angezeigt. a) Stelle 1, b) Stelle 6, c) Stelle 3, d) Stelle 2.

4.6 Fazit

Die durchgeführten Berechnungen, deren Ergebnisse in diesem Kapitel vorgestellt wurden, haben Folgendes ergeben:

- Das Embedded Cluster Modell, welches als Grundlage für das in dieser Arbeit entworfene Modell diente, ist für die Untersuchung des CdTe und seiner Oberfläche geeignet.
- Auf der berechneten Potentialenergiefläche des Cd-Adsorbats wurden zwei Minima gefunden, deren Tiefen 2.1 eV und 1.7 eV betragen. Der erste Potentialtopf entspricht der Struktur $\text{=Te-Cd}_{\text{ad}}\text{-Te=}$ (Ads. Stelle 1) und der zweite $\text{Te}_2\text{-Cd}_{\text{ad}}\text{-Te}_2$ (Ads. Stelle 3).
- Auf der Potentialenergiefläche eines Te-Adsorbats gibt es auch das globale, der Struktur $\text{=Te-Te}_{\text{ad}}\text{-Te=}$ entsprechende Minimum, das sich, wie im Fall der Cd-Adsorption, an Adsorptionsstelle 1 befindet. Die Bindungsenergie des Te-Adsorbats an dieser Stelle beträgt -2.8 eV.

Diese Resultate stehen völlig im Einklang mit der experimentell festgestellten Tatsache, dass die (2X1) Te-terminierte Oberfläche von CdTe erstens stabil ist (im Vakuum) und zweitens Te- und Cd-Atome aus dem Teilchenfluss leicht adsorbiert.

Die Ergebnisse der an dem Cluster N durchgeführten Berechnungen sprechen dafür, dass die infolge des Angriffs des Cd-Atoms an die Stelle 3 entstehende Struktur II kein Artefakt ist, der von den Eigenschaften mancher Clustermodelle verursacht wird, sondern eine mögliche, alternative zur Struktur I Bindungssituation darstellt. Mit anderen Worten handelt es sich um eine Möglichkeit des Entstehens der relativ stabilen $\text{=Te-Cd}_{\text{ad}}\text{-Te=}$ Struktur zwischen den Te-Dimerreihen und einer Fehlstelle in der Dimerreihe. Dieses Ergebnis verdient Aufmerksamkeit deswegen, weil es einen wahrscheinlichen Mechanismus des im Kapitel 2 angesprochenen Überganges von der $(2X1)_{\text{Te}}$ zur $c(2X2)_{\text{Cd}}$ Oberfläche darstellt, der beim Aussetzen der $(2X1)_{\text{Te}}$ Oberfläche einem Cd-Teilchenfluss erfolgt (Abbildung 2.4).^{12,13}

Außerdem geben die berechneten Werte der Wechselwirkungsenergie adsorbierter Atome mit der Unterlage wichtige Hinweise bezüglich ihrer Diffusion auf der $(2X1)_{\text{Te}}$ Oberfläche. Entscheidend ist dabei das Verhältnis der thermischen Energie kT der

Adsorbaten zu der Höhe der Energiebarrieren, die sie bei ihrer Bewegung von einem Adsorptionsplatz zum anderen zu überwinden haben. Unter der Annahme, dass die Temperatur der Atome im Teilchenfluss kurz vor der Landung auf der Oberfläche etwa 800 K beträgt (typische Tiegeltemperatur für CdTe), bekommt man für ihre thermische Energie den Wert 0.1 eV, was im Fall der Cd-Adsorption nur 5.3 % von der Höhe der zwischen zweier benachbarten Stellen 1 liegenden Potentialbarriere entspricht (5.5 % im Fall der Te-Adsorption). Das lässt vermuten, dass die ankommenden Atome an diesen Adsorptionsplätzen (Stellen 1) nicht in der Lage sind, in endlichen Zeiten ihre Konfiguration zu ändern. Diese Annahme gilt allerdings nur für den Fall, wenn es keine zusätzliche Energiezufuhr, zum Beispiel durch Erhitzen der Unterlage, gibt.

Es gibt allerdings Bereiche, in denen sich sowohl Te- als auch Cd-Adsorbaten relativ frei bewegen können. Damit sind nämlich die gemeint, welche sich zwischen den Dimerreichen befinden. Die thermische Energie der ankommenden Cd-Atome beträgt in diesem Fall etwa 30 % von der Höhe der [...] -Energiebarriere ([110]-Richtung). Die Oberflächendiffusion kann durch Sprünge von einem Minimum zum nächsten erfolgen. Die Sprungfrequenz, die gleich dem Kehrwert der mittleren Zeit τ zwischen zwei Sprüngen ist (siehe Abschnitt 2.2), liegt bei ungefähr 385 GHz. Im Fall der Te-Adsorption ist die [...] -Potentialbarriere um ~ 0.6 eV höher, infolgedessen beträgt die Sprungfrequenz etwa 1.3 GHz. Man muss sich aber darüber im Klaren sein, dass diese Abschätzungen streng genommen nur für ein einziges Atom auf einer idealen Oberfläche gerechtfertigt sind. Die bei zunehmendem Bedeckungsgrad auftretenden Wechselwirkungen adsorbierter Atome untereinander können die Diffusionsprozesse nennenswert beeinflussen.¹⁴

5 ZnO-Nanopartikeln: Quantenchemische Strukturbestimmung

*Phantasie ist wichtiger als Wissen,
denn Wissen ist begrenzt.*
Albert Einstein

In der Einleitung dieser Arbeit wurde bereits die zentrale Bedeutung der sogenannten „low dimensional“ Kristallstrukturen für die Zwecke der modernen Mikrotechnologie dargestellt. In diesem Kapitel werden ihre grundlegenden Eigenschaften ausführlicher besprochen und der heutige Stand der Forschung und unserer Kenntnisse in diesem Bereich vorgestellt. Es ist nicht verwunderlich, dass neben den Methoden zur Herstellung von Nanoobjekten auch viele Methoden für ihre Untersuchung und vor allem ihre Strukturbestimmung entwickelt wurden. Einem kurzen Überblick darüber werden ein Paar Abschnitte dieses Kapitels gewidmet. Es ist dabei nicht beabsichtigt, detailliert auf Einzelheiten der chemischen Synthese von den Nanopartikeln, der Adsorptionsspektroskopie oder der Rasterelektronmikroskopie einzugehen, sondern vor allem die Probleme zu beleuchten, die die Untersuchung ihrer atomaren Struktur erschweren und daher den Einsatz von quantenchemischen Methoden notwendig machen.

Danach wird die Vielfältigkeit der möglichen ZnO-Atomanordnungen betrachtet und Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Berechnungen der Bildungsenergie (genauer gesagt, ihres elektronischen Anteils) von ZnO-Nanoclustern unterschiedlicher Art dargestellt. Das Ziel dieser Berechnungen war es, die Stabilität der in einem organisch-metallischen Medium synthetisierten Nanopartikeln und die Einflüsse ihrer Umgebung darauf einer Studie zu unterziehen und dabei die stabilste Atomanordnung zu finden.

5.1 Wurtzitstrukturen. Allgemeine Details

Eine wurtzitartige ZnO-Struktur besteht aus abwechselnd angeordneten hexagonalen Schichten von Zn- und O-Ionen.¹ Beide Ionentypen sind dabei zueinander tetraedrisch koordiniert. Die Strukturparameter wurden ausführlich sowohl auf theoretischem (first principle calculations), als auch auf experimentellem (Single Crystal X-Ray Diffraction)

Niveau untersucht und stimmen gut miteinander überein. Gemäß den vorliegenden Ergebnissen haben die Gitterkonstanten der hexagonalen Elementarzelle folgende Werte: $a = 3.2495 \text{ \AA}$ und $c = 5.2069 \text{ \AA}$. Die Zn-Schichten befinden sich in den Positionen $z = 0, c/2, c, \dots$ und die O-Schichten $z = u^*c, c/2+u^*c, c+u^*c, \dots$. Die den Parameter u betreffenden experimentellen Daten unterscheiden sich je nach der angewendeten Messmethode und liegen im Bereich zwischen 0.345 [2] und 0.3825 [3,4].

Eine ZnO-Bulkstruktur kann als ein System von abwechselnd geladenen Doppelebenen dargestellt werden. Dabei besteht eine Ebene nur aus Zn- und die andere - nur aus O-Atomen. Wie es aus der oben gegebenen Beschreibung der Elementarzelle folgt, betragen die Abstände $R_1 = 0.61 \text{ \AA}$ innerhalb und $R_2 = 1.99 \text{ \AA}$ zwischen den Doppelebenen (Abschnitt 1.4). Die Abwesenheit von Inversionszentren bei der Wurtzitelementarzelle führt dazu, dass zwei unterschiedlichen Oberflächen auf den gegenüberliegenden Seiten des Kristalls existieren. Eine besteht dabei aus dreifachkoordinierten Zn-Kationen. Diese Oberfläche wird im Folgenden mit (0001)-Zn bezeichnet. Die andere, gegenüberliegende enthält ebenfalls dreifachkoordinierten O-Anionen und wird im Folgenden mit $(000\bar{1})$ -O bezeichnet. Da die Zn-O Bindung als ionisch mit einem geringeren kovalenten Anteil eingestuft werden kann, sind die beiden Oberflächen polar. Damit die Stabilitätsbedingung (1.6) erfüllt wäre, sollte die Oberflächenladungsdichte $\sigma' = \sigma R_2 / (R_1 + R_2)$ bei dieser Struktur den Wert 0.765σ betragen.⁵

LEED, GIXD und STM Experimente haben ergeben, dass die beiden Oberflächen, (0001)-Zn und $(000\bar{1})$ -O, je nach den Herstellungsbedingungen sowohl nicht rekonstruiert,^{6,7} als auch rekonstruiert sein können. Nach dem Ausheizen der Oberfläche bei der hohen Temperatur zum Beispiel werden die (2×2) , $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$, (3×3) oder $(4\sqrt{3} \times 4\sqrt{3})$ Rekonstruktionen beobachtet.^{8,9,10,11} Von besonderem Interesse ist das Auftreten der unrekonstruierten Oberfläche, die gemäß unserer Vorstellungen, instabil sein sollte. Diese Oberfläche wurde mit Hilfe von LEED¹², XPD¹³, ISS¹⁴ und GIXD¹⁵ untersucht. Unter der Verwendung der dynamischen LEED wurden die Abstände zwischen den beiden Oberflächenebenen festgestellt. Diese betragen ungefähr 0.607 \AA bei der (0001)-Zn und 0.8 \AA bei der $(000\bar{1})$ -O Oberflächen (im Bulk des Kristalls liegt dieser Abstand bei 0.807 \AA). Die durchgeführten XPD-Messungen ergaben dagegen, dass die

Abweichungen von dem Wert des Bulkabstandes bei den (0001)-Zn und (000 $\bar{1}$)-O Oberflächen in den beiden Fällen bei Null liegen. Erwähnenswert sind in diesem Zusammenhang auch die Ergebnisse der GIXD-Untersuchung, die nach der Beschuss der Oberfläche mit Ar⁺-Atomen und danach anschließendem Ausheizen des Kristalls bei 800°C durchgeführt wurde. Nach diesen Messergebnissen beträgt die Abweichung etwa +0.05 Å bei der (0001)-Zn Oberfläche (der Abstand zwischen den Zn- und O-Oberflächenunterschichten hat sich vergrößert) und -0.03 Å bei der (000 $\bar{1}$)-O Oberfläche (der Abstand der O-Oberflächenschicht von der benachbarten Zn-Schicht verkleinerte sich um 0.03 Å).

Die Struktur der ZnO-Oberfläche und ihr Verhalten in Abhängigkeit von äußeren Bedingungen wurden auch mit Hilfe von quantenchemischen Methoden untersucht. Vor allem wurde das bereits in Kapitel 3 besprochene embedded Clustermodell und periodische Randbedingungen eingesetzt.

Mit dem Zweck, die merkwürdige Stabilität der unrekonstruierten Oberflächen zu erklären, wurde unter anderem vermutet, dass eine Kompensation des Dipolmomentes durch einen Ladungstransfer von der (000 $\bar{1}$)-O zu der (0001)-Zn Oberfläche erfolgt.¹⁶ Clusterrechnungen zeigen, dass die aus dieser Ladungsumverteilung resultierende Spaltungsenergie eher einer unpolaren Oberfläche^{17,18,19} entspricht, was nicht mit unseren Vorstellungen von Strukturen dieser Art im Einklang steht. Andererseits ist es durchaus möglich, dass die Struktur durch eine gewisse Anordnung der Oberflächenatome stabilisiert wird. Dafür sprechen Abschätzungen von Nosker et al.,²⁰ die besagen, dass die Struktur erheblich stabiler wird, wenn 25 % der Atome von den (000 $\bar{1}$)-O und (0001)-Zn Oberflächen entfernt werden

Die (000 $\bar{1}$)-O Oberfläche ist sehr reaktiv und adsorbiert leicht Wassermoleküle. Die Ergebnisse von den im Ultrahochvakuum durchgeführten HAS Experimenten sprechen dafür, dass die Oberfläche fast vollständig mit H-Atomen belegt ist. Dies dient als eine Grundlage für einen weiteren Stabilisierungsmechanismus, der von A. Wander et al. vorgeschlagen worden ist. Gemäß dessen wird das Dipolmoment durch die Anlagerung von OH⁻-Gruppen an die (0001)-Zn Oberfläche und H⁺-Kationen an die (000 $\bar{1}$)-O Oberfläche kompensiert. Die Rechnungen wurden auf dem Dichtefunktionaltheorie

(B3LYP) Niveau unter Verwendung periodischer Randbedingungen durchgeführt. Dabei wurden OH-Gruppen so über die Zn-Oberflächenatome platziert, dass die Zn-O Bindungen senkrecht zu der Oberfläche gerichtet waren (sogenannte „on-top“ Stelle gemäß der von B. Meyer vorgeschlagenen Terminologie²¹). Die „on top“-Lage (Abbildung 5.1) scheint auf den ersten Blick für die Adsorption der OH-Gruppen sehr günstig zu sein, da in diesem Fall eine in jeder Hinsicht optimale tetraedrische Umgebung des Zn-Oberflächenatoms gebildet wird.

Diese Untersuchung hat aber ergeben, dass die Gesamtenergie der auf solche Weise abgesättigten Struktur höher ist als die Summe der Energien von einer reinen Oberfläche und von isolierten H₂O-Molekülen.

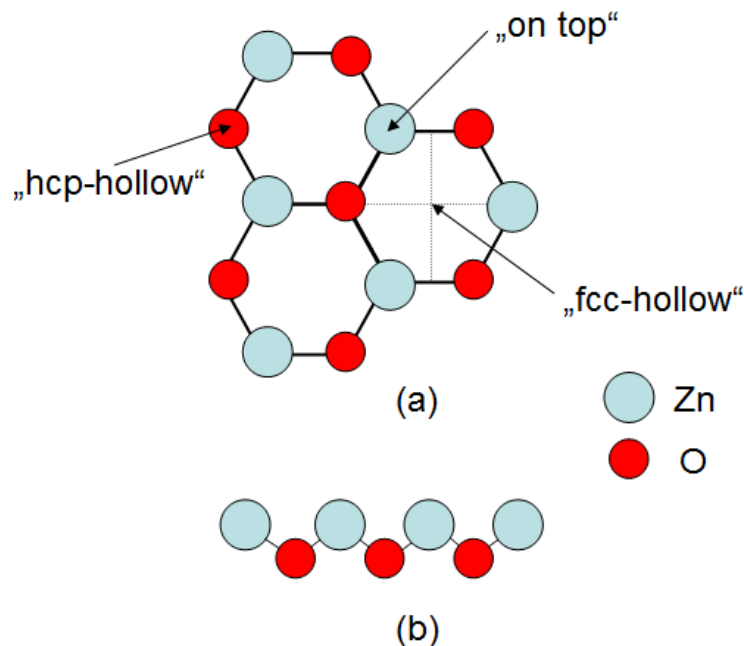


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der hochsymmetrischen Adsorptionsstellen auf einer polaren (0001)-Zn Oberfläche. a) Ansicht von oben, b) Ansicht von der Seite.

Auf der (0001)-Zn Oberfläche gibt es noch mindestens zwei hochsymmetrische Stellen, die ausführlich von Meyer untersucht worden sind. Es ist vor allem die sogenannte „fcc-hollow“ Stelle, die den Mittelpunkt eines Zn₃O₃-Ringes darstellt. Die zweite, so Meyer, „hcp-hollow“-Adsorptionslage befindet sich über einem O-Oberflächenatom aus der zweiten Atomschicht. Beide Adsorptionsstellen wurden auf DFT (GGA) Niveau unter der Verwendung des Perdew, Burke und Ernzerhof (PBE) Funktionales berechnet. Die

Werte, welche die relative Stabilität der beiden Oberflächenstrukturen charakterisieren, sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst:

Tabelle 5.1: Relative Stabilität der verschiedenen Adsorptionsstellen auf der (0001)-Zn Oberfläche berechnet für die Belegung mit einer Monoschicht (Meyer). Alle Werte sind bezüglich der Stelle „on top“ berechnet.

Stelle	on top	hcp hollow	fcc hollow
ΔE (eV)	0.0	-0.04	-0.72

Es ist nicht klar ob die aus diesem Modell mit periodischen Randbedingungen gezogenen Schlussfolgerungen direkt auf den Clusteransatz übertragen werden können, dennoch stellen diese Ergebnisse einen wichtigen Hinweis auf die Stabilitätsmechanismen der polaren Oberflächen dar. Unter anderem wurde festgestellt, dass das Streben der Zn-Oberflächenatome nach einer tetraederartigen Bulkumgebung nicht die alles entscheidende Rolle spielt und nicht überschätzt werden darf. Die OH⁻-Gruppe wird, so Meyer, zwischen den Zn-Atomen eines Zn₃O₃-Ringes geteilt. Aufgrund der in Tabelle 5.1 zusammengefassten Werte kann man zum Beispiel die Anzahl der Wassermoleküle abschätzen, die für eine optimale Absättigung benötigt werden (in jedem Ring gibt es Platz nur für eine OH⁻-Gruppe).

5.2 ZnO-Nanostrukturen

5.2.1 Synthese und Analyse der ZnO-Nanopartikel

Die Synthese von ZnO-Nanopartikeln wird in der Regel in einem alkoholischen Medium wie zum Beispiel Ethanol, Methanol oder Propanol durchgeführt. In einer Umgebung dieser Art ist der Wachstumsprozess ziemlich langsam und lässt sich daher leicht kontrollieren.^{22,23}

Nach einer der vorhandenen Methoden wird ein Medium durch das Auflösen von 0.2725g ZnCl₂ (10⁻¹ M, 20 ml), 0.4g NaOH (10⁻¹ M, 100 ml) und X M Thioglycerol (TG) in folgender Reihenfolge vorbereitet: Die aus TG und NaOH bestehende Mischung rührt man eine Stunde lang, bevor das ZnCl₂ zugegeben wird. Nach drei Stunden ständigen Rührens erhält man eine milchweiße Lösung. Der Ausfällungsprozess wird durch die Zugabe von Aceton, in dem ZnO nicht löslich ist, initiiert. Die Ausfallsmasse wird in

Methanol gewaschen, wodurch ZnO-Nanopartikel nach dem Verdunsten des Methanols bei Raumtemperatur in Form eines weißen Pulvers erhalten werden.

Durch die Veränderung der Konzentration von TG kann die Größe der im Lösungsmittel entstehenden Nanopartikel im Bereich von 2.6 nm bis 3.3 nm variiert werden. Zum Beispiel beträgt der Durchmesser der Nanocluster bei $X=10^{-2}$ M im Durchschnitt etwa 2.6 nm, bei $X=5 \times 10^{-4}$ M ~ 3.0 nm und bei $X=5 \times 10^{-5}$ M ~ 3.3 nm. Die Zugabe von Wasser ermöglicht es, Strukturen mit einem durchschnittlichen Durchmesser von über 4 nm zu bekommen.²⁴

Eine der wichtigsten Eigenschaften der Nanostrukturen besteht in der bereits erwähnten Abhängigkeit der optischen Parameter von ihrer Größe. Dieser Effekt zeigt sich besonders bei Halbleiternanopartikeln mit einem Radius von bis zu 5 nm. In Abbildung 5.2 sind die Absorptionsspektren von Nanopartikel mit unterschiedlichen Größen dargestellt. Dabei ist eine Exziton-Linie deutlich zu sehen, deren Lage sich bei dem Übergang von den Partikeln mit einem Durchmesser von 2.6 nm zu denen, die 4.0 nm Größe aufweisen, nennenswert (um etwa 50 nm) im Bereich der langen Wellenlängen (niedrigen Energien) verschiebt.

Die Bandlücke bei ZnO-Kristall beträgt 3.3 eV, was der Wellenlänge des emittierten Lichts von ungefähr 375 nm entspricht.

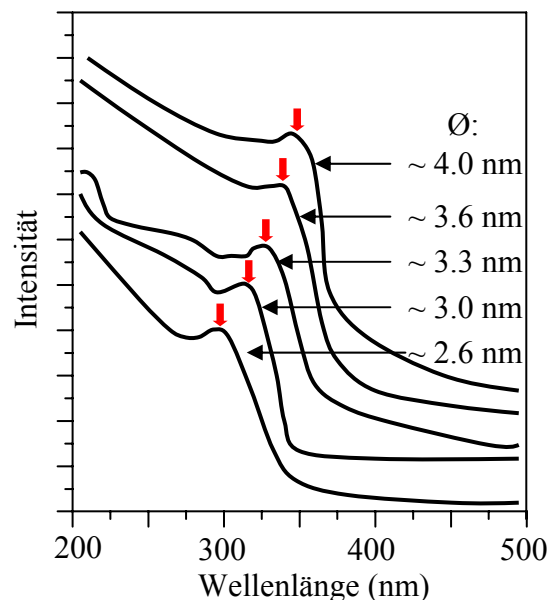


Abbildung 5.2: Absorptionsspektren der ZnO-Nanopartikel unterschiedlicher Größe (die Werte der Durchmesser sind angezeigt). Mit roten Pfeilen sind verschiedene Lagen der Exziton-Linie markiert.

Bei allen ZnO-Nanopartikeln im Größenbereich bis mindestens 3.0 nm ist die Bandlücke, wie aus Abbildung 5.2 zu ersehen ist, erheblich breiter, nimmt aber bei der Zunahme des Durchmessers ab. Bei Partikeln mit einem Durchmesser von 2.6 nm beträgt sie etwa 3.97 eV, bei denen mit einem Durchmesser von 4 nm verringert sich dieser Wert auf 3.81 eV. Dieses Phänomen ist auf den Entstehungsmechanismus einer Bänderstruktur im Festkörper zurückzuführen, welches am Beispiel eines einfachen aus Atomen eines Typs bestehenden Kristalls demonstriert werden kann. Die Orbitale von zwei gleichen getrennten Atomen sind entartet, d.h. sie besitzen beide die gleiche Energie. Beim Zusammenfügen dieser Atome spalten die Energieniveaus auf, es bilden sich dabei ein Orbital höherer und ein Orbital niedrigerer Energie. Bringt man nun ein drittes Atom ins Spiel, bilden sich drei Energieniveaus, ein antibindendes mit höherer Energie, ein nichtbindendes mit unveränderter Energie und ein drittes bindendes mit niedrigerer Energie. Bei vier Atomen im Kristall entstehen dementsprechend vier Energieniveaus. Je mehr Atome zusammengefügt werden, desto mehr getrennte aber enger beieinander liegende Energieniveaus bilden sich und desto enger wird die in Abbildung 5.3 angezeigte verbotene Energiezone (sogenannte Bandlücke). Durch Überlappung von Atomorbitalen bei der weiteren Steigerung der Atomanzahl kommt es zum Entstehen einer Bandstruktur, die in einem allgemeinen Fall aus Valenzband, Bandlücke und Leitungsband besteht (Abbildung 5.3).

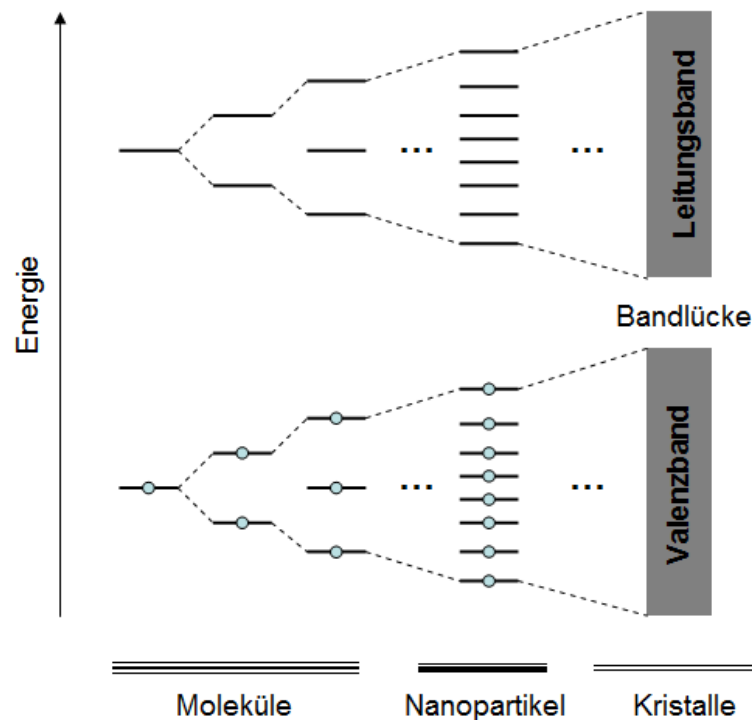


Abbildung 5.3: Energiespektrum eines Moleküls, eines Nanopartikels und eines makroskopischen Halbleiterkristalls. Zu sehen sind die Quantisierung der Energiebänder in diskrete Zustände der Bandlückenenergie bei Übergängen Festkörper→Nanopartikel→Molekül.

Streng genommen stellt das Vorhandensein eines unendlichen periodischen Kristallgitters im Rahmen der Festkörpertheorie eine unerlässliche Bedingung für das Entstehen der Bandstruktur dar. In Wirklichkeit wird sie aber auch bei amorphen Materialien wie zum Beispiel SiO_2 beobachtet, mit dem Unterschied, dass die Kanten der Bandlücke wegen der Unregelmäßigkeiten der atomaren und, als Folge, der elektronischen Strukturen „verschwommen“ sind. In der Bandlücke selbst können sich dabei Energiezustände befinden, die den lokalen Defektzentren unterschiedlicher Art entsprechen. Auch die Bedingung der Unendlichkeit, deren Erfüllung in der Bändertheorie gefordert wird, ist in der Praxis nicht so streng. Die Absorptionsspektren der Kristallmuster mit den Abmessungen von ungefähr 90 nm weisen auf das Vorhandensein einer perfekten Bänderstruktur hin. Andererseits lassen die verfügbaren experimentellen Daten darauf schließen, dass Nanopartikel mit einem Durchmesser von 5 nm bis 10 nm keine Bandstruktur haben, sondern eine besondere Gruppe von Verbindungen bilden, deren elektronische Struktur zwischen derjenigen eines makroskopischen Kristalls und der eines Moleküls gleicher Zusammensetzung liegt (Abbildung 5.3).

Der Vergleich der FTIR-Spektren für TG mit den Spektren für ZnO-Nanopartikeln, die in einem TG-enthaltenden Lösungsmittel gezüchtet wurden, deutet darauf hin, dass die TG-Moleküle an die Oberfläche der ZnO-Teilchen angelagert werden. Auch Photolumineszenz-Messungen geben ziemlich deutliche Hinweise auf eine erhöhte Konzentration von O-Atomen im Oberflächenbereich der Nanostrukturen, höchstwahrscheinlich in Form von an die Oberfläche adsorbierten OH⁻-Gruppen. Wie bereits im vorherigen Kapitel besprochen, wird die Anlagerung der Fremdstoffe als einer der möglichen Stabilisierungsmechanismen der polaren ZnO-Oberfläche betrachtet.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse deuten darauf hin, dass die nach der oben beschriebenen Weise synthetisierten Nanopartikel eine Wurtzitstruktur besitzen. Außerdem werden Teilchen mit einem Durchmesser von ~3.5 nm und sogar die Einzelheiten ihrer Atomstruktur mit Hilfe des TEMs beobachtet. Die meisten der sichtbaren Partikel sind kugelförmig, was allerdings andere Formen nicht ausschließt. Eine entscheidende Rolle für die Form der Partikel spielt die Oberflächenenergie der kristallographischen Flächen eines Nanokristalls, die exponentiell mit der Kristallwachstumsgeschwindigkeit verknüpft ist. Da die Oberflächenenergie der (001) Fläche größer als die der (100) und (110) Flächen ist, ist das Wachstum entlang der [001]-Richtung gegenüber den anderen Richtungen stark bevorzugt.²⁵

5.2.2 Numerische Modellierung: SPM- und EM-Verfahren

In diesem Abschnitt wird eine numerische Methode vorgestellt, die es ermöglicht, mit einem relativ niedrigen Rechenaufwand die experimentellen Daten zum Beispiel der Röntgenbeugungsspektroskopie zu interpretieren.

Vor allem handelt es sich um das sogenannte SPM-Verfahren (*Single Particle Modelling*), dessen zugrunde liegende Idee in der Berechnung der Beugungsbilder für eine Reihe unterschiedlicher Strukturen besteht, mit dem Zweck, die beste Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentellen Beugungsbildern bei einer bestimmten Struktur aus dieser Reihe zu finden.²⁶ Die Beiträge der Atomen der organischen Moleküle aus dem die Struktur umgebenden Medium wurden dabei vernachlässigt. Das Beugungsbild wird im Rahmen des Modells nach der Debye-Formel berechnet:²⁷

$$I(q) = \sum_m \sum_n f_m f_n \frac{\sin(qr_{mn})}{qr_{mn}}, \quad (5.1)$$

wobei r_{mn} den Abstand zwischen den Atomen m und n , und f_m den Formfaktor des Atoms darstellen. Einer der offensichtlichen Vorteile dieser Methode besteht darin, dass sie auch die Berechnungen von Polykristallinen ermöglicht, was für die Zwecke dieser Arbeit von besonderem Interesse ist. Zum Anwendungsbereich gehören auch Kristalle mit Defekten und mit rekonstruierten Oberflächen.

Die Vorgehensweise bei dem Einsatz dieser Methode besteht in dem Aufbau einer einfachen sphärischen, entweder Wurtzit- oder Zinkblendestruktur, für die danach ein Beugungsbild berechnet wird. Im zweiten Schritt wird dieses Beugungsbild mit den verfügbaren experimentellen Daten verglichen und ihnen durch gewisse Variation der Strukturparameter angenähert. Abgesehen davon, dass diese Prozedur nicht komplett automatisiert werden kann und viel manuellen Aufwand bei ihrer Verwendung erfordert, erwies sie sich als ziemlich effizient und wird oft angewendet.^{26, 28}

Die Methode hat allerdings den Nachteil, dass das resultierende Beugungsbild auf den Parametern nur einer einzigen Struktur basiert. Mit anderen Worten: Man geht im Rahmen dieses Verfahrens davon aus, dass alle Nanopartikel dieselben Atomstrukturen und dieselben Größen besitzen, was mit den verfügbaren experimentellen Daten in einem deutlichen Widerspruch steht. Dies war der Hauptgrund für den Einsatz der bereits erwähnten EM-Methode (*Ensemble Modelling*), die im Grunde eine Erweiterung des SPM-Verfahrens darstellt.

Diese Prozedur basiert auf der relativ freien Wahl der Strukturparameter, aus denen ein Parametersatz gebildet wird, der normalerweise die Werte sämtlicher Gitterkonstanten (dazu auch z -Positionen der O-Atome in der Elementarzelle), den Radius des Nanopartikels und außerdem den Wert der sogenannten Stapelfehlerwahrscheinlichkeit enthält. Diese letzte Größe bestimmt die Wahrscheinlichkeit, mit der eine Unregelmäßigkeit bei dem Wachstum der Kristallstruktur auftritt. Mit anderen Worten: Es wird dadurch berücksichtigt, dass sich die gesamte Struktur nicht nur in reiner Wurtzitform anordnet, sondern auch, zum Beispiel, dass sie die Zinkblende-Bereiche enthält. Alle Parameter kann man innerhalb eines bestimmten Wertebereiches variieren, wodurch noch andere Sätze hergestellt werden, was die unphysikalische Homogenität des

Nanopartikelensembles ausschließt. Auf jedem Parameterset werden M Strukturen aufgebaut. Die Anzahl der unterschiedlichen Teilchen hängt dabei von dem für jedes Set bestimmten Wert der Stapelfehlerwahrscheinlichkeit ab. Die N auf beschriebene Weise definierten Parametersets bilden die sogenannte erste Generation in der Optimierungsprozedur. Für jede einzelne der $M \times N$ Strukturen wird ein Beugungsbild erstellt. Diese Bilder werden danach innerhalb eines Sets gemittelt. Aus den N Parametersets leitet man mit Hilfe von einem in [29] beschriebenen Differentialalgorithmus weitere N Sets der zweiten Generation ab. Mit anderen Worten: Man erhält $2N$ Parametersets und dieselbe Anzahl der gemittelten Beugungsbilder, die mit den experimentellen Daten verglichen werden. Als Kriterium der Übereinstimmung dient dabei der sogenannte R -Wert, der nach folgender Formel berechnet wird:

$$R = \sqrt{\frac{\sum_i W_i (I_i^{\text{exp}} - I_i^{\text{calc}})^2}{\sum_i W_i (I_i^{\text{exp}})^2}} \cdot 100\%, \quad (5.2)$$

wobei I_i^{exp} die gemessene und I_i^{calc} die berechnete (i -ten) Reflexintensitäten sind. W_i stellt ein Gewichtungskoeffizient dar, das notwendig ist, wenn man zum Beispiel eine Verteilung mit diskreten Partikelgrößen simuliert und diese Größen unterschiedlich gewichtet werden sollen.

Im letzten Schritt werden aus den $2N$ Sets durch den Vergleich sozusagen jedes „Kindes“ mit seinem „Elternteil“ (Set j aus Generation n mit dem Set j aus Generation $n-1$) N Parametersets ausgewählt, deren berechnete Beugungsbilder mit den experimentellen bessere Übereinstimmung zeigten. Diese N Sets stellen die neue „Elterngeneration“ für den nächsten Iterationszyklus dar.

Bis auf den Nachteil, dass die Anzahl der benötigten Iterationszyklen in manchen Fällen 5000 erreichen kann und dabei in jedem Schritt die Beugungsbilder für die 35×50 Strukturen berechnet werden müssen, erwies sich dieses Verfahren als viel genauer, effizienter und, wegen der größeren Anzahl der variierten Parameter, flexibler als die SPM-Methode. Am Ende erhält man ein Ensemble der unterschiedlichen Nanoteilchen und ein gemittelt Beugungsbild, das mit den vorhandenen experimentellen Ergebnissen verglichen wird.

Die Experimente, deren Ergebnisse im Folgenden diskutiert werden, wurden an der BW2-Anlage im Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) durchgeführt. Dabei hat man die sogenannten einkristallinen Si-Wafer als ein Substrat verwendet, auf dem die ZnO-Nanoteilchen adsorbiert worden sind. Die Photonenenergie betrug 9.6 KeV, was ungefähr der Wellenlänge $\lambda \approx 1.29 \text{ \AA}$ entspricht. Während der Messungen wurde der vorgegebene Winkelbereich $2\Theta \approx 1 \dots 90^\circ$ in definierten Schritten abgefahren. Das entspricht den Werten des Streuensvektors im Bereich $|q| = 4\pi \sin \Theta / \lambda = 0.1, \dots, 7.0 \text{ \AA}^{-1}$.

Der Vergleich der gemessenen und nach der EM-Prozedur berechneten Beugungsbilder ist in Abbildung 5.4 wiedergegeben.

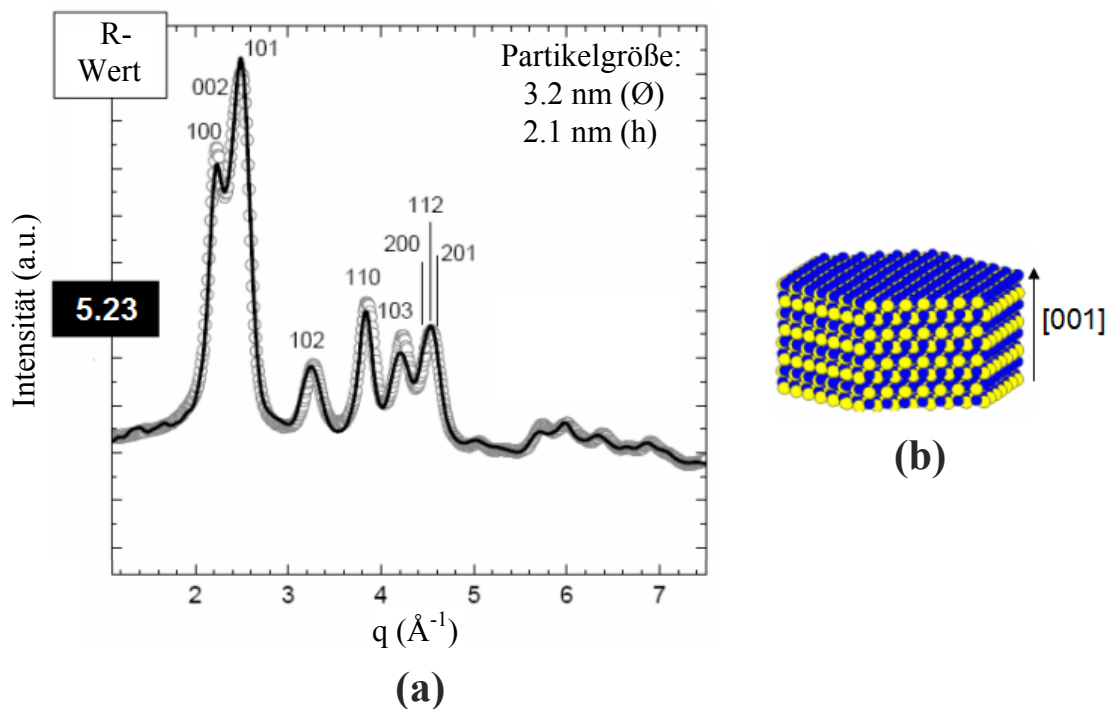


Abbildung 5.4:¹ a) Vergleich der experimentellen Daten der Diffraktionsspektrometrie mit berechneten mit Hilfe der EM-Prozedur. Die Punkte stellen die experimentellen Ergebnisse dar, b) Polyeder, der in der EM-Prozedur verwendet wurde.

Als Ausgangsstruktur bei den Berechnungen diente ein zylindrischer Polyeder mit hexagonaler Grundfläche (Abbildung 5.4, b). Diese Struktur wird durch die Angabe von zwei Parametern (die Höhe in [001]- Richtung (h) und der Durchmesser (\varnothing) der

¹ Das Bild ist teilweise aus [26] mit Genehmigung von F. Niederdraenk und C. Kumpf entnommen.

hexagonalen Schichten) bestimmt. Der Wert des R-Kriteriums betrug bei diesen Simulationen 5.23 %.

Wie aus Abbildung 5.4, a zu sehen ist, stimmen die experimentellen und EM-Daten bis auf unbedeutende Kleinigkeiten fast vollkommen miteinander überein. Die kleinen Abweichungen werden in den folgenden Kapiteln in Einzelheiten besprochen. Auf jeden Fall kann man aufgrund des angeführten Beispiels behaupten, dass das EM-Verfahren in der Lage ist, die experimentellen Ergebnisse mit erstaunlich guter Genauigkeit wiederzugeben. Trotzdem kann in diesem Zusammenhang ein wichtiger Nachteil dieser Methode nicht außer Betracht gelassen werden. Er besteht nämlich in der Unmöglichkeit die lokalen Verzerrungen der Oberfläche und die Wechselwirkung der Oberflächenatome mit der Umgebung zu berücksichtigen und sie infolgedessen zu untersuchen. Die auf Abbildung 5.4, a angezeigten Ergebnisse sprechen dafür, dass diese Effekte selbst von der Diffusionsspektroskopie nicht ausgewertet werden können und ihre Untersuchung den Einsatz quantenchemischer Methoden erfordert.

5.2.3 COSMO

Die meisten der Methoden zur Synthese von Nanopartikeln verbindet die Tatsache, dass das Wachstumsverfahren in einem wässrigen Lösungsmittel stattfindet.^{22,, 30} Daraus folgt, dass die Eigenschaften der wachsenden Nanopartikel ungetrennt mit den Eigenschaften der Umgebung verbunden sind. Verschiedene Methoden wurden entwickelt, die es ermöglichen, im Rahmen der Quantenchemie die Wechselwirkung zwischen den Molekülen einer Lösung und einem Lösungsmittel zu klären.

Im Rahmen des sogenannten Kontinuummodells wird ein Lösungsmittel als ein System homogen verteilter Teilchen dargestellt, das sich durch ein äußeres elektrisches Feld polarisieren lässt. Die elektrischen Eigenschaften des Lösungsmittels werden durch den Wert der Elektrizitätskonstante ϵ bestimmt. Es wird dabei angenommen, dass sich das gelöste Molekül innerhalb eines Volumens befindet, welches durch die sogenannte Grenzfläche vom Lösungsmittel getrennt ist. Die zugrunde liegende Idee der Methode beruht darauf, dass das elektrische Potential an der Grenzfläche verschwinden müsste, wenn das Lösungsmittel ein idealer Leiter wäre. Dies ermöglicht es, die Ladungsverteilung an der Grenzfläche und die Wechselwirkungsenergie zwischen einem Molekül (oder einem

Molekülensemble) und einem Lösungsmittel folgendermaßen zu bestimmen: Das effektive Hamilton-Operator des Gesamtsystems Molekül – Lösungsmittel wird mit zwei Termen wiedergegeben:

$$H_{\text{Lösung}} = H_{\text{Lösung}}^{(0)} + V_{\sigma} \quad (5.3)$$

Der erste Term stellt dabei den ungestörten Hamilton-Operator des gelösten Moleküls dar. Das Zweite ist das elektrostatische Potential des Lösungsmittels. Aus der Schrödingergleichung für ein solches System

$$H_{\text{Lösung}} \psi = E \psi \quad (5.4)$$

folgt der Ausdruck für die Molekül - Lösungsmittel Wechselwirkungsenergie:

$$W_{L-Lm} = \int \psi^* V_{\sigma} \psi dr_1 \dots dr_L dR_1 \dots dR_{Lm} = \int \rho_L(r) \Phi_{\sigma}(r) dr^3 \quad (5.5)$$

wobei ρ_L die Ladungsdichte des Moleküls ist, welches wie ein System aus Atomkernen und Elektronen dargestellt wird, σ ist die Ladungsdichte an der Grenzfläche und Φ_{σ} - das Potential des elektrischen Feldes.

Es ist daraus zu erkennen, dass sich das von dem Lösungsmittel produzierte elektrische Potential und die Ladungsdichte des gelösten Moleküls gegenseitig beeinflussen. Sie werden iterativ vermittelt, bis das Kriterium der Selbstkonsistenz erreicht ist. Das Lösungsmittel besitzt in der Regel einen gewissen elektrischen Widerstand, wodurch der Wert der Ladungsdichte σ an der Grenzfläche verringert wird. Im Rahmen des COSMO-Verfahrens^{31, 32, 33} wird die reelle Ladungsdichte σ^* mit der „idealen“ Ladungsdichte σ folgendermaßen angenähert:

$$\sigma^* = f(\varepsilon) \sigma \quad (5.6)$$

wobei

$$f(\varepsilon) = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 0.5} \quad (5.7)$$

Der Summand 0.5 im Nenner stellt eine empirisch gefundene Größe dar.³⁴

Eine der Schwierigkeiten, die mit der Anwendung von COSMO verbunden sind, besteht in der optimalen Wahl der Grenzfläche. Die besten Ergebnisse wurden unter Verwendung von miteinander überlappenden, an Atomen zentrierenden Sphären erhalten. Der Radius dieser Sphären übersteigt den Van-der-Waals-Radius der entsprechenden

Atome ungefähr um den Faktor 1.2-1.25. Bei den tatsächlichen Berechnungen wird diese Fläche durch ebene Segmente angenähert.

5.3 Wurtzitartige ZnO-Clustermodelle

Die drei für die oben erklärten Zwecke der Arbeit aufgebauten, wurtzitartigen Quantencluster sind in den Abbildungen 5.5 - 5.7 gezeigt. Es ist bereits besprochen worden, dass die Atome auf der Oberfläche wegen der geringeren Anzahl der Bindungspartner eine höhere Energie besitzen (verglichen zu den Bulkatomen) und aufgrund dessen die Eigenschaften des gesamten Atomsystems stark beeinflussen. Die Strukturen wurden daher so aufgebaut, dass die Abhängigkeit ihrer Bildungsenergie U (hier und weiter wird darunter die Änderung der gesamten elektronischen Energie eines Molekülsystems bei der Bildung eines Mols von Nanopartikeln verstanden) von der Größe des Clusters und dem damit verbundenen Verhältnis zwischen Oberflächen- und Bulkatomen ermittelt werden konnte. Die erste Struktur enthält 30 Atome. Sie besteht, wie es in Abbildung 5.5 gezeigt, nur aus Randatomen. Zwei Atome (Zn₂₀ und O₁₄) in der Mitte des Clusters haben die Koordinationszahl 4, acht Atome sind zweifach koordiniert (vier auf der oberen Fläche und genau so viele auf der unteren), die restlichen Atome sind dreifach koordiniert. Die nächstgrößere Struktur besteht aus 48 Atomen (Abbildung 5.6), die Anzahl der Oberflächenatome beträgt dabei 46. Die vier, der mittleren Schicht zugehörigen Atome haben zwar die Koordinationszahl 4 (Zn₂₉, Zn₃₀ und O₁₇, O₁₈), befinden sich aber auf dem Clusterrand. Die restlichen Randatome der mittleren Schicht sind dabei dreifach koordiniert. Im mittleren Bereich der Struktur gibt es zwei vierfach koordinierte Atome (Zn₂₇ und O₂₀), die schon als richtige Bulkatome bezeichnet werden können. Außer der vorhandenen tetraedrischen Umgebung sind sie eine Koordinationssphäre von den Clusterrändern entfernt. Die weitere Ausdehnung der Struktur bis auf die Größe von 66 Atomen (Abbildung 5.7) führt dazu, dass die Anzahl der Bulkatome den Wert 4 erreicht (Zn₂₇, Zn₃₀ und O₂₀, O₂₃). Auf der (0001)-Zn Clusteroberfläche gibt es 6 zweifachkoordinierte Zn-Atome. Acht Zn-Randatome sind bei dieser Struktur völlig abgesättigt. Eines der Probleme bei der Verwendung der Clusternäherung besteht darin, dass der Anteil der Bulkatome mit der Größe des Clusters verglichen zu dem Rechenaufwand sehr langsam steigt. Bei der 48-atomigen Struktur

beträgt er etwa 4.2 % der gesamten Anzahl der Atome, bei der 66-atomigen - 6.1 %. Es wird aber gezeigt, dass selbst so eine geringere Anzahl der Bulk-Atome die Stabilität der Struktur erheblich beeinflusst. Alle diese Cluster sind Ausschnitte eines wurzitatigen Kristalls. Entlang der z-Achse ordnen sich drei ZnO-Schichten an, jede von ihnen ist ihrerseits aus O- und Zn-Ebenen zusammengesetzt. Die Zn-O Bindungsabstände zwischen den Atomen aus den verschiedenen Ebenen einer Schicht (Abbildung 5.8) betragen in einer unrelaxierten Struktur etwa 1.97 Å, und zwischen untereinander liegenden Atomen von benachbarten Schichten 2.05 Å.

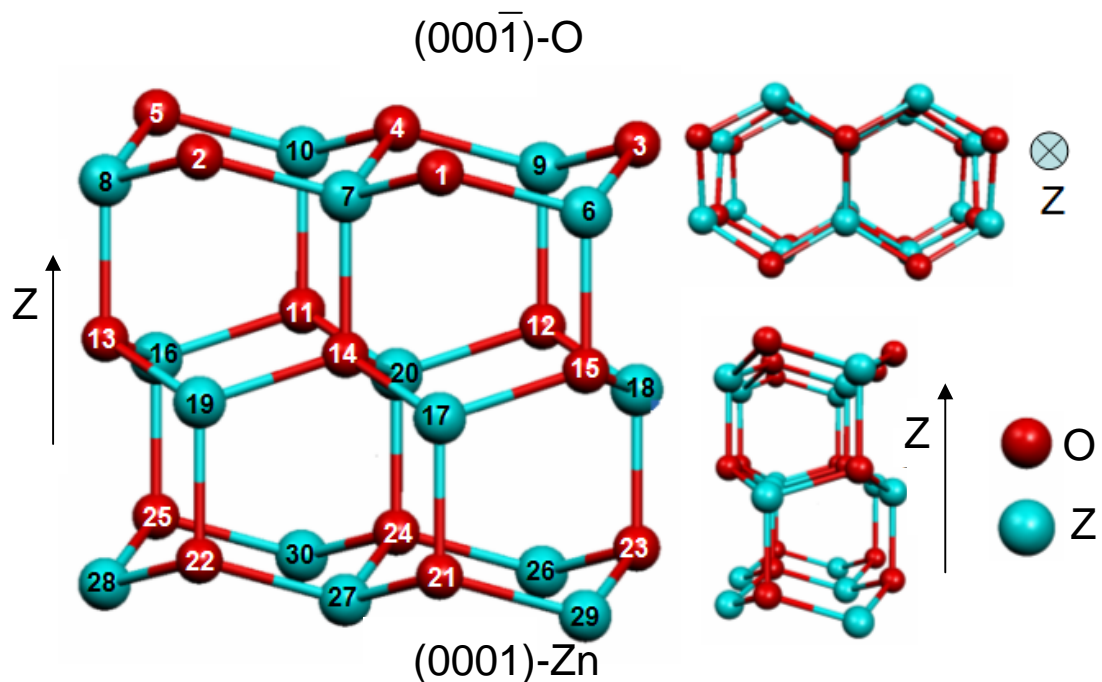


Abbildung 5.5: Dreidimensionale Darstellung des 30-atomigen, wurzitatigen ZnO-Clusters (W_{30}) in verschiedenen Projektionen. $(0001)\text{-Zn}$ und $(000\bar{1})\text{-O}$ Oberflächen sind angegeben.

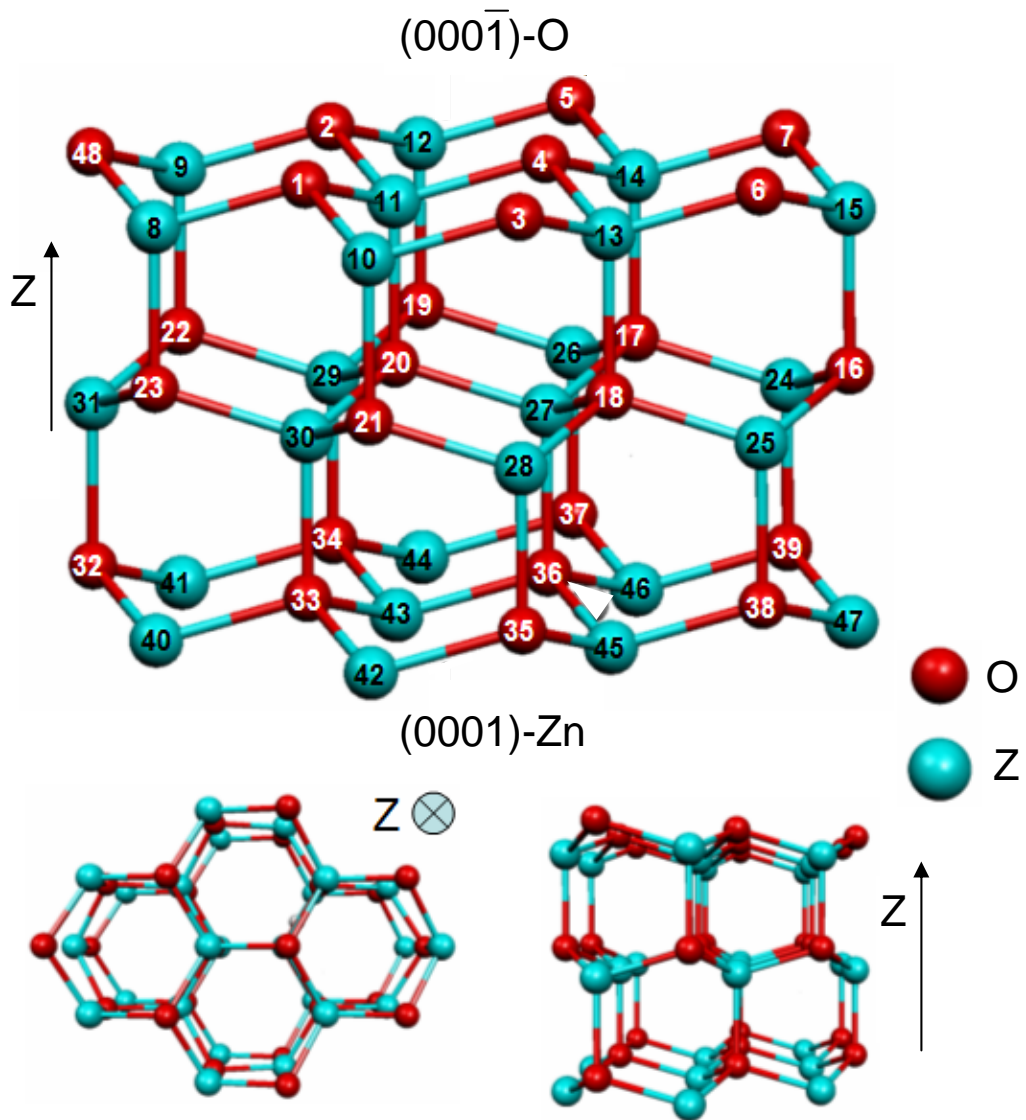


Abbildung 5.6: Dreidimensionale Darstellung des 48-atomigen, wurzitartigen ZnO-Clusters (W_48) in verschiedenen Projektionen. $(0001)\text{-Zn}$ und $(000\bar{1})\text{-O}$ Oberflächen sind angegeben.

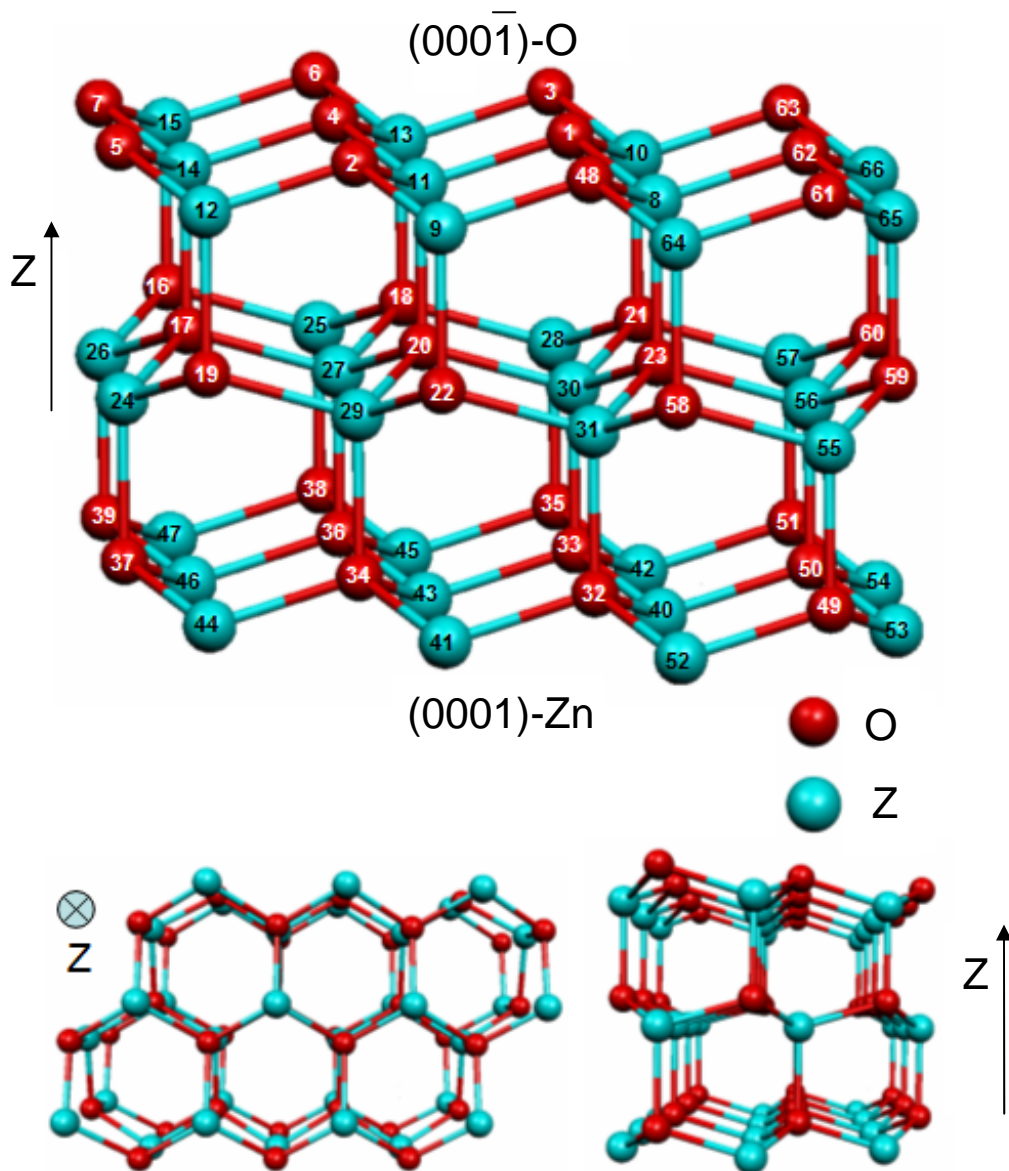


Abbildung 5.7: Dreidimensionale Darstellung des 66-atomigen, wurzartigen ZnO-Clusters (W_{66}) in verschiedenen Projektionen. $(0001)\text{-Zn}$ und $(000\bar{1})\text{-O}$ Oberflächen sind angegeben.

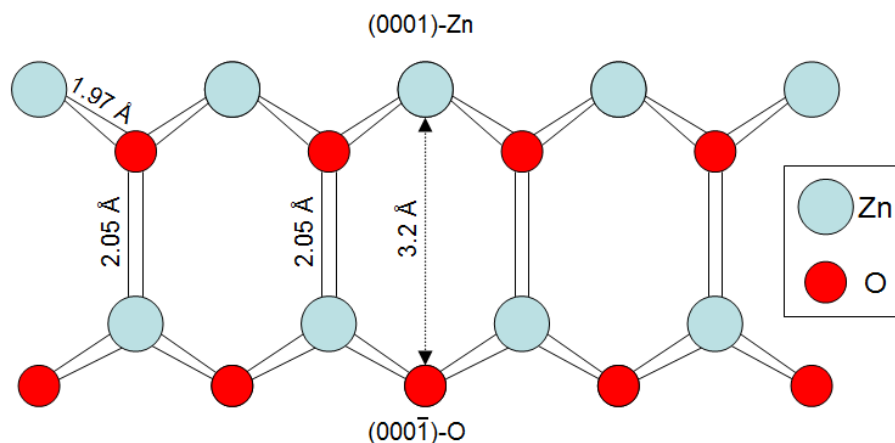


Abbildung 5.8: Schematische dreidimensionale Darstellung von einem Fragment einer ZnO wurtzitatigen Struktur. Sowohl die Bindungsabstände als auch die (0001)-Zn und (000 $\bar{1}$)-Oberflächen sind angegeben.

5.4 Sphärische ZnO-Clustermodelle

Molekulardynamik- und Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen geben Hinweise darauf, dass die fulleren-ähnlichen Zn_iO_i -Verbindungen mit $i \geq 11$ stabil sind. J. M. Matxain et al. haben die aus Zn_2O_2 -Rhomben und Zn_3O_3 -sechseckigen Ringen bestehenden Strukturen bis auf die kugelartige $Zn_{15}O_{15}$ auf den CCSD(T)- und B3LYP-Niveaus berechnet.^{35,36} Ihre Ergebnisse deuten darauf hin, dass solche sphärischen Cluster eine mögliche Existenzform von ZnO-Nanostrukturen darstellen, deren mögliches Auftreten bei der Strukturbestimmung auf jeden Fall in Betracht genommen werden sollte.

Die $Zn_{15}O_{15}$ -Struktur ist in Abbildung 5.9, a dargestellt. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen wurtzitatigen Strukturen sind hier alle Atome dreifachkoordiniert. Beide Stirnseiten der Struktur stellen Zn_3O_3 -Sechsecke dar, neben denen sich abwechselnd sechs Zn_2O_2 -Rhomben und sechseckige Zn_3O_3 -Ringe befinden (drei von jedem Typ auf jeder Seite). Der „Körper“ der Struktur enthält dabei nur Zn_3O_3 -Ringe. Die Zn-O Bindungsabstände betragen 1.89 Å, was dem Wert des Zn-O Bindungsabstandes bei Wurtzitstruktur sehr nahe kommt. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass die Bindungen auf den Stirnseiten, die sich gleichzeitig an den Zn_2O_2 -Rhomben und Zn_3O_3 -Sechsecken beteiligen, ein bisschen länger sind (etwa 1.95 Å), was auf eine „Stauchung“ der Atomstruktur in diesen Bereichen zurückzuführen ist.

Die auf Abbildung 5.9, b, und c dargestellten achtundvierzig- und sechsendsechzigatomigen Strukturen wurden nach demselben Prinzip aufgebaut. Im Folgenden werden die Strukturen dieser Art als Käfigstrukturen-I bezeichnet.

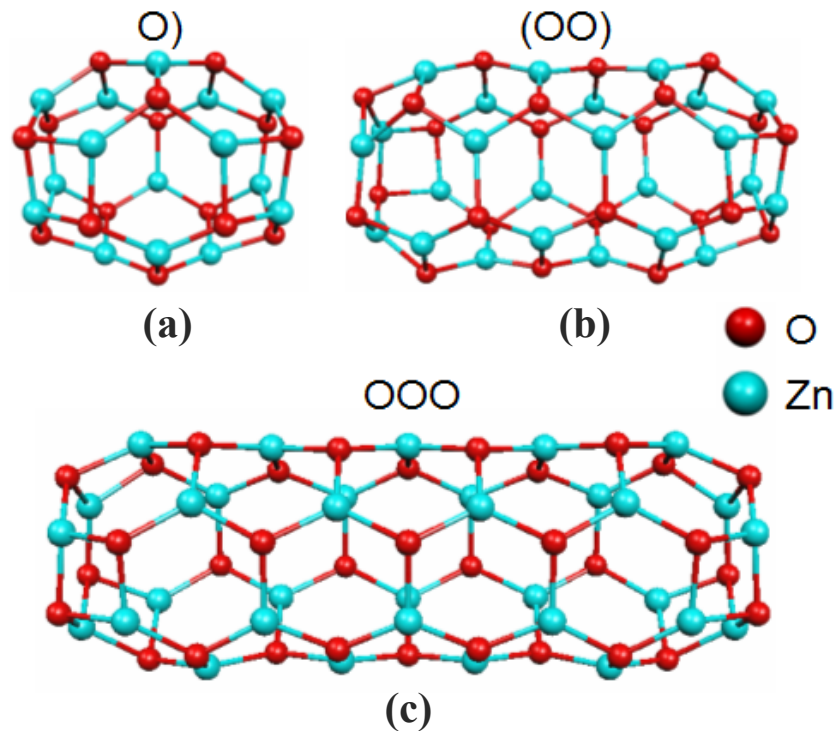


Abbildung 5.9: Dreidimensionale Darstellungen der sphäroidischen ZnO-Nanocluster (Käfigstrukturen-I): a) 30-atomiger, b) 48-atomiger, c) 66-atomiger. Die im Rahmen dieser Arbeit angenommenen Bezeichnungen der Strukturen sind angezeigt.

Es besteht die Möglichkeit, weitere Strukturen dieser Art zu erzeugen, wobei zusätzliche Zn-O Bindungen gebildet werden. Es handelt sich um die Erzeugung der Zn_3O_3 -sechseckigen Ringe, deren Atome vierfachkoordiniert sind. Zwei solche Ringe, durch Zn-O Brückenbindungen verbunden, bilden eine zylinderartige Struktur, deren Entstehen, wie in den folgenden Kapiteln gezeigt wird, in manchen Fällen energetisch günstig ist.

Die einzig mögliche 30-atomige Struktur, die solche Ringe enthält, ist in Abbildung 5.10, a gezeigt. Grob gesehen, setzt sich diese Struktur aus kugel- und zylinderförmigen Teilen zusammen, die beide als Bauelemente für den Aufbau aller anderen (48- und 66-atomige) Strukturen (Abbildung 5.10, b, d -Abbildung 5.11) dienen können.

Um die Beschreibung der Strukturen zu vereinfachen, wurden für die oben vorgestellten Strukturelemente folgende Bezeichnungen eingeführt: Das Symbol „I“ entspricht einem aus vierfachkoordinierten Atomen bestehenden Zn_3O_3 -Ring (dementsprechend weist „II“ auf das Vorhandensein eines zylinderförmigen Bauelementes hin, das aus zwei durch Zn-O Brückenbindungen miteinander verbundenen Zn_3O_3 -Ringern zusammengesetzt ist). Das Symbol „O“ entspricht der kleinsten aller möglichen, 24-atomigen kugelförmigen Struktur, die aus sechs Zn_3O_3 -Ringern und dieselben Anzahl der Zn_2O_2 -Rhomben besteht. Für die Bezeichnung der 30-atomigen kugelförmigen Struktur wird im Folgenden das Symbol „O“ verwendet (Abbildung 5.9, a). In Abbildungen 5.10 - 5.11 sind alle mögliche Strukturen und ihre Bezeichnungen zusammengestellt.

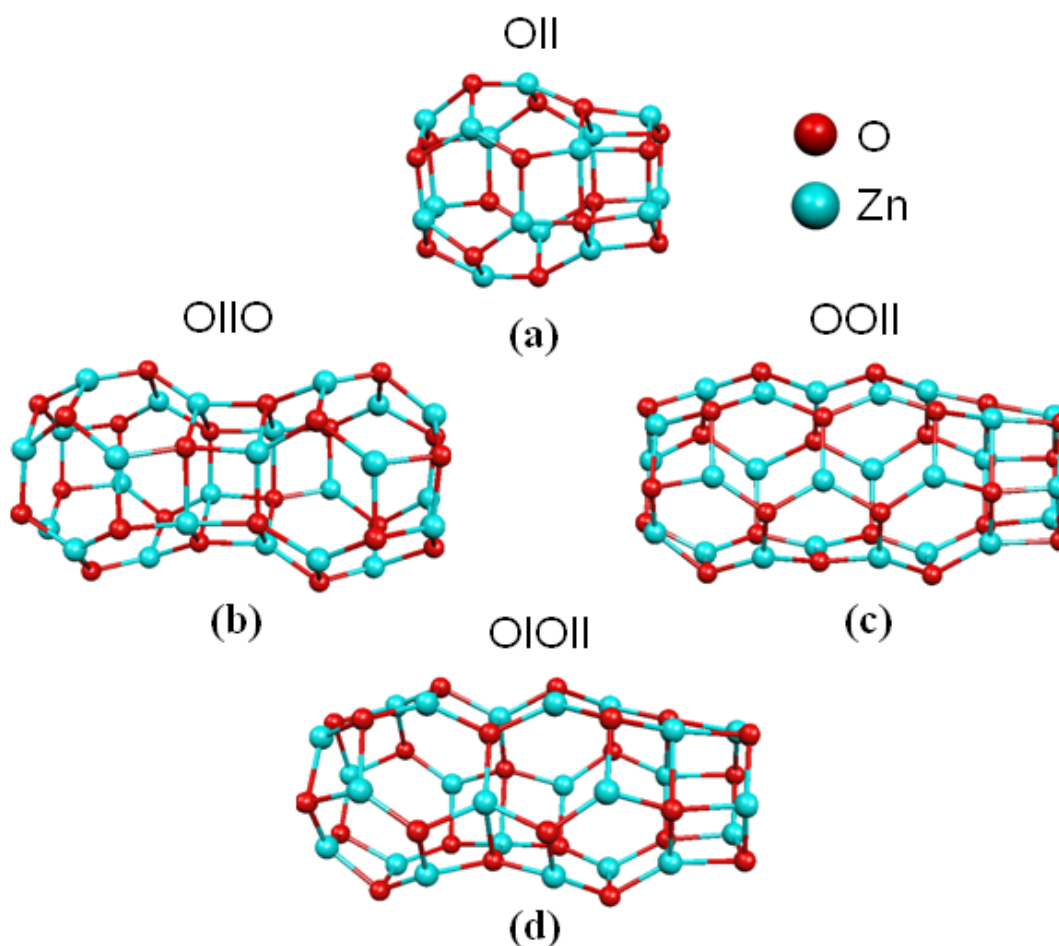


Abbildung 5.10: Dreidimensionale Darstellungen der berechneten Käfigstrukturen mit zusätzlichen Sechsringen (Käfigstrukturen-II): a) 30-atomige Struktur mit zwei gekoppelten Zn_3O_3 -Ringern auf der Stirnseite, b) 48-atomige Struktur mit zwei gekoppelten Ringen im Mittelbereich, c) 48-atomige Struktur mit zwei Ringen auf der Stirnseite, d) Analog zu (c) mit einem zusätzlichen Ring im Mittelbereich.

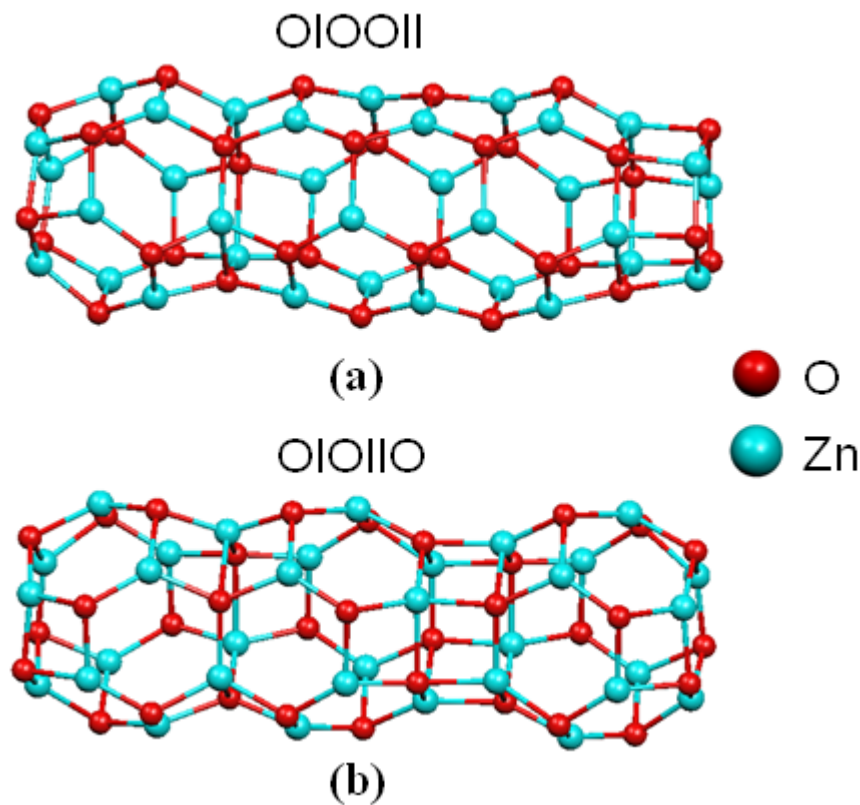


Abbildung 5.11: Dreidimensionale Darstellungen der 66-atomigen Käfigstrukturen mit zusätzlichen Sechsringen (Käfigstrukturen-II): a) Struktur mit drei Ringen, von denen zwei auf der Stirnseite gekoppelt sind, b) Analog zu (a) mit zwei gekoppelten Ringen im Mittelbereich. Die Bezeichnungen der Strukturen sind angegeben.

Der Bequemheit halber wird im Folgenden angenommen, dass alle Strukturen, die „I“, „II“ und „O“ Bauelemente enthalten, die Gruppe Käfig-II bilden.

Man sieht, dass im Fall der „OIIO“ Struktur noch eine alternative Atomanordnung möglich ist. Dafür müssen erst alle Zn(O)-Atome des zum Beispiel rechten „O“-Bauelementes durch O(Zn)-Atome ersetzt werden und danach soll das ganze Segment um 60° um die Hauptachse der Struktur gewendet werden. Der Unterschied zwischen den beiden Isomeren besteht in der Lage der rhombusartigen Ringe auf verschiedenen Seiten des „II“ Bauelementes relativ zueinander. In der auf beschriebene Weise aufgebauten Struktur (wird im Folgendem „OIIO_b“ genannt) liegen die zwei zu den verschiedenen „O“-Bauelementen gehörigen Zn₂O₂-Ringe gegenüber zueinander, während sie bei dem in Abbildung 5.12, a angezeigten Cluster („OIIO_a“) um 60° verschoben sind.

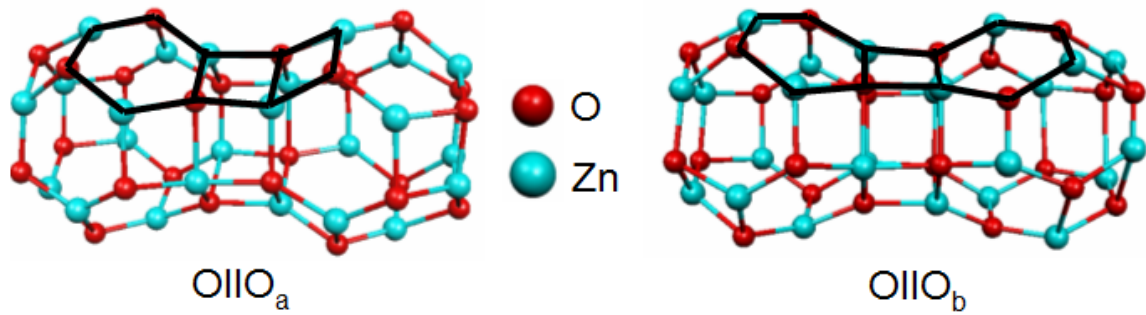


Abbildung 5.12: Dreidimensionale Darstellungen der OIIO_a- (links) und OIIO_b- (rechts) Käfigstrukturen. Schwarze Linien zeigen die unterschiedlichen Anordnungen der Zn₂O₂- und Zn₃O₃-Ringe in den beiden Strukturen.

Die durchgeführten Berechnungen geben Hinweise auf die prinzipielle Möglichkeit von der Existenz noch einer weiteren Atomanordnung, die aber nur unter gewissen Bedingungen entsteht. Die 48-atomige Struktur setzt sich aus drei, miteinander durch Zn₃O₃-Ringe verbundene, kugelförmige Segmente zusammen. Eins davon stellt ein bereits beschriebenes Bauelement „O“ dar. Zwei andere bestehen aus drei miteinander gekoppelten Zn₃O₃-Rhombenpaaren, die so untergebracht sind, dass auf den beiden Stirnseiten Zn₃O₃-Sechsecke entstehen (Abbildung 5.13).

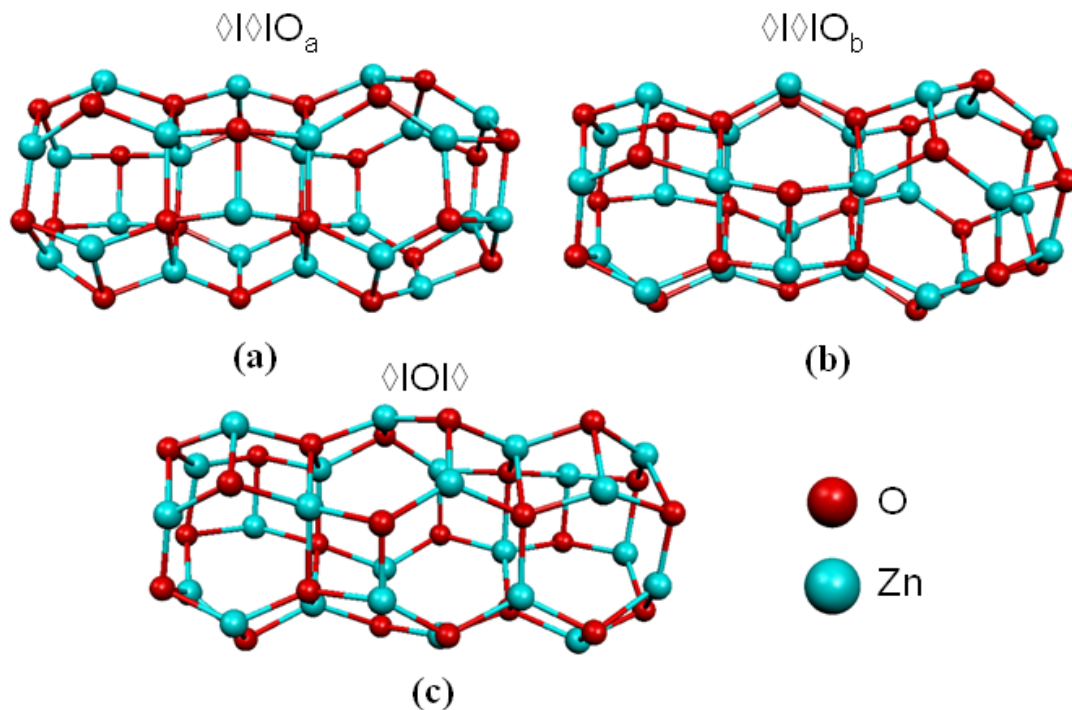


Abbildung 5.13: Dreidimensionale Darstellungen der 48-atomigen ungesättigten Strukturen der Gruppe Käfig-III. Die entsprechenden Strukturbezeichnungen sind angezeigt.

Dabei liegen die Werte sämtlicher Rhombuseckwinkel im Bereich von 86° bis 91° . Die Anzahl der Rhomben beträgt, wie es aus Abbildung 5.13 zu ersehen ist, sechs, wie eigentlich in jeder kugelförmigen Struktur. Ein wesentlicher Unterschied besteht allerdings darin, dass jeder Rhombus in den „O“, „(OO)“, „OOO“ und allen nach demselben Prinzip gebauten Strukturen mit vier sechseckigen Zn_3O_3 -Ringern umgeben ist. In der in Abbildung 5.13 gezeigten Struktur beträgt diese Anzahl nur drei. Im Folgenden wird für die Bezeichnung dieses Bauelementes das Symbol „ \diamond “ verwendet. Aus den Segmenten dieser Art lassen sich durch Umstellung der Bauelemente zwei 48-atomige Strukturen aufbauen (Gruppe Käfig-III): Bereits beschriebene „ $\diamond I \diamond I O$ “ und „ $\diamond I O I \diamond$ “. Das Vorhandensein des Symbols „I“ in diesen beiden Bezeichnungen betont die Tatsache, dass die „ \diamond “ und „O“ Struktursegmente durch Zn_3O_3 -Ringen aus vierfachkoordinierten Atomen miteinander verbunden sind. Außerdem kann man aus dem „ $\diamond I \diamond I O$ “-Cluster auf dieselbe Weise wie bei den „ $O I I O_a$ “- und „ $O I I O_b$ “-Strukturen noch ein weiteres Isomer aufbauen (siehe Abbildung 5.13, b).

5.5 Allgemeine Details der Berechnungen

Alle Rechnungen sind auf dem DFT (BP86) Niveau unter der Verwendung vom TURBOMOLE 5.6 Programmpaket durchgeführt worden. Die 28 Elektronen der inneren Schalen an allen Zn-Atomen wurden durch ein Stuttgart-Pseudopotential³⁷ ersetzt und die restlichen mit dem zugehörigen Basissatz beschrieben. Um das Problem der verkehrten Ladungsverteilung bei der Berechnung der äußerst kleinen Clustermodelle zu vermeiden, wurden aus diesem Basissatz die flachsten Funktionen mit den Exponenten 0.06 (s) und 0.04 (p) entfernt. An alle O-Atome wurde TURBOMOLE Standardbasisset (def-SV(P)) verwendet. Bei allen Rechnungen wurde die RI-Näherung benutzt. Zwei Typen von Randbedingungen wurden eingesetzt. Im ersten Schritt berechneten wir Strukturen ohne jegliche Absättigung, um die Ergebnisse mit den uns zur Verfügung stehenden Literaturdaten vergleichen zu können. Danach wurden die Ausgangsstrukturen (nicht optimierten) auf verschiedene Art und Weise gesättigt. Die Arten der Absättigung werden in den folgenden Kapiteln beschrieben. Da die einander entsprechenden wurzitzartigen und sphäroidischen Cluster eine ungleiche Anzahl von Oberflächenatomen enthalten, die abgesättigt werden können, wurde die Bildungsenergie nach folgender Formel errechnet:

$$U \equiv \Delta E_{gesamt}^{el} = E_{gesamt}^{el} - (N_{ZnO} E_{Zn(OH)_2(H_2O)_2}^{el} - (3N_{ZnO} - M) E_{H_2O}^{el}) \quad (5.8)$$

wobei E_{gesamt}^{el} der elektronische Anteil der Gesamtenergie eines abgesättigten Clusters und N_{ZnO} die Anzahl der Zn-O Bindungen in der ungesättigten Zn_iO_i -Struktur (mit anderen Worten ist das der Wert von i) sind. M gibt die Anzahl der auf der Clusteroberfläche adsorbierten Wassermoleküle an und $E_{Zn(OH)_2(H_2O)_2}^{el}$ - die gesamte, elektronische Energie eines Clusters, der aus einem $Zn(OH)_2$ und den zwei, mit ihm durch elektrostatische Kräfte verbundenen H_2O Molekülen besteht. Die Wahl dieser Struktur als Bezugspunktes bei den Berechnungen der Bildungsenergie beruht darauf, dass ein einzelnes Zn^+ -Ion in einer neutralen wässrigen Lösung mit zwei OH^- -Ionen reagiert. In dieser Verbindung wird die Elektronendichte vom Zn-Atom auf die beiden O-Atome abgezogen, wodurch es eine partielle positive Ladung erhält. Das führt zum Entstehen des in Abbildung 5.14 angezeigten Komplexes, in dem zwei Wassermoleküle durch elektrostatische Anziehungskräfte mit dem positivgeladenen Zn-Atom verbunden sind. Die Strukturparameter dieses Molekülkomplexes wurden auf verschiedenen numerischen Niveaus (Molekulardynamik, DFT (BP86)) optimiert. Dabei wurden tetraederartige und flache Ausgangsstrukturen in Betracht gezogen. In allen Fällen führt die Optimierung zu erheblichen Strukturverzerrungen, bei denen die Symmetrie der Ausgangsstruktur verloren geht.

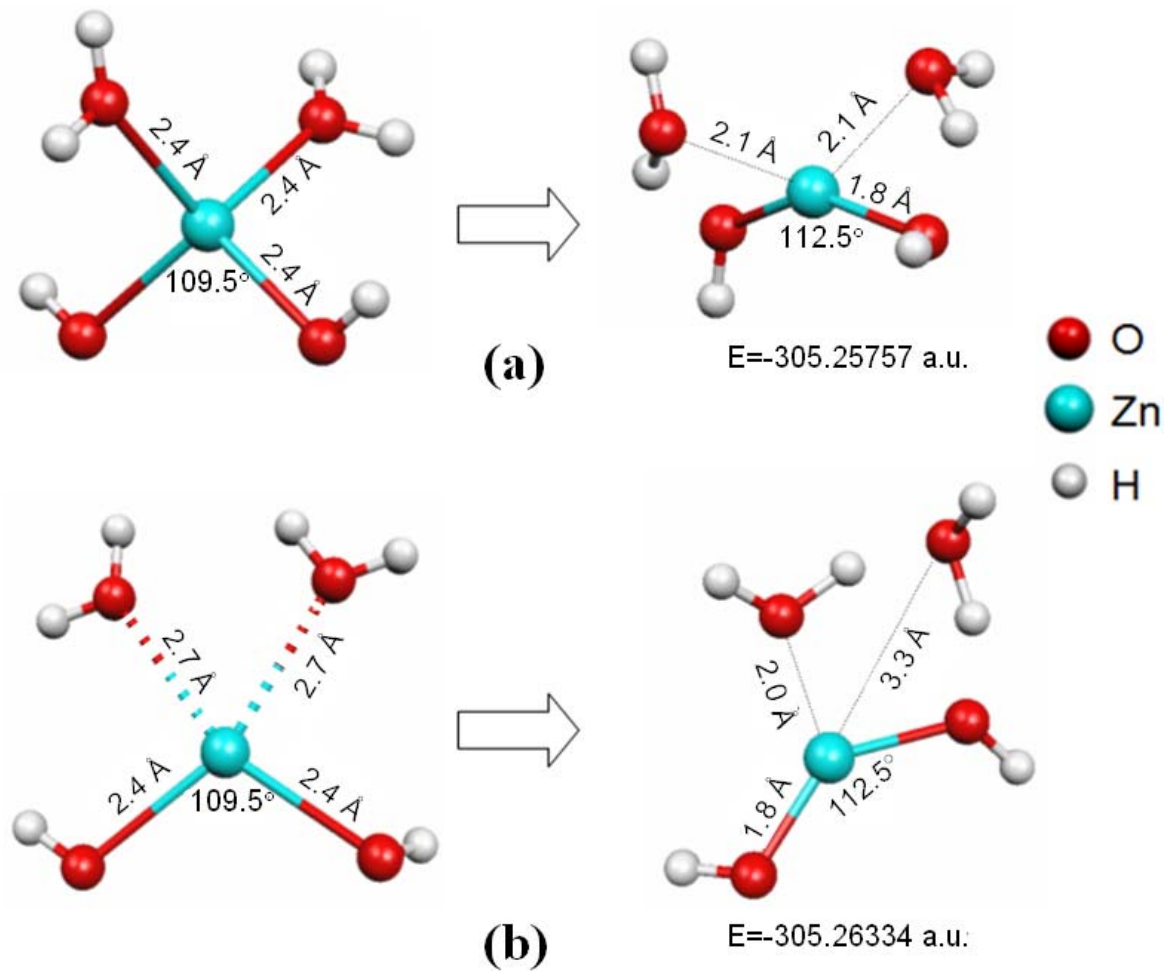


Abbildung 5.14: Dreidimensionale Darstellungen des $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ -Komplexes in der Gasphase vor (links) und nach (rechts) der Geometrieoptimierung in Abhängigkeit von den verschiedenen Typen der Ausgangsstrukturen: a) Tetraederartige, b) Flache (Zn- und alle O-Atome liegen in einer Ebene). Die Werte der elektronischen Gesamtenergie (E) sind in a.u. angegeben.

Im Fall der tetraederartigen Ausgangsstruktur sind die O-Atome beider Wassermoleküle nach der Optimierung etwa 2.12 \AA vom Zn-Atom entfernt (hier und im Folgenden geht es um den Abstand zwischen dem Zn- und O-Atomen). Alle O-Atome liegen fast in einer Ebene und der Valenzwinkel beim Zn-Atom beträgt 112.5° .

Im zweiten Fall einer flachen Anfangsgeometrie entfernt sich ein Wassermolekül auf einen Abstand von etwa 3.3 \AA von dem Zn-Kernatom, das zweite bewegt sich fast nicht und bleibt ungefähr 2 \AA vom Zn entfernt. Der Valenzwinkel beträgt wie im vorherigen Fall etwa 112° . Grundsätzlich wichtig ist die Tatsache, dass diese Struktur um etwa 16 kJ/mol stabiler ist als die, welche das Ergebnis der Optimierung der tetraederartigen

Ausgangsstruktur darstellt. Infolgedessen wurde im Folgenden bei den Berechnungen der Bildungsenergie in der Gasphase für $E_{\text{Zn(OH)}_2(\text{H}_2\text{O})_2}^{\text{el}}$ den Wert -305.263339 a.u. benutzt.

Die Rechnungen wurden auch über das COSMO durchgeführt. Ein ganz allgemeines Ergebnis für alle im Rahmen dieser Arbeit berechneten Strukturen besteht darin, dass der Einfluss des COSMO-Solvatationsmodells auf die geometrischen Parameter des $\text{Zn(OH)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ -Komplexes sehr gering ist (Abbildung 5.15). Die Gesamtenergie ist allerdings um etwa 472 kJ/mol niedriger als bei der stabilsten Struktur in der Gasphase (Abbildung 5.14, b).

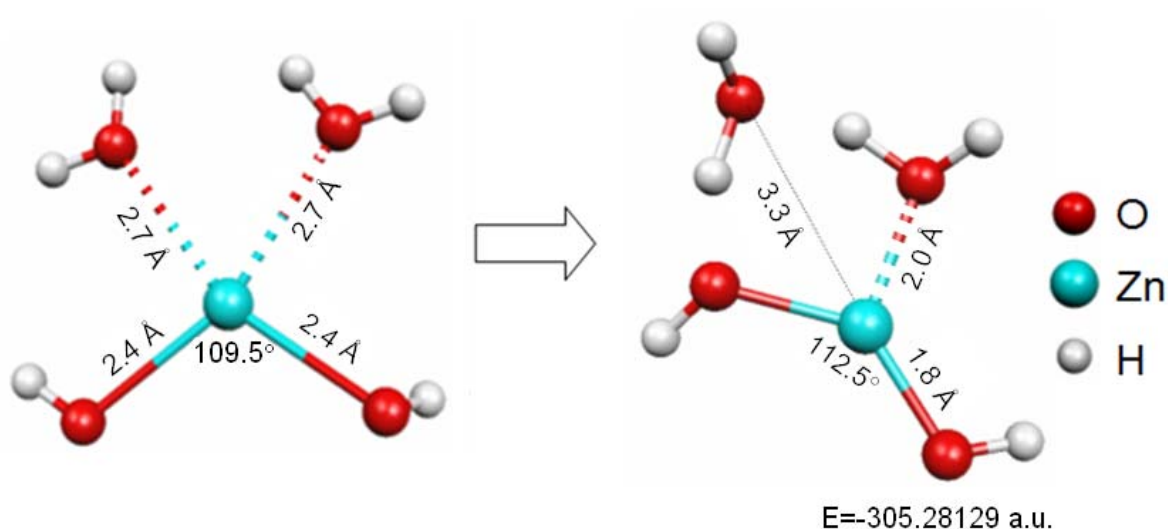


Abbildung 5.15: Dreidimensionale Darstellung des $\text{Zn(OH)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ -Komplexes vor (links) und nach (rechts) der Geometrieoptimierung im Rahmen der COSMO.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss von der Wasserlösung auf die ZnO-Strukturen mit Hilfe von COSMO ($\epsilon = 78.2$) simuliert.

5.6 Vergleich der Bildungsenergien der wurzartigen und sphärischen ZnO-Nanocluster

5.6.1 Ungesättigte Strukturen

Bei allen wurzartigen Strukturen hat die Relaxation eine „Abflachung“ der ZnO-Schichten zur Folge. Mit anderen Worten, nach der Geometrieoptimierung liegen alle zu einer Unterschicht gehörige Zn- und O-Atome in einer Ebene. Der Abstand zwischen den benachbarten Schichten beträgt etwa 1.98 Å. Als ganz flach können diese Schichten

allerdings nicht bezeichnet werden, da die maximale Abweichung von dem Wert 1.98 Å bei 0.06 Å liegt. Für die Verteilung der Bindungsabstände lässt sich keinerlei Regel oder irgendeine Abhängigkeit erkennen. Der Abstand zwischen den im Mittelbereich des 30-atomigen Clusters liegenden Zn₂₀ und O₁₄ beträgt 1.95 Å, zwischen den Bulkatomen (Zn₂₇ und O₂₀) der 48-atomigen Struktur - etwa 2.07 Å und bei dem 66-atomigen Cluster - zwischen den Zn₂₀ und O₃₀ - 1.97 Å. Auf der Oberfläche verteilen sich die Bindungsabstände ziemlich unregelmäßig und liegen alle im Bereich von 1.88 Å bis 2.02 Å. Der Abstand zwischen den ZnO-Schichten am Rand des 30-atomigen Clusters beträgt im Durchschnitt etwa 1.98 Å und im Mittelbereich ungefähr 2.12 Å. Die gleiche Tendenz wurde auch bei der 48-atomigen Struktur festgestellt. Am Rande sind die benachbarten Schichten im Durchschnitt auf 2.0 Å voneinander entfernt und im Mittelbereich vergrößert sich der Abstand bis auf 2.26 Å. Das Ganze bleibt auch im Fall der 66-atomigen Struktur gültig.

Die Verflachung der Schichten während der Geometrieoptimierung lässt sich auf die bereits im Kapitell 1 besprochene Tatsache zurückführen, dass das große Gesamtdipolmoment die Instabilität der Struktur verursacht. In unserem Fall eines aus weniger als hundert Atomen bestehenden Clusters kann diese Schlussfolgerung am einfachen Beispiel eines Systems aus vier Atomen veranschaulicht werden. Es ist offensichtlich, dass die Energie einer Ladungsanordnung aus drei gleichen, sich in den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks befindenden negativen Punktladungen, und einer positiven Punktladung ein globales Minimum einnimmt, wenn die positive Ladung im Mittelpunkt des Dreiecks liegt. Die positive Ladung entspricht in diesem Beispiel einem Zn-Atom auf der (0001)-Zn Oberfläche, das sich in einer idealen Wurtzitstruktur über der Ebene eines gleichseitigen Dreiecks mit negativ geladenen O-Atomen in den Ecken befindet. Es ist vollkommen klar, dass die Oberfläche bei der Abflachung der ZnO-Unterschichten die entscheidende Rolle spielt, da die Summe aller auf das Zn-Atom wirkenden elektrostatischen Kräfte nur für die Oberflächenatome ungleich Null ist (Abbildung 5.16). Die Abflachung der ZnO-Oberflächenschicht verursacht den Bruch des elektrostatischen Gleichgewichts im Kristall, was sich in den Kristall hinein fortsetzt. Die geringere Größe betrachteten wurtzitartigen Cluster verstärkt den Effekt.

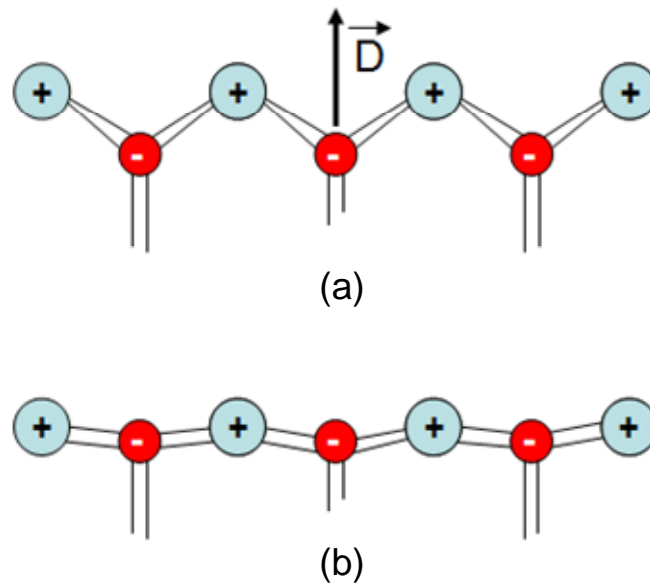


Abbildung 5.16: Einer der möglichen Mechanismen des Verschwindens des gesamten Dipolmomentes durch die Abflachung der ZnO-Unterschichten in einem wurzitartigen ZnO-Cluster: a) Schematische Darstellung von einem Fragment einer idealen Wurtzitstruktur (Ausgangsstruktur), b) die Atomanordnung nach der Geometrieoptimierung.

Bemerkenswert ist auch, dass die von uns durchgeführten Berechnungen mit COSMO (im „Wasser“) zu gleichen Ergebnissen führten. Man kann also annehmen, dass die Strukturparameter aller oben vorgestellten Clustermodelle nur schwach von den Umgebungsbedingungen abhängen. Bis auf die „ Δ IO führt die Geometrieoptimierung der ungesättigten sphäroidischen Moleküle in beiden Phasen (in der Gasphase und im Wasser) nur zu vernachlässigbar geringeren und ziemlich chaotisch verteilten Verzerrungen. Die „ Δ IO_a“- und „ Δ IO_b“-Strukturen erwiesen sich dabei als äußerst instabil und während der Optimierung verwandeln sich sowohl in der Gasphase als auch im Wasser in den IO_a-Cluster. Der Energiegewinn bei dieser Transformation beträgt 1238.74 kJ/mol (Gasphase), sowie 1164.57 kJ/mol (Wasser). Die Gesamtenergien der Ausgangsstrukturen sind gleich. Im Fall des „ Δ IO“-Clusters führt die Geometrieoptimierung zum Verschwinden eines der beiden Zn₃O₃-Ringe aus den vierfach koordinierten Atomen und, als Folge, zum Entstehen der in Abbildung 5.17 dargestellten Struktur, für die im Folgenden die Bezeichnung „ Δ IO“ verwendet wird.

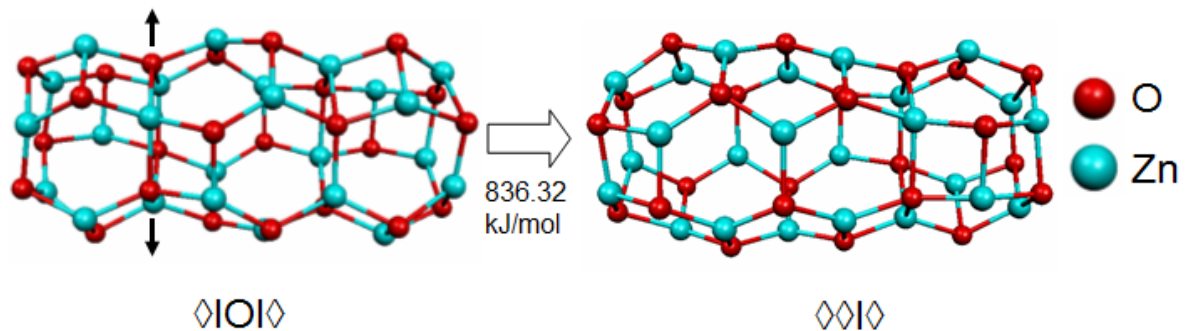


Abbildung 5.17: Dreidimensionale Darstellung der $\diamond\diamond\text{I}\diamond$ Struktur (rechts), die infolge der Geometrieoptimierung des $\diamond\text{I}\text{O}\text{I}\diamond$ -Clusters (links) entstanden ist.

Die Instabilität aller Strukturen dieser Art lässt sich auf die bereits erwähnte Tatsache zurückführen, dass jedes Rhombussegment nur mit den drei sechseckigen Ringen gekoppelt ist. Das Vorhandensein einer rhombusähnlichen Atomanordnung scheint für jegliche ZnO-Verbindung ein sehr kritischer Punkt zu sein, da dadurch eine zusätzliche Spannung in der atomaren Struktur verursacht wird. Das Vorhandensein der sechseckigen Zn_3O_3 -Ringe ermöglicht im Gegenteil eine Verringerung der Spannung, was im Folgenden an zahlreichen Beispielen gezeigt wird.

Der starke Einfluss der Wasserumgebung auf die Parameter der Clustermodelle wurde bei den Berechnungen der Bildungsenergie herausgestellt. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Tabelle 5.2: Bildungsenergien der ungesättigten Cluster. Alle Werte sind in kJ/mol angegeben und auf die Anzahl der ZnO-Einheiten normiert. Die stabilsten Strukturen aus der Gruppe Käfig-II sind rot markiert.

Clustergröße	Bezeichnung	Bildungsenergie (kJ/mol)	
		Gasphase	Wasser
30	W_30	112.0	59.0
	(O)	101.9	50.8
	OI	101.8	51.0
48	W_48	90.0	41.2
	(OO)	87.0	39.1
	OHO	84.9	36.9
	OOH	88.3	40.1
	OIOH	88.1	39.8
66	W_66	81.5	31.1
	OOO	80.5	32.6
	OIOOH	81.8	33.6
	OIOHO	79.5	31.5

Vor allem ist daraus zu sehen, dass alle im Rahmen der COSMO (im Folgenden „im Wasser“ genannt) berechneten Strukturen deutlich stabiler sind, als in der Gasphase. Der Unterschied zwischen den Werten in den verschiedenen Phasen beträgt durchschnittlich etwa 40-50 kJ/mol. Die Verhältnisse der Bildungsenergie der stabilsten Strukturen aus den verschiedenen Gruppen sind in Abbildung 5.18 gezeigt.

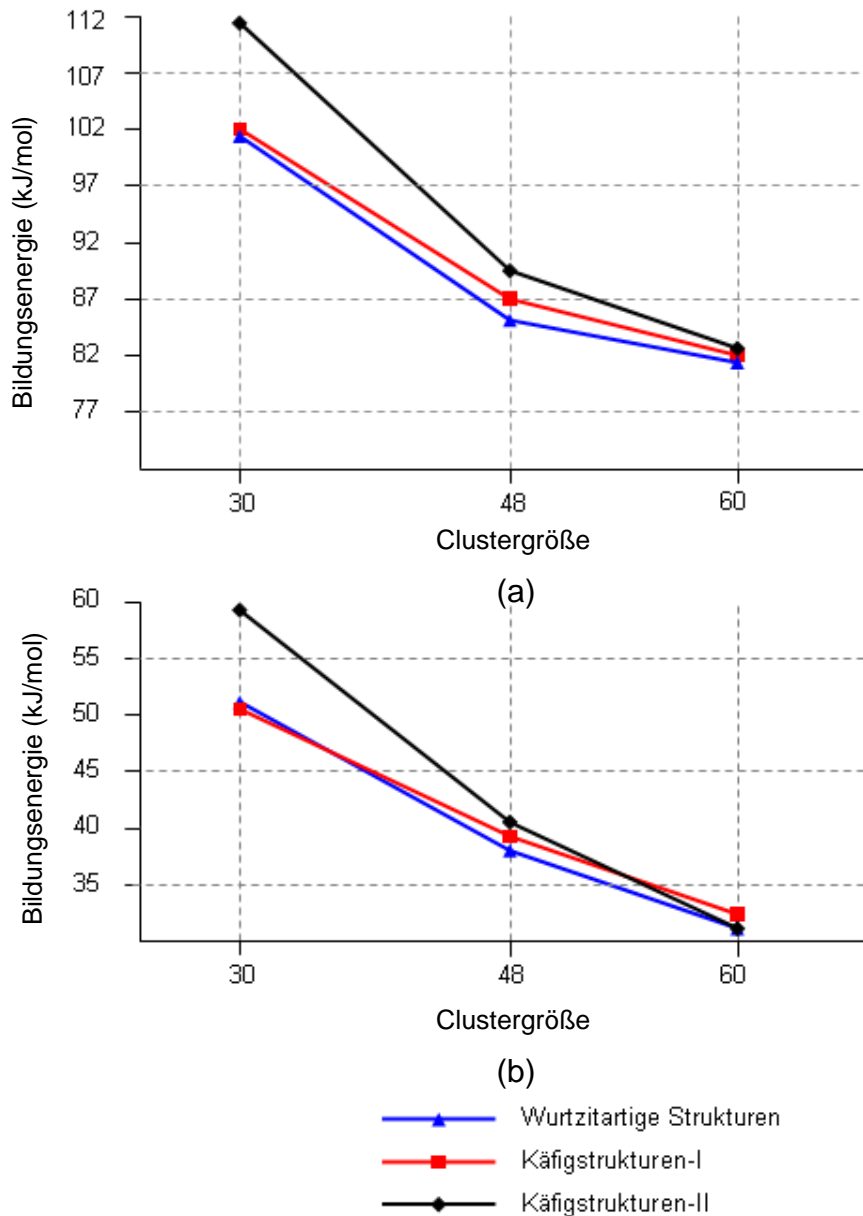


Abbildung 5.18: Das Verhalten der Bildungsenergie der ungesättigten Strukturen aus den verschiedenen Strukturgruppen in Abhängigkeit von der Clustergröße: a) Gasphase, b) COSMO. Die Werte der Bildungsenergie wurden bezüglich der $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ -Einheit berechnet.

Dabei werden aus der Gruppe Käfig-II nur die stabilsten Strukturen angezeigt. So gibt es nur eine 30-atomige Käfigstruktur „OI“, 48-atomige OIIO, die in beiden Phasen energetisch günstiger als OOII und OIOII ist, und bei den 66-atomigen ist OIOIIO stabiler als OIOOII. Der bereits oben erwähnte \diamond IO-Cluster liegt in der Gasphase um etwa 102 kJ/mol in der Bildungsenergie höher als bei der OOII-Struktur, welche die ungünstigste Struktur in der Gruppe Käfig-II darstellt.

In Abbildung 5.18 ist zu sehen, dass die 30- und 48-atomigen sphäroidischen Strukturen im Wasser und in der Gasphase energetisch nennenswert günstiger sind, als die ihnen entsprechenden wurzitzartigen Cluster.

Bei einer weiteren Vergrößerung der Clustermodelle verändert sich die Situation grundsätzlich: Die Bildungsenergie der 66-atomigen Wurtzitstruktur wird in der Gasphase fast gleich und im Wasser niedriger als die Bildungsentalpie der 66-atomigen sphäroidischen OOO-Struktur. Allerdings lassen diese Ergebnisse darauf schließen, dass das Vorhandensein in einer ungesättigten Käfigstruktur der aus vierfach koordinierten Atomen bestehenden Ringe (oder miteinander gekoppelten Ringe) energetisch bevorzugt ist. Die Stabilität der Struktur ist dabei von der Lage eines solchen Ringes bezüglich ihrer Ränder abhängig (in diesem Fall handelt es sich nur um die Stirnseiten). Man sieht, dass die OIIO-Struktur, bei der alle Atome der beiden Ringe vierfachkoordiniert sind, am stabilsten an der Reihe der Käfigstrukturen ist. Wenn sich aber so ein Ring auf der Stirnseite befindet, wie bei den OIOII- und OOII-Strukturen, dann wird der Wert der Bildungsenergie verglichen zum OIIO-Cluster ein bisschen niedriger. Im ersten Fall, der OIOII-Struktur, beträgt der Unterschied 3.2 kJ/mol in der Gasphase und 2.9 kJ/mol im Wasser. Der OOII-Cluster ist dabei um 3.4 kJ/mol ungünstiger als OIIO in der Gasphase und um 3.2 kJ/mol im Wasser. Das Entstehen eines einzelnen Ringes aus vierfachkoordinierten Atomen führt zum geringfügigen Energiegewinn, was am Beispiel der OIOII- und OOII-Cluster gezeigt werden kann. In der Gasphase ist die erste Struktur nur um 0.2 kJ/mol und im Wasser um 0.3 kJ/mol stabiler als OOII. Bei 66-atomigen Strukturen lässt sich dieselbe Tendenz erkennen. Das Vorhandensein der drei Ringe (von denen zwei gekoppelt sind) im „Körper“ des Clusters bei der OIOIIO-Struktur führt in der Gasphase zum Gewinn an Bildungsenergie von 2.3 kJ/mol verglichen zur OIOOII- und 1.0

kJ/mol verglichen zur OOO-Strukturen. Im „Wasser“ verringern sich zwar die beiden Werte bis auf 2.1 kJ/mol und 1.1 kJ/mol, aber die Tendenz bleibt erhalten.

5.6.2 Völlig gesättigte Strukturen

Es wurde angenommen, dass die Wechselwirkung der Oberflächenatome der ZnO-Strukturen mit ihrer wässrigen Umgebung dazu führt, dass alle O-Oberflächenatome einmal mit H-Atomen und alle Zn-Oberflächenatome (sowohl zwei- auch dreifachkoordinierten) einmal mit OH-Gruppen abgesättigt werden (Stelle „on-top“). Dabei wurden in den Ausgangsstrukturen die O-H Bindungen senkrecht zur Clusteroberfläche gerichtet. Die vierfachkoordinierten Atome bei den sphäroidischen Strukturen sind nicht abgesättigt worden. In den folgenden Kapiteln werden die so gesättigten Strukturen zusätzlich mit einem Stern (zum Beispiel OIIO*) markiert.

Die durch Optimierung erhaltenen Cluster sind in den Abbildungen 5.19 - 5.21 gezeigt. Die erste sofort auffallende Folge der Relaxierung stellt das Beibehalten der für die Wurtzitstrukturen charakteristischen Rauheiten der ZnO-Schichten entlang der [100]-Richtung bei allen wurtzitartigen Strukturen dar, was allerdings bei W_30* kaum zu erkennen ist. Man sieht auch, insbesondere am Beispiel der dreißigatomigen Clustermodell, dass die Grenzbereiche (obere und untere Oberflächen) am stärksten verformt sind. Am wenigsten verzerrt ist die W_66* Struktur. Die Verteilung der geometrischen Verzerrungen hat dabei einen ziemlich chaotischen Charakter, so, dass sich keinerlei Regelmäßigkeiten erkennen lassen. Die Bindungsabstände zwischen Zn- und O-Atomen einer Schicht in allen Clustermodelle bleiben im Bereich von 1.9 Å bis 2.2 Å. Die Abstände zwischen den Zn- und O-Atomen von den benachbarten Schichten vergrößern sich in manchen Fällen bis fast 4.0 Å (in Ausgangsstrukturen beträgt die maximale Entfernung zwischen diesen Atomen 3.2 Å).

Das Verhalten der sich auf der (0001)-Zn Oberfläche befindenden OH-Gruppen stimmt mit den Ergebnissen der Rechnungen von Meyer ziemlich gut überein. Die meisten OH-Gruppen des inneren Oberflächenbereichs werden von ihren ursprünglichen „on-top“ Positionen in Richtung der „fcc-hollow“ Adsorptionsstellen verschoben. Insbesondere bei dem W_66-Cluster lässt sich diese Tendenz deutlich erkennen, wo alle „fcc-hollow“ Positionen bis auf eine (Abbildung 5.22) nach der Optimierung besetzt werden. Man sieht

auch, dass die meisten OH-Gruppen des äußeren Oberflächenbereichs nach außen verschoben werden, so dass das Zn-Oberflächenatom und die drei O-Atome der Umgebung fast in einer Ebene liegen. Bemerkenswert ist dabei die Tatsache, dass so ein Verhalten nur für die Gruppen charakteristisch ist, welche die zweifach koordinierten Zn-Grenzatome absättigen. Die OH-Gruppen an den dreifach koordinierten „on-top“ Stellen werden ausnahmslos (selbst bei dem W_30*-Cluster) zwischen allen Atomen der Zn₃O₃-Ringe geteilt.

Äußerst erstaunlich ist in diesem Zusammenhang, dass der Einfluss der wässrigen Absättigung auf die geometrischen Parameter der Käfigstrukturen sehr gering ist. Das Innere der ZnO-Strukturen kann bei diesen Clustern als fast unverzerrt bezeichnet werden (Abbildungen 5.23 - 5.24). Erwähnenswert ist, dass in manchen Fällen Wassermoleküle durch die Rekombination von OH-Gruppen mit Protonen aus der Oberfläche der Cluster entstehen.

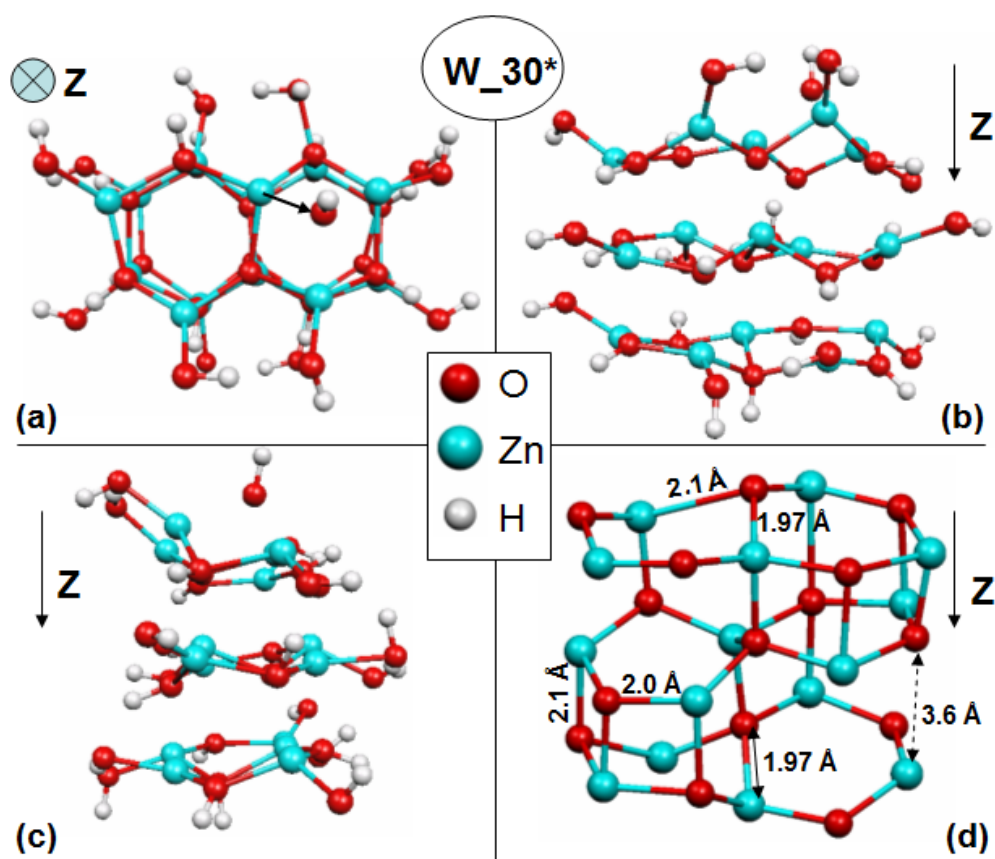


Abbildung 5.19: Verschiedene Projektionen der W₃₀* geometrieoptimierten Struktur.

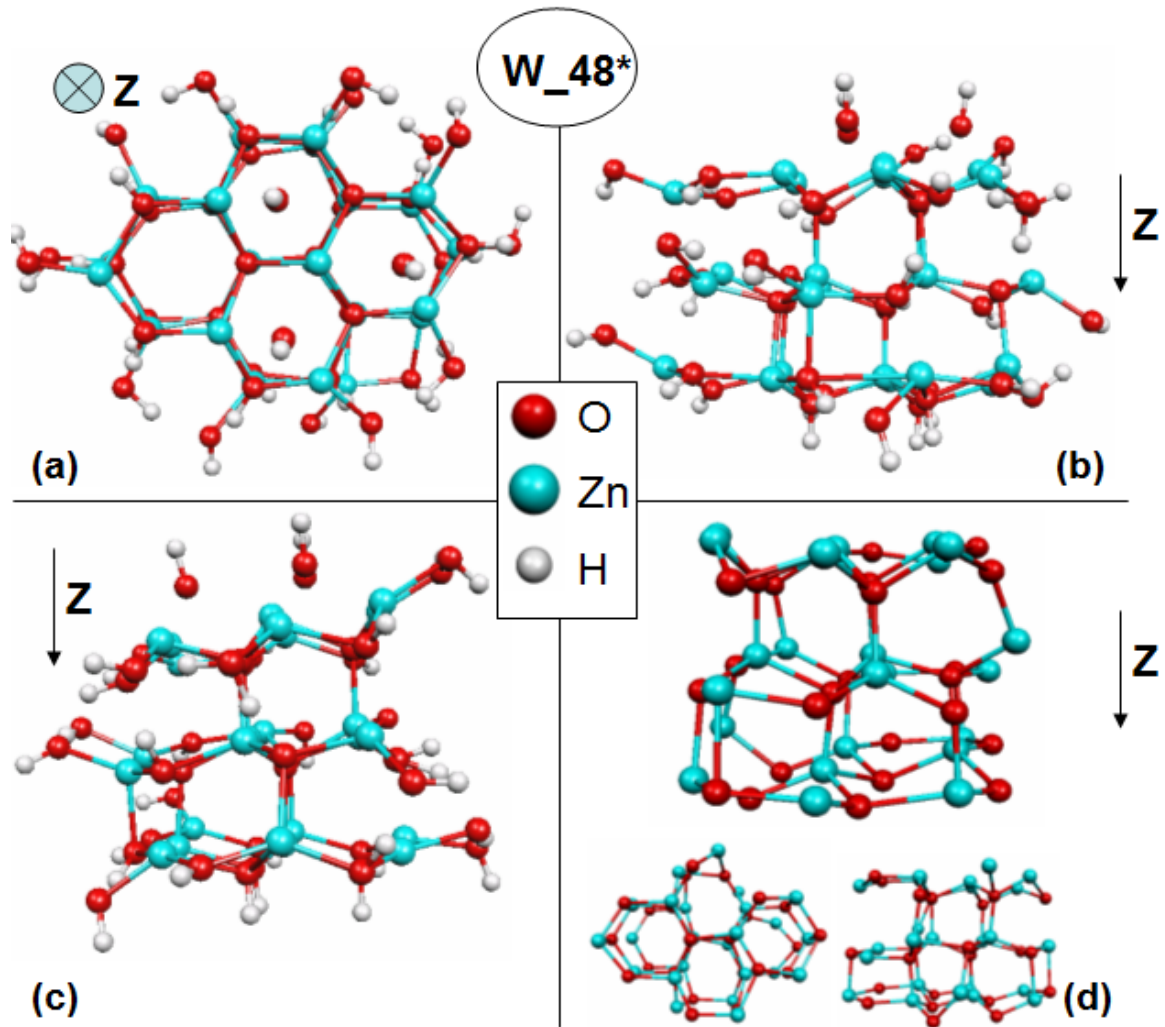


Abbildung 5.20: Verschiedene Projektionen der W₄₈* geometrieoptimierten Struktur.

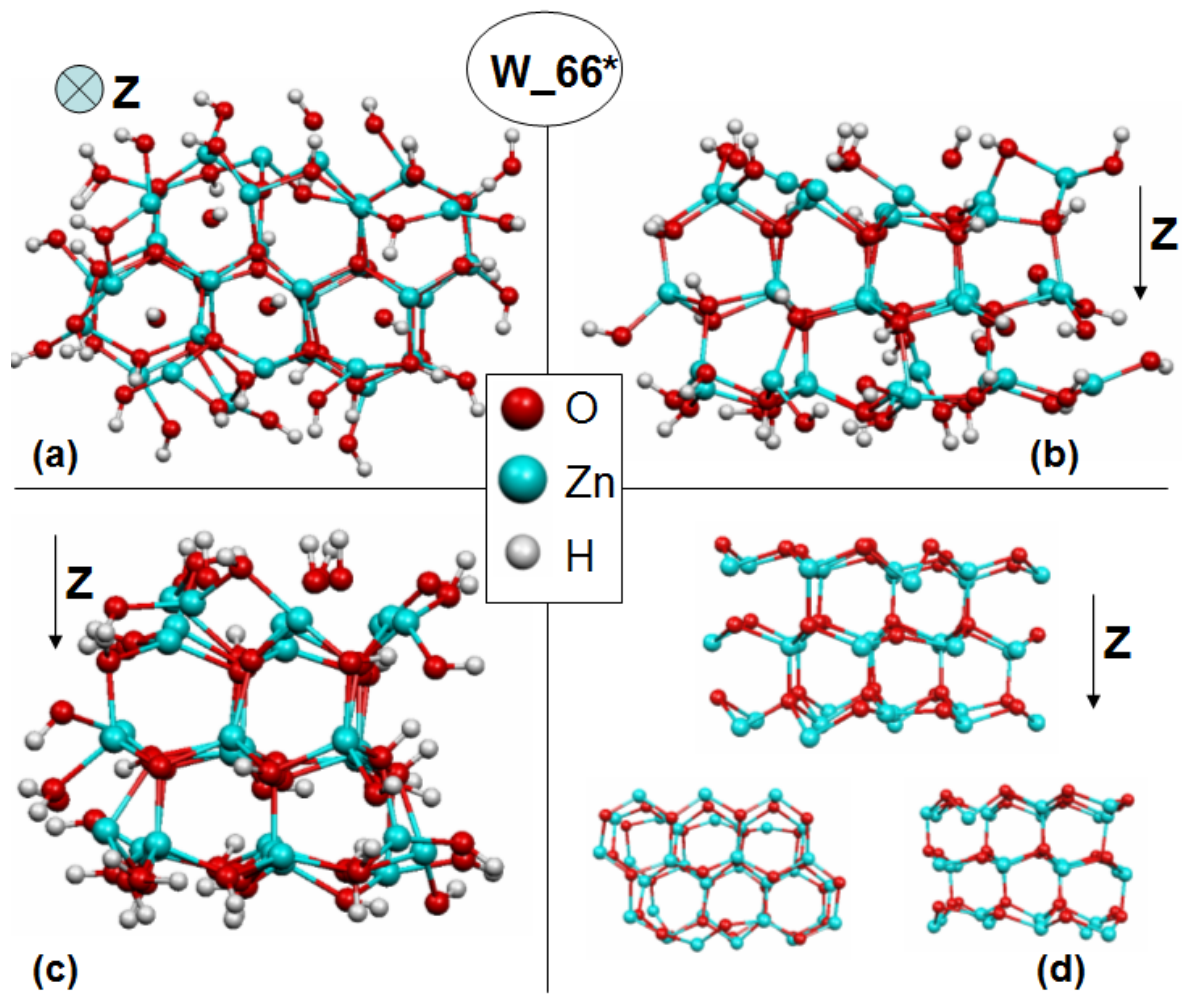


Abbildung 5.21: Verschiedene Projektionen der W₆₆* geometrieoptimierten Struktur.

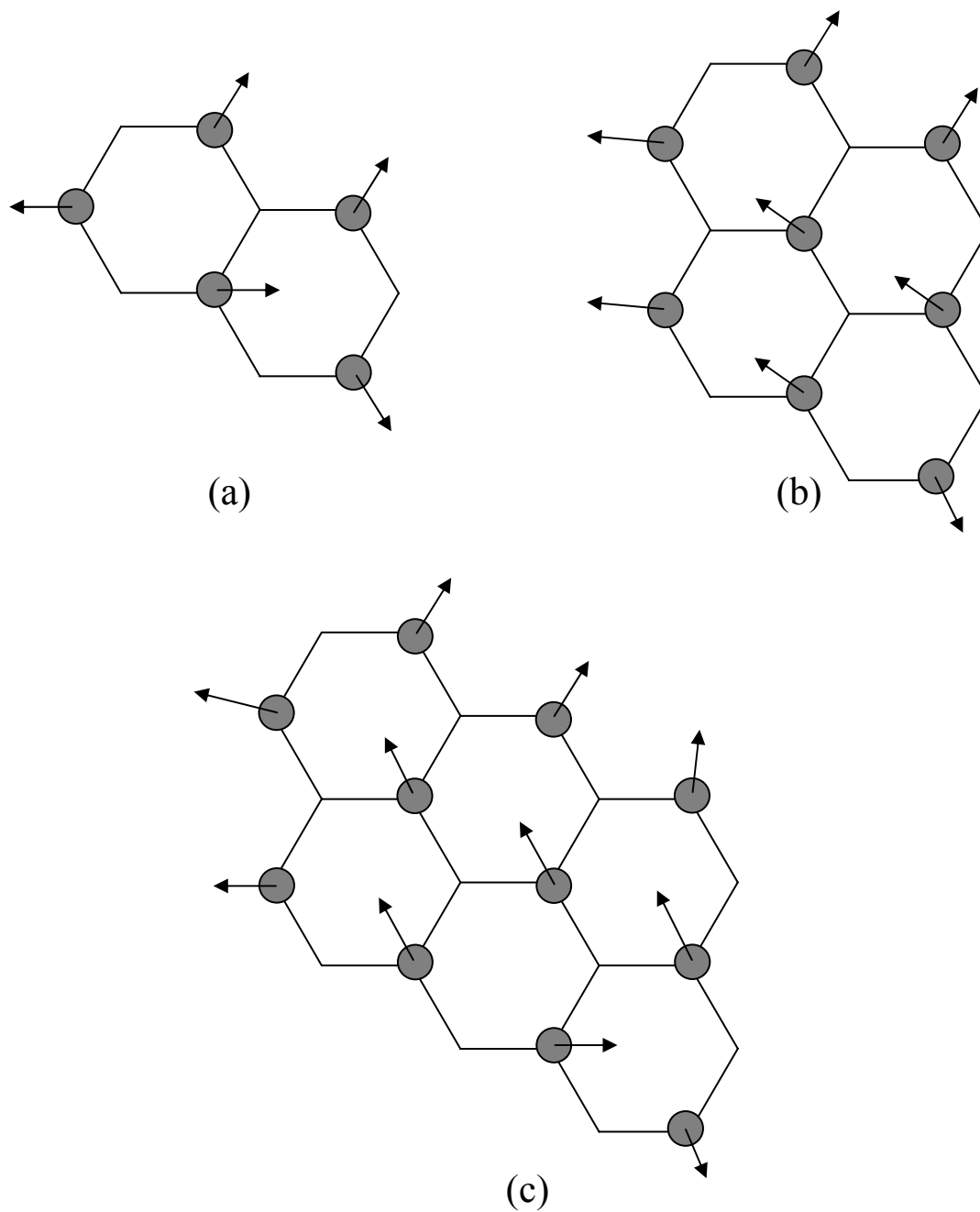


Abbildung 5.22: Schematische Darstellungen der (0001)-Zn Oberfläche bei den (a) 30-, (b) 48- und (c) 66-atomigen wurfartigen Clustern. Die schwarzen Pfeile geben die Verschiebungen der OH-Gruppen von ihren ursprünglichen „on-top“-Stellen während der Geometrieoptimierung an.

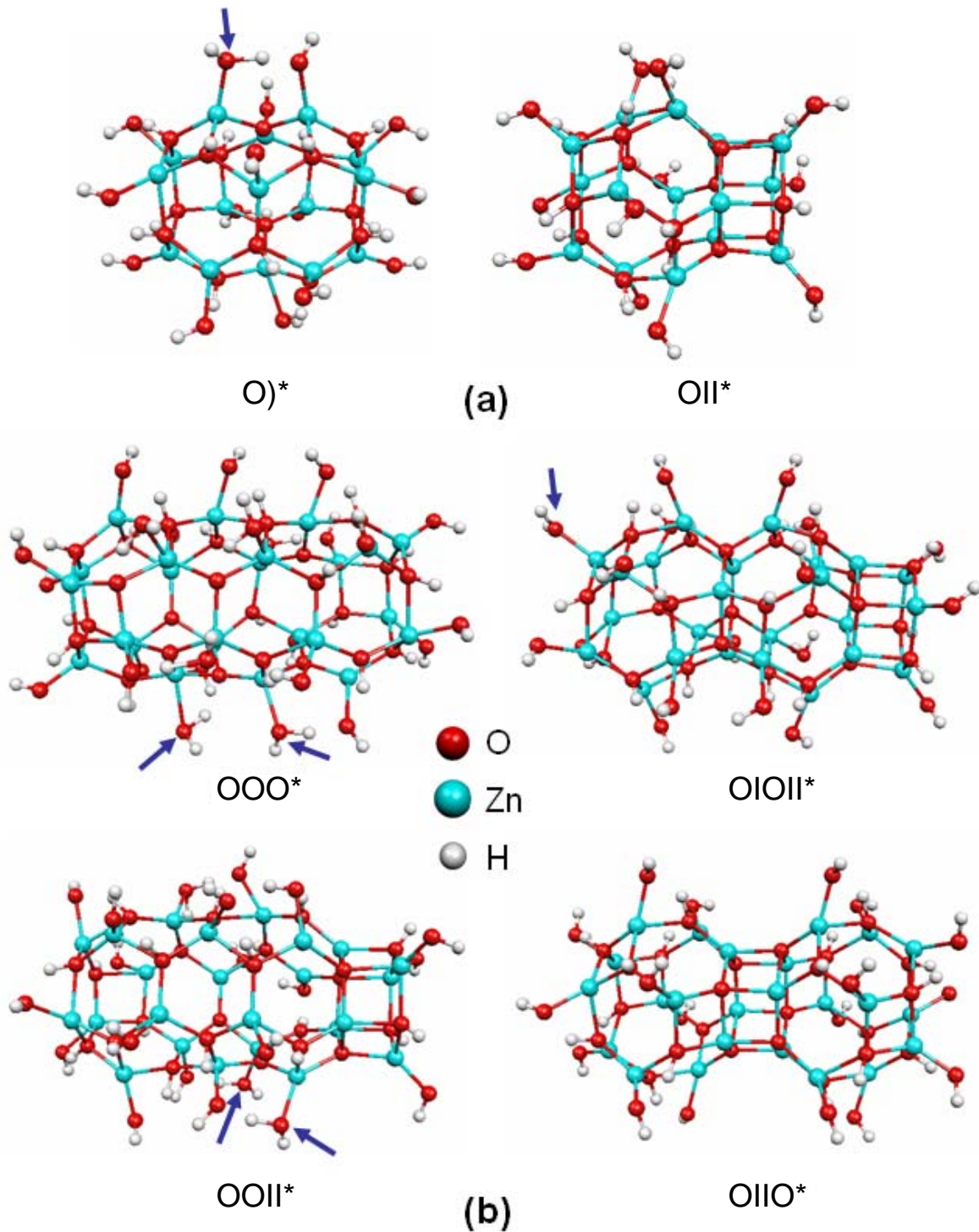


Abbildung 5.23: Völlig abgesättigte Käfigstrukturen nach der Geometrieoptimierung: a) 30-atomige, b) 48-atomige. Blaue Pfeile zeigen Wassermoleküle an, die während der Optimierung aus den OH-Gruppen und Protonen von der Oberfläche entstehen.

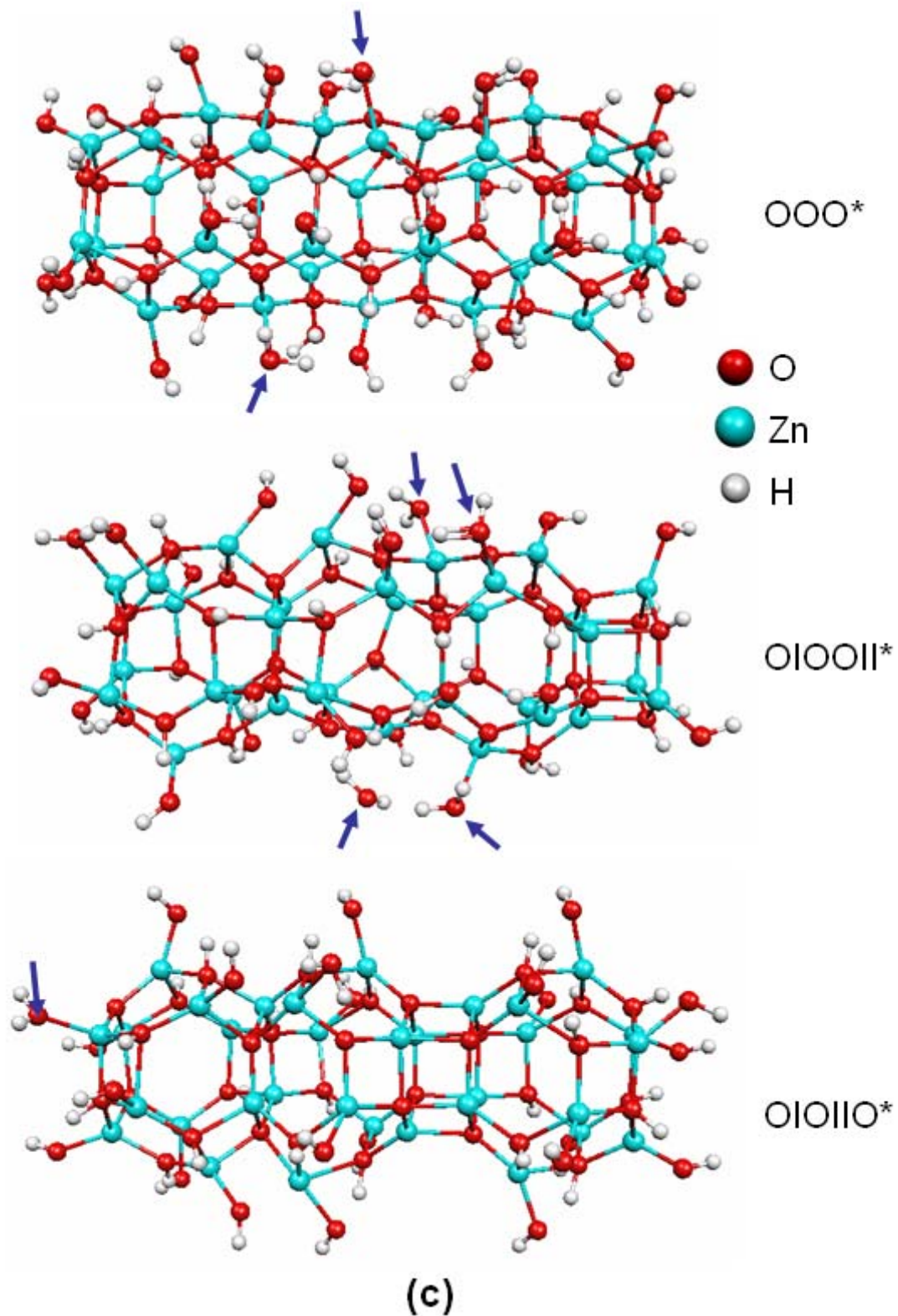


Abbildung 5.24: Völlig abgesättigte 66-atomige Käfigstrukturen nach der Geometrieoptimierung. Blaue Pfeile zeigen die während der Optimierung entstehenden Wassermoleküle aus den OH-Gruppen und den von der Oberfläche abgerissenen H^+ -Kationen.

Die Bildungsenergien der untersuchten Cluster sind in Tabelle 5.3 zusammengestellt.

Tabelle 5.3: Bildungsenergien der abgesättigten Cluster. Alle Werte sind in kJ/mol angegeben und auf die Anzahl der ZnO-Einheiten normiert. Die stabilsten Strukturen aus der Gruppe Käfig-II sind rot markiert.

Clustergröße	Bezeichnung	Bildungsenergie (kJ/mol)	
		Gasphase	Wasser
30	W_30*	-18.02	-41.96
	O)*	-1.73	-42.31
	OI*	-5.91	-26.32
48	W_48*	-25.48	-56.1
	(OO)*	-26.38	-43.17
	OIIO*	2.99	-29.92
	OII*	-10.13	-31.61
	OIOII*	1.99	-33.37
66	W_66*	-34.03	-62.20
	OOO*	-21.94	-49.53
	OIOOII*	-14.01	-48.84
	OIOIIO*	-2.95	-37.36

Aus diesen Daten ist es vor allem zu ersehen, dass die explizite Einbeziehung von Wassermolekülen alle Strukturen deutlich (um etwa 27 kJ/mol) stabilisiert. Verändert hat sich auch das Verhalten der Bildungsenergie. Man sieht zum Beispiel, dass der W_30*-Cluster in der Gasphase die energetisch günstigste 30-atomige Struktur ist. Im Wasser ändert sich die Situation: Die Bildungsenergien der W_30* und O)* sind fast gleich. Interessant ist dabei das Verhältnis zwischen den OI*- und O)*-Strukturen. In der Gasphase ist der OI*-Cluster um 4.2 kJ/mol stabiler als die O)*-Struktur, während dies im Wasser umgekehrt ist: Hier sinkt die Bildungsenergie der O)* Struktur bis auf den Wert -42.3 kJ/mol (d.h. um 46 kJ/mol), während die OI*-Struktur nur um 20.4 kJ/mol stabiler wird.

Ein bisschen anders ist es bei den 48-atomigen Clustern. Die W_48*-Struktur in der Gasphase liegt um 0.9 kJ/mol höher als (OO)*, welche in der Reihe der 48-atomigen Cluster die in der Gasphase stabilste Verbindung darstellt. In der wässrigen Umgebung wird die wurzitartige Struktur um etwa 13.0 kJ/mol stabiler. Die bei den ungesättigten Strukturen festgestellte Regel, dass die einzelnen oder gekoppelten Ringe aus vierfachkoordinierten Zn- und O-Atomen die Stabilität der Käfigstrukturen erhöhen, scheint bei den abgesättigten Clustern nicht zu gelten. So stellt die OIIO*-Struktur sowohl in der Gasphase als auch im Wasser das Gegenteil von ihrem ungesättigten Analog dar, da sie, wie es aus der Tabelle 5.3 zu ersehen ist, energetisch deutlich höher als OII*- und

OIOII*-Strukturen liegt. Man sieht auch, dass die OIOII*-Cluster, trotz des Vorhandenseins eines zusätzlichen Ringes, verglichen mit der OOII* Struktur in der Gasphase um 12.1 kJ/mol ungünstiger ist. Im Wasser allerdings ist sie um 1.8 kJ/mol stabiler. Der Vollständigkeit halber kann man hinzufügen, dass die ringlose, völlig gesättigte (OO)*-Struktur in der Gasphase die stabilsten aller vorhandenen 48-atomige Strukturen darstellt, was aber nicht der Fall ist, wenn Wasser einbezogen wird.

Bei den 66-atomigen sphäroidischen Clustern sieht die Verteilung der Strukturen nach der Bildungsenergie ähnlich oder sogar fast gleich aus. Ganz unten liegt die OOO*-Struktur, deren Bildungsenergie in der Gasphase -21.9 kJ/mol und im Wasser -49.5 kJ/mol beträgt. Ihr folgt der OIOOII*-Cluster, der um 7.9 kJ/mol in der Gasphase und in wässriger Umgebung um 0.7 kJ/mol ungünstiger ist. Diese Reihe schließt die OIOIIO*-Struktur mit der Bildungsenergie von -2.9 kJ/mol in der Gasphase und -37.4 kJ/mol im Wasser.

Bei dem Übergang vom OIOIIO*- zum OIOOII*-Cluster gewinnt man gemäß unserer Ergebnisse im Wasser etwa 11.04 kJ/mol und 11.06 kJ/mol in der Gasphase. Ziemlich ähnliche Werte oder zumindest dasselbe Verhältnis erhält man bei der Betrachtung der OIIO*- und OOII*-Cluster (1.7 kJ/mol und 13.12 kJ/mol), was darauf schließen lässt, dass sich die stirnseitige Lage der gekoppelten Ringen bei völlig abgesättigten Strukturen als energetisch ungünstig erweist. Das mag erstaunen, da die zentrale Lage, wie bei OIIO*- und OIOIIO*-Strukturen, auf den ersten Blick eine bessere (tetraedrische) Umgebung den beteiligten Zn- und O-Atomen ermöglicht. Das scheint aber nur bei den ungesättigten Strukturen korrekt zu sein, da die stirnseitige Position in diesem Fall infolge des Vorhandenseins des gelösten Bindungsbruchs zu den Zn-Randatomen offensichtlich ungünstig ist. Bei den OOII*- und OIOOII*-Strukturen sind alle diese Atome mit OH-Gruppen abgesättigt, die aufgrund ihrer Position am Rande des Clusters mehr Bewegungsfreiheit (Freiheitsgrade) haben und daher eine energetisch günstige Konfiguration bilden können. Diese Möglichkeit fehlt den Atomen im Mittelbereich, die von der ganzen Struktur festgehalten werden. Deswegen ist es sinnvoll, anzunehmen, dass die Umgebungen der Zn- und O-Atome im Innen des Clusters stärker gespannt sind.

Grundsätzlich wichtig für die oben erklärten Zwecke dieser Arbeit ist die Tatsache, dass W_66* die stabilste Verbindung in der Reihe aller 66-atomigen Strukturen in den beiden Phasen darstellt.

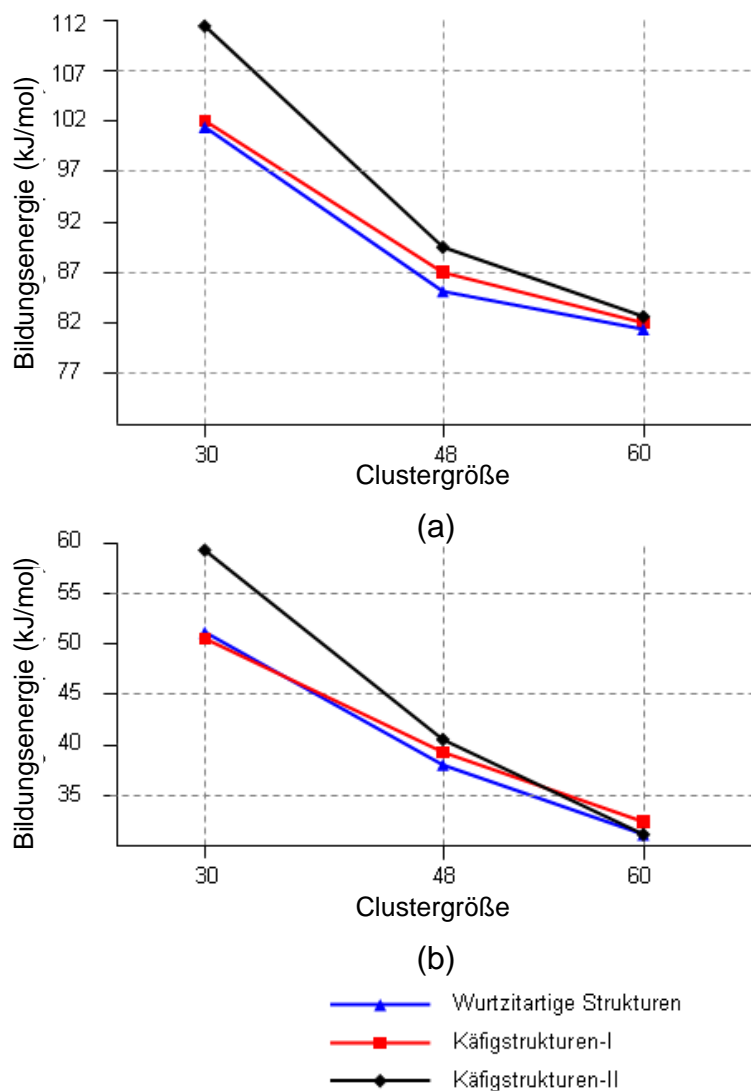


Abbildung 5.25: Das Verhalten der Bildungsenergie der abgesättigten Strukturen aus verschiedenen Strukturgruppen in Abhängigkeit von der Clustergröße: a) Gasphase, b) COSMO. Die Werte der Bildungsenergie wurden bezüglich der $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ -Einheit berechnet.

Erwähnenswert ist auch die Tatsache, dass die auf die Anzahl der Zn-O Einheiten normierten Werte der Bildungsenergie bei allen gesättigten Strukturen deutlich niedriger sind als die bei den ungesättigten. Mit anderen Worten führt die wässrige Absättigung in allen Fällen, und insbesondere im Fall der wurtziteartigen Strukturen, zur erheblichen Verbesserung der Stabilität. Bei der W_30-Struktur sinkt die Bildungsenergie in der

Gasphase von 112 kJ/mol bis auf -18 kJ/mol (um etwa 130 kJ/mol) und im Wasser von 59 kJ/mol bis auf -42 kJ/mol (um 101 kJ/mol). Daher wäre es von Interesse, die Beiträge der Absättigung in die Bildungsenergie der gesamten Struktur abzuschätzen. Dabei muss berücksichtigt werden, dass sich die Strukturparameter einer ungesättigten und einer gesättigten Strukturen nach der Geometrieoptimierung wesentlich voneinander unterscheiden, was einen direkten Vergleich der auf N_{ZnO} normierten Bildungsenergien ausschließt. Mit dem Zweck, die von der Absättigung verursachten Verzerrungen in Betracht zu ziehen, wurden alle OH⁻-Gruppen und H⁺-Atome bei allen Clustern nach der Geometrieoptimierung entfernt und danach die Gesamtenergie der verbleibenden ZnO-Kernstrukturen berechnet. Die Beiträge der Absättigung wurden also nach folgender Formel errechnet:

$$\Delta U = E_{gesamt}^{el} - ME_{H_2O}^{el} - E_{Kern}^{el} \quad (5.9)$$

wobei E_{gesamt}^{el} die Gesamtenergie eines abgesättigten Clusters, M die Anzahl der an seine Oberfläche adsorbierten Wassermoleküle, $E_{H_2O}^{el}$ die Gesamtenergie eines Wassermoleküls und E_{Kern}^{el} die Gesamtenergie der ZnO-Kernstrukture (mit entfernter Absättigung) darstellen. Die berechneten Beiträge sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

Tabelle 5.4: Die Beiträge von der wässrigen Absättigung (ΔU) in die gesamte Bildungsenergie und die Bildungsenergie der ZnO-Kernstrukturen (U_{ZnO}). Alle Werte sind auf die Anzahl der ZnO-Einheiten normiert.

Clustergröße	Bezeichnung	Anzahl der Wassermoleküle	$U_{ZnO} / \Delta U$ (kJ/mol)	
			Gasphase	Wasser
30	W_30*	13	208.08 / -226.10	154.83 / -196.80
	O)*	15	166.0 / -167.73	115.63 / -157.93
	OI*	12	189.34 / -195.25	117.06 / -143.38
48	W_48*	18	224.09 / -249.56	139.7 / -195.80
	(OO)*	24	147.9 / -174.28	96.96 / -140.13
	OIIO*	18	143.54 / -140.55	92.02 / -121.94
	OOII*	18	149.38 / -147.40	99.30 / -132.67
	OIOII*	21	152.52 / -162.65	101.93 / -133.54
66	W_66*	23	208.25 / -242.28	210.24 / -250.79
	OOO*	33	150.83 / -172.77	89.24 / -138.77
	OIOOII*	27	152.3 / -166.31	107.98 / -156.82
	OIOIIO*	24	151.0 / -153.95	94.56 / -131.92

Aus dieser Tabelle ist vor allem zu ersehen, dass alle Kernstrukturen energetisch deutlich ungünstiger sind als ihre optimierte Analoge aus Tabelle 5.2. Das kann auf die bereits in den vorherigen Kapiteln besprochene Tatsache zurückgeführt werden, dass eine

reine ZnO-Oberfläche eines kleineren Clusters nur in dem Fall stabil ist, wenn alle Zn- und O-Atome einer Schicht in einer Ebene liegen. Denn nur eine solche Atomanordnung schließt das Entstehen des senkrecht zur Oberfläche gerichteten Dipolmomentes aus. Aus den in den Tabellen 5.2 - 5.4 zusammengefassten Werten kann man leicht ausrechnen, dass die 30-atomige wurzitzartige Kernstruktur in den beiden Phasen um etwa 96 kJ/mol ungünstiger ist als die flachsichtige W_30. Bei den 48-atomigen Clustern vergrößert sich dieser Wert bis auf 134 kJ/mol in der Gasphase und 99 kJ/mol im Wasser. Bei den 66-atomigen Strukturen liegt der Unterschied bei 126 kJ/mol (Gasphase) und 112 kJ/mol (Wasser). Auffallend ist auch die Tatsache, dass diese Werte bei allen Käfigclustern kein einziges Mal 90 kJ/mol übersteigen.

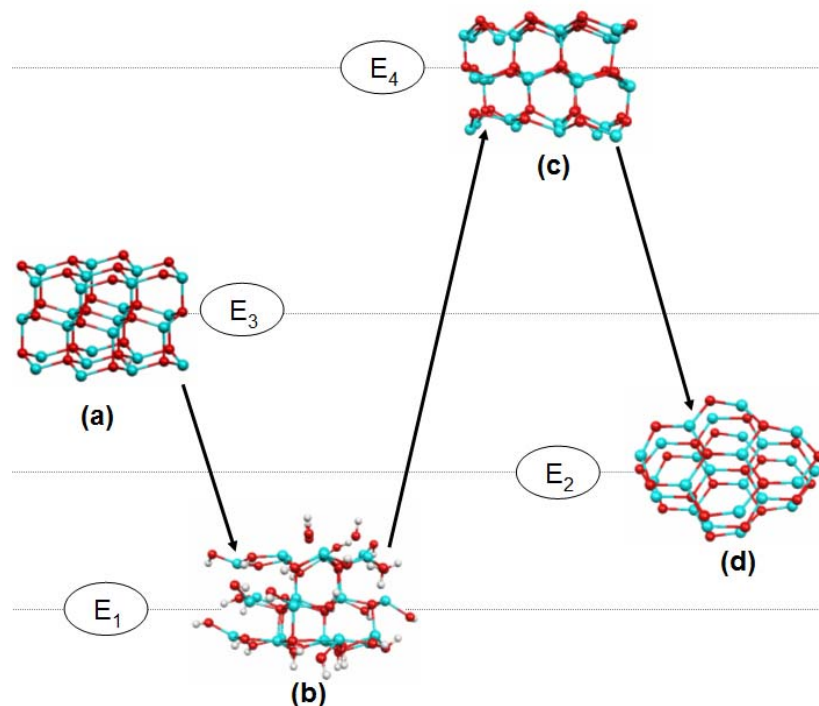


Abbildung 5.26: Relative Stabilität der ZnO-Nanocluster unter unterschiedlichen Bedingungen am Beispiel der W_48 Struktur: a) Ausgangsstruktur (Wurtzit- oder kugelförmige Atomanordnung), b) Mit OH-Gruppen oder H⁺-Atomen abgesättigter Cluster (in diesem Fall - W_48*), c) ZnO-Kernstruktur (siehe Text), d) Ergebnis von der Geometrieoptimierung der Ausgangsstruktur. E_i ist relative Bildungsenthalpie (i=1,...,4).

Es kann auch hinzugefügt werden, dass die für die völlige Absättigung erforderliche Anzahl der Wassermoleküle bei den wurzitzartigen Strukturen immer geringer ist (in manchen Fällen allerdings gleich) als die der Käfigstrukturen (mit der

einzigsten Ausnahme der OI*-Struktur). Die absoluten Werte der Bildungsenergiebeiträge sind bei den Wurtzitstrukturen im Gegenteil ausnahmslos erheblich höher.

Die Erklärung dafür liegt in der offensichtlichen und bereits besprochenen Tatsache, dass die Randatome unterschiedlicher Art bei den wurtzitartigen zwei- oder dreifachkoordinierten Strukturen verglichen mit allen Atomen der Käfigstrukturen erheblich mehr Bewegungsfreiheit besitzen. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, durch eine starke Verzerrung des Oberflächenbereiches eine sehr stabile Atomanordnung zu erhalten. Bei den Käfigstrukturen scheint das nicht der Fall zu sein, wofür die geringeren Änderungen der Strukturparameter während der Geometrieoptimierung sprechen. Das Entstehen der mit den Zn-Atomen durch elektrostatische Kräfte verbundenen Wassermoleküle, was übrigens bei den wurtzitartigen Strukturen auch geschieht, hat das Abreißen der Wasserstoffatome von ihren Stellen an den O-Atomen des Clusters zur Folge, was den Gesamtenergiegewinn unvermeidbar verringert.

In Abbildung 5.26 werden am Beispiel der W_48-Struktur alle wichtigen, von uns festgestellten Regelmäßigkeiten gezeigt. Aufgrund unserer Ergebnisse kann geschlossen werden, dass die oben beschriebenen gesättigten Strukturen die stabilsten ZnO-Cluster darstellen, die im Rahmen dieser Arbeit betrachtet wurden. Die wässrige Absättigung hat nicht nur erhebliche Verbesserung der Stabilität zur Folge, sondern auch im Fall der Wurtzitstrukturen das Erhaltendbleiben der wurtzitartigen Atomanordnung selbst, was, wie das im Folgenden demonstriert wird, mit den vorhandenen experimentellen Ergebnissen vollkommen übereinstimmt.

Andererseits muss man sich darüber im Klaren sein, dass die nach der Formel (5.9) ausgerechneten Werte nur eine grobe Abschätzung der realen Beiträge darstellen. Es folgt daraus, dass die Entfernung der Absättigung eine Umverteilung der Ladungsdichte in den ZnO-Kernstrukturen verursacht, was unvermeidlich den Wert E_{Kern}^{el} beeinflusst.

5.7 Diskussion der Ergebnisse

Im Abschnitt 5.2.2 wurde bereits das Problem der Übereinstimmung des im Rahmen vom EM-Verfahren berechneten Beugungsbildes mit den experimentellen Werten kurz gestreift. Man hat unter anderem festgestellt, dass eine ziemlich gute Übereinstimmung zu erreichen ist, wenn ein zylindrischer Polyeder mit hexagonaler

Grundfläche als Ausgangsstruktur für die Berechnungen nach dem EM-Verfahren verwendet wird. Die besten Ergebnisse kommen bei folgenden Werten heraus: $R = 5.2 \%$, Durchmesser der atomaren Schichten $\varnothing = 4.1 \text{ nm}$ und Höhe des Teilchens in $[001]$ -Richtung $\sim 2.8 \text{ nm}$ (Abbildung 5.4, b). Da die Form des Models eine wichtige Rolle zu spielen scheint, wurden unterschiedliche Strukturen in Betracht gezogen (Abbildung 5.27, a).

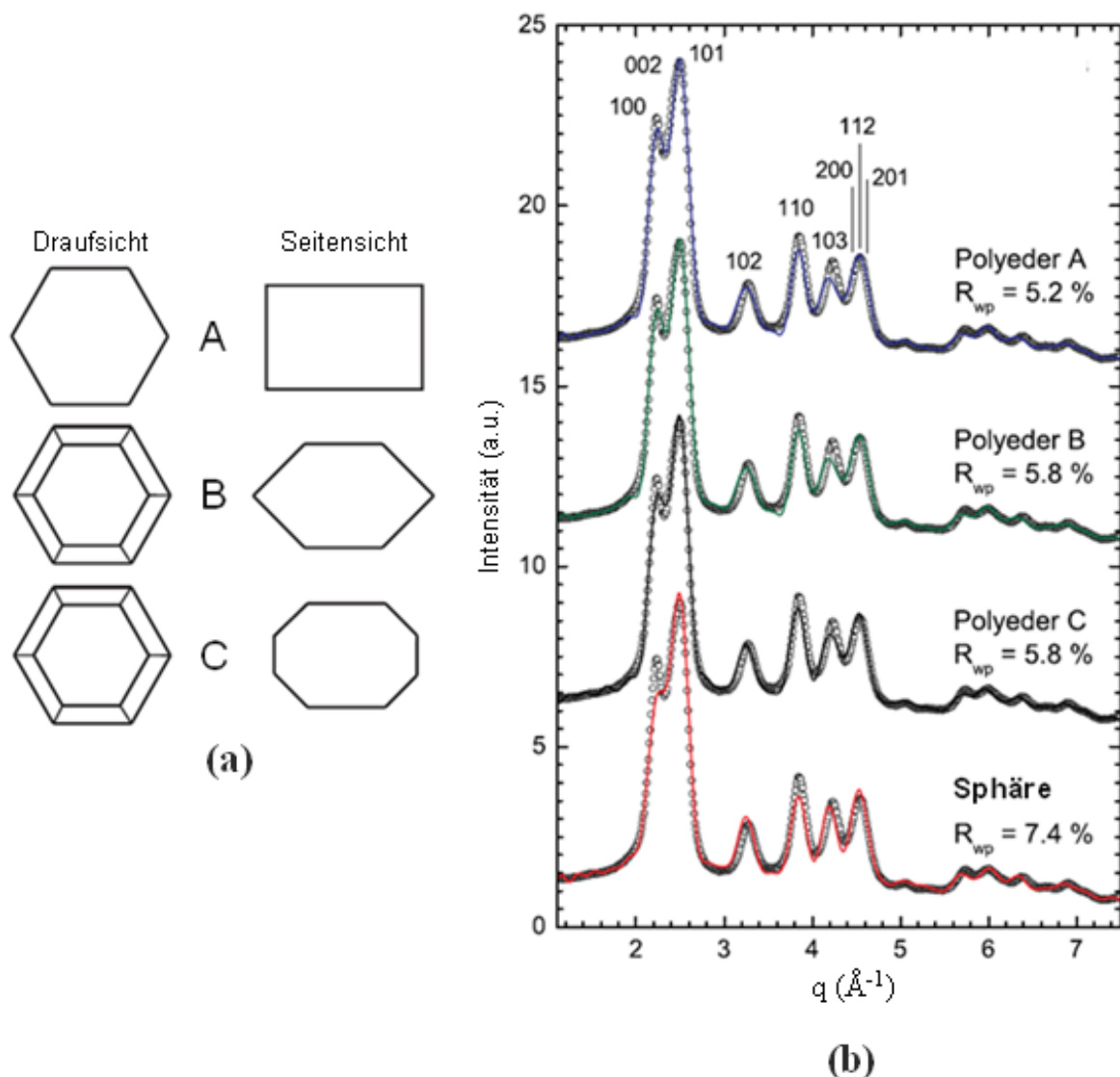


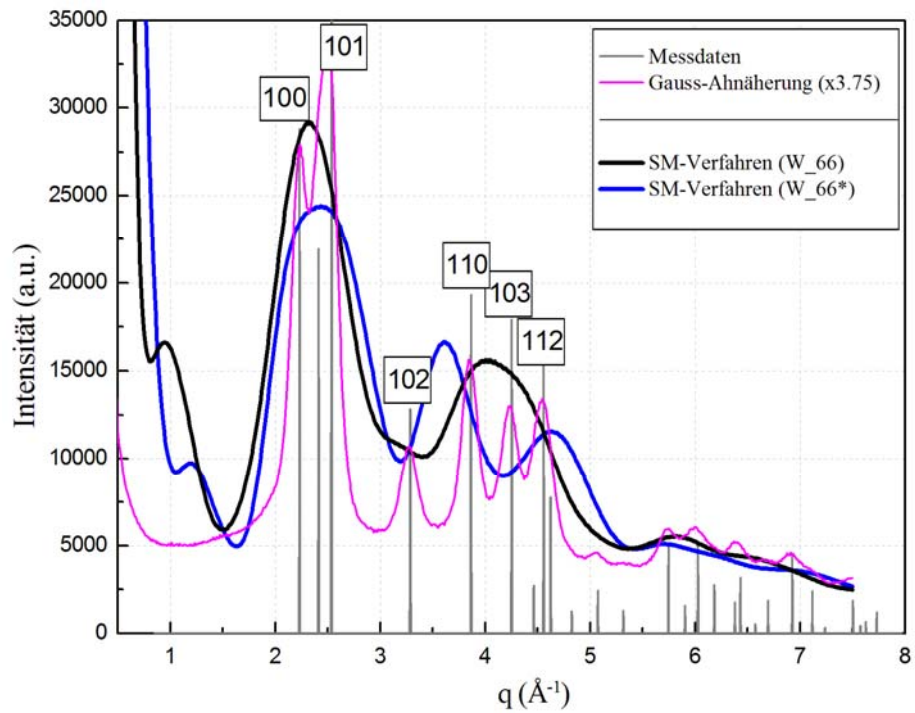
Abbildung 5.27:² a) Die Formen der verschiedenen Polyeder, die für die Berechnungen nach dem EM-Verfahren verwendet wurden, b) Vergleich der nach dem EM-Verfahren berechneten Daten (durchgezogene Linie) mit den experimentellen Werten (gepunktete Linie).

² Das Bild ist aus [26] mit Genehmigung von F. Niederdraenk und C. Kumpf entnommen.

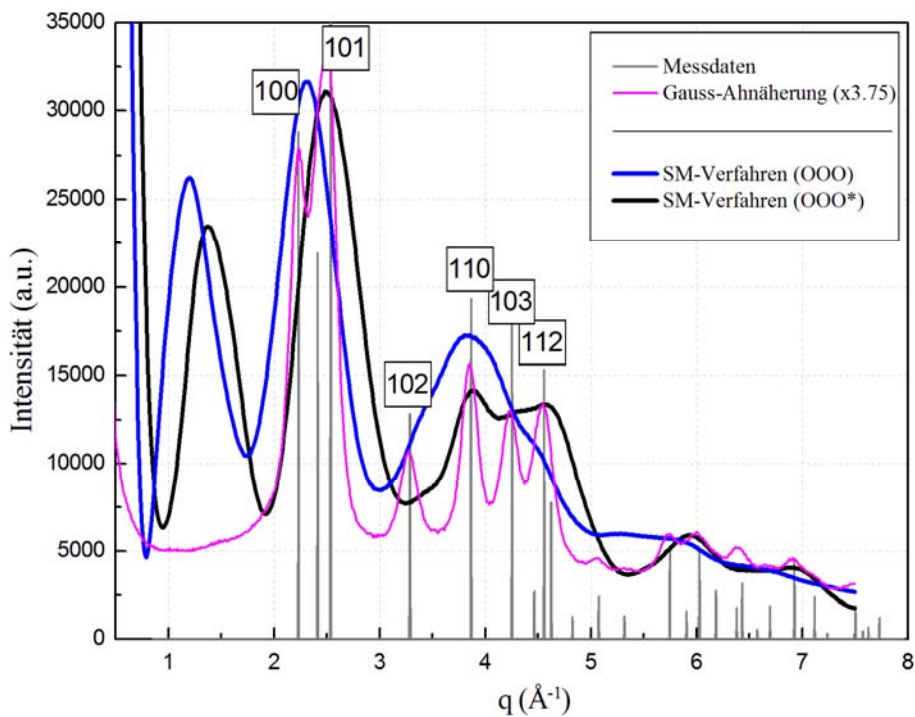
Im einfachsten Fall einer Kugel, die keinerlei Strukturdefekte enthält, kann die beste Übereinstimmung mit folgenden Werten erreicht werden: $R = 7.4 \%$ und $\varnothing \approx 3.3 \text{ nm}$ (allerdings mit Ausnahme zweier Reflexen: (100) bei $q \approx 2.2 \text{ \AA}^{-1}$ und (110) bei 3.8 \AA^{-1}). Der Übergang zum anisotropischen Polyeder, wie zum Beispiel den in Abbildung 5.27, a gezeigten B, C und bereits oben besprochenem A hat eine nennenswerte Verbesserung der Ergebnisse zur Folge. Im Vergleich zum A haben B und C zusätzliche (111) Flächen.

Der Unterschied zwischen B- und C-Strukturen besteht in den bei dem C sechser vorhandenen vertikalen (100)-Flächen. Die beste Übereinstimmung der experimentellen und nach EM berechneten Daten bei diesen beiden Polyedern erreicht man bei dem R-Wert 5.8% . Die Berechnungen zeigen aber keine erhebliche Verbesserung im Vergleich zu A, welche infolgedessen die bevorzugte Form zu sein scheint. Es mag auf den ersten Blick erstaunen, dass die Berücksichtigung der Stapelfehlerwahrscheinlichkeit nur im Fall einer Kugel zu besseren Ergebnissen geführt hat. Die Erklärung dafür ist, dass die Stapelfehler bei den Polyedern A, B und C durch ihre anisotropische Form zum Teil kompensiert werden. Die Tatsache, dass die Stapelfehler im Fall einer anisotropischen Struktur das Beugungsbild kaum beeinflussen, stellt ein bemerkenswertes Ergebnis dar, weil es die experimentellen Hinweise darauf gibt, dass die synthetisierten Teilchen die Fehler solcher Art enthalten.

In Abbildungen 5.28 - 5.29 sind die im Rahmen des SM-Verfahrens berechneten Beugungsbilder für W_66 und W_66* und auch Käfigstrukturen im Vergleich mit den experimentellen Werten dargestellt. Zu sehen ist, dass das Beugungsbild für die W_66*-Struktur mindestens qualitativ im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen steht. Im Fall aller Käfigstrukturen (betrachtet wurden die Cluster aus den Gruppen Käfig-I und -II) kommt ein Reflex bei $q \approx 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ vor, dessen Ursprung nicht ganz klar ist. Nach einer der Vermutungen kann das Vorkommen dieses Reflexes von den ziemlich großen Abständen zwischen den Atomen verschiedener Kugelsegmente der Struktur verursacht werden.

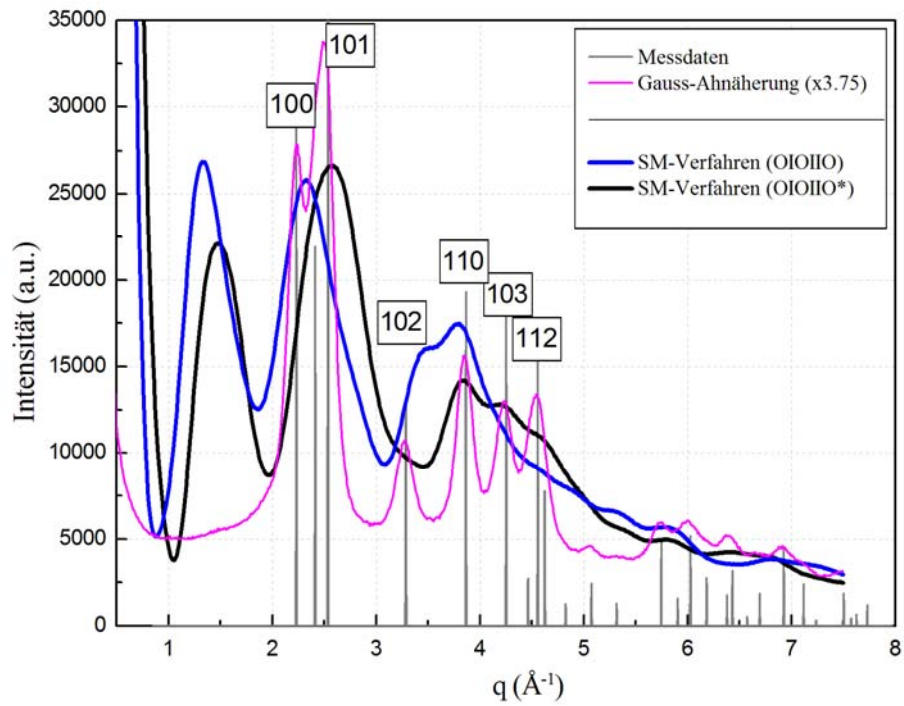


(a)

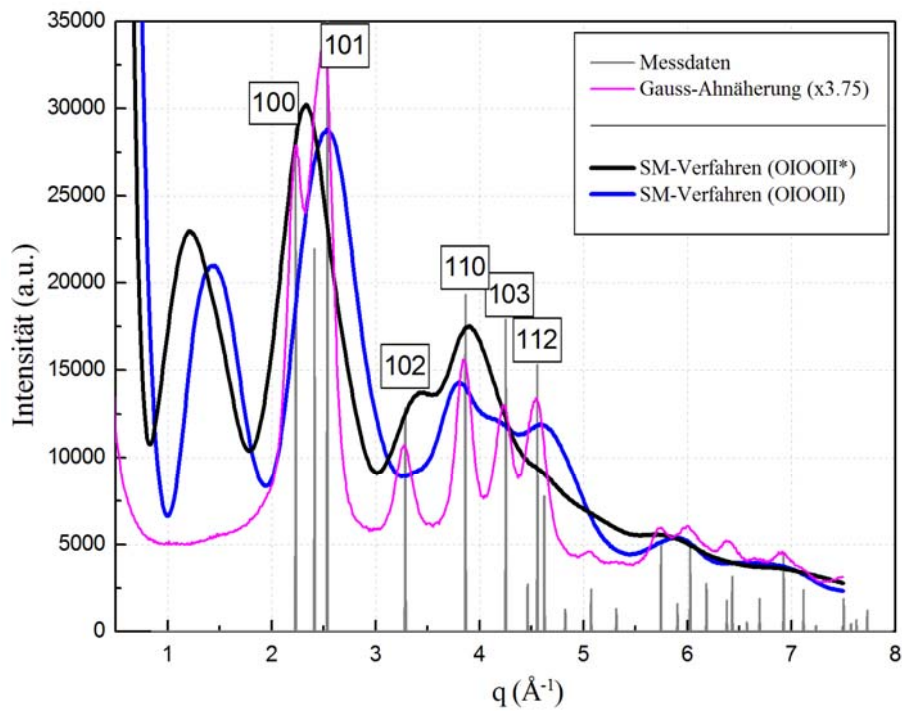


(b)

Abbildung 5.28: Vergleich der experimentellen Daten mit den Ergebnissen, die nach dem SM-Verfahren für die a) W_66- / W_66*- und b) OOO- / OOO*- (aus der Gruppe Käfig-I) Cluster erhalten wurden.



(a)



(b)

Abbildung 5.29: Vergleich der experimentellen Daten mit den Ergebnissen, die nach dem SM-Verfahren für die a) OIOHO- / OIOHO*-, b) OIOOH- / OIOOH*-Cluster aus der Gruppe Käfig-II erhalten wurden.

Bemerkenswert ist auch die Tatsache, dass sich die berechneten Beugungsbilder der ungesättigten Cluster in allen Fällen ziemlich stark von den experimentellen unterscheiden. Dies und auch eine deutliche Verschiebung der Reflektionen bestätigen das bereits in den vorherigen Abschnitten deklarierte Ergebnis, dass die Wurtzitstruktur mit der abgesättigten Oberfläche die meist vorkommende Existenzform bei den ZnO-Nanopartikeln darstellt.

5.8 Fazit

Aus den Ergebnissen der in diesem Kapitel vorgestellten Studie können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Die Stabilität der sowohl wurtzitartigen als auch sphäroidischen ZnO-Strukturen nimmt bei der Vergrößerung der Atomanzahl zu. Diese Tendenz wurde in beiden Phasen (in Gasphase und in der wässrigen Lösung, die mit Hilfe von COSMO simuliert wurde) festgestellt.
- Die Absättigung der Clustermodelle mit OH-Gruppen und Protonen führt zu starken Verzerrungen der Oberflächenbereiche bei den Wurtzitclustern, die allerdings mit der Zunahme der Atomanzahl abnehmen. Alle Käfigstrukturen bleiben dabei fast unverformt.
- Die vollständige Absättigung aller Oberflächenatome sowohl bei den Wurtzit- als auch bei den Käfigstrukturen hat eine erhebliche Verbesserung der Stabilität zur Folge.
- Sowohl in Gasphase als auch im Wasser werden die wurtzitartigen Cluster bei der Zunahme der Atomanzahl stabiler als Käfigstrukturen.

Das letzte Ergebnis, das das wichtigste Ergebnis dieses Kapitels darstellt, stimmt mit den verfügbaren Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse überein.

Zusammenfassung und Ausblick

Kaum ein Bereich der menschlichen Tätigkeit hat sich jemals so stürmisch entwickelt, wie die Mikro- und Nanoelektronik in den letzten Jahrzehnten. Der rasche Fortschritt dieser Gebiete war möglich, weil die Vorteile in der Anwendung der Mikroelektronik den gewaltigen Entwicklungs- und Forschungsaufwand rechtfertigten. Eine besondere Rolle spielt dabei die Herstellung von Halbleiterbauelementen durch Kristallzüchtungsmethoden. In dieser Arbeit wurden Prozesse untersucht, die sich auf der Kristalloberfläche abspielen und somit das Wachstum von hochgeordneten Kristallstrukturen bestimmen. In den vergangenen Jahren wurden mehrere Methoden zur Untersuchung dieser Prozesse entwickelt, deren Präzision sich von Jahr zu Jahr unablässig steigerte. In der Reihe der theoretischen Ansätze stehen quantenchemische Methoden im Vordergrund. Eine von diesen Methoden, die Dichtefunktionaltheorie, ist aufgrund ihrer Anschaulichkeit und des relativ niedrigen Rechenaufwands das Hauptwerkzeug der vorliegenden Arbeit.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden die Wanderungsmöglichkeiten eines Adsorbatatoms (Cd oder Te) auf der (001) Oberfläche von CdTe (Substrat) auf DFT-Niveau im Rahmen der GGA-Näherung untersucht. Dies erforderte es, die Gesamtenergie des Systems Adsorbat-Kristall an verschiedenen Adsorptionsstellen zu berechnen. Dabei wurde nur ein Teil des Kristalls - das Adsorbat selbst und die nächste Umgebung der Adsorptionsstelle (Quantencluster) - auf DFT-Niveau berechnet. Der Einfluss des übrigen Kristalls auf den Cluster wurde mit einem Gitter aus Punktladungen angenähert, wobei die Te- und Cd-Atome die Ladungen -2 bzw. $+2$ trugen. Bei dem Einsatz dieses Modells ergab sich allerdings das Problem, dass es eigentlich nur auf Ionenkristalle anwendbar ist, die in guter Näherung volle Ionizität besitzen. CdTe stellt aber laut vielen experimentellen und theoretischen Untersuchungen eine Abstufung zwischen ionischen und kovalenten Kristallen dar, was eine gründliche Analyse der Abhängigkeit unserer Ergebnisse von der Clustergröße und der Entfernung der Adsorptionsstelle von den Clusterrändern erforderte.

Als Ergebnis wurde ein Modell entworfen, das dazu in der Lage ist, die Struktur der (2X1) Te-terminierten CdTe Oberfläche mit ausreichender Genauigkeit wiederzugeben. Durch geeignete Wahl des Quantenclusters (ausreichende Größe in den Richtungen

parallel zur Oberfläche und Platzierung der weniger polarisierbaren Cd-Kationen an den Außenflächen) gelang es, den Einfluss der Clusteroberfläche auf die untersuchten Eigenschaften auf ein akzeptables Maß zu verringern.

Die durchgeführten Berechnungen der Cd-Potentialenergiefläche zeigen zwei Potentialtöpfe, mit den Tiefen 2.1 eV und 1.7 eV. Die Existenz dieser beiden Minima ist eng mit der Dimerisierung von Te-Atomen an der adsorbatfreien Te-Oberfläche verbunden. Das erste, der Struktur =Te-Cd_{ad}-Te= entsprechende Minimum entsteht durch den Bruch einer Te-Te Dimerbindung beim Cd-Angriff an diese Stelle. Der zweite Potentialtopf kommt dadurch zustande, dass das Cd-Adsorbatatom mit zwei entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung angeordneten Te₂-Dimeren reagiert.

Die Potentialenergiefläche des Te-Adsorbats unterscheidet sich zwar wesentlich von der des Cd-Atoms, es gibt aber auch Ähnlichkeiten. Das gilt vor allem für das der Struktur =Te-Te_{ad}-Te= entsprechende Minimum, das ungefähr 2.8 eV tief ist. Wie im Fall der Cd-Adsorption entsteht diese Struktur infolge der Wechselwirkung eines adsorbierten Te-Atoms mit einem Te₂-Dimer auf der Oberfläche.

Die Ergebnisse unserer Berechnungen bestätigen experimentelle Hinweise, gemäß denen Te- und Cd-Atome aus dem Teilchenfluss, dem die $(2\times 1)_{\text{Te}}$ Oberfläche während der MBE ausgesetzt ist, leicht adsorbiert werden. Außerdem wurden die relativ genauen Werte der Potentialbarrieren bekommen, die für ein besseres Verständnis des Wachstumsprozesses zum Beispiel mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen notwendig sind.

Im Vordergrund des zweiten Teils der vorliegenden Arbeit stand die Strukturbestimmung von ZnO-Nanoclustern, die durch spezielle Kristallisationsprozesse erzeugt werden und wegen ihrer eigenartigen optischen und elektronischen Eigenschaften von großem Interesse sind. Zwei grundsätzlich unterschiedliche Atomanordnungen wurden betrachtet, wobei festgestellt werden sollte, welche dieser Strukturen in Abhängigkeit von der Clustergröße und der Umgebung stabiler ist. Angenommen wurde dabei, dass diese Tendenz bei der weiteren Vergrößerung der Atomanzahl von Hundert bis mehreren Tausenden erhalten bleibt. Die Clustermodelle erster Art besaßen die für ZnO-Verbindungen typische Wurtzitstruktur, die anderen, sogenannten Käfigcluster, bestanden aus Zn₃O₃- und (oder) Zn₂O₂-Ringen, die so verknüpft sind, dass sie kugel- oder

zylinderförmige Strukturen bilden. Charakteristisch für letztere Cluster ist eine Homogenität der Atomumgebung, da alle Zn- und O-Atome dreifach koordiniert sind, während sie in Wurtzitstrukturen im Wesentlichen vierfach koordiniert sind. Durch Knüpfung zusätzlicher Zn-O Bindungen konnte die Anzahl der in Frage kommenden Strukturen nennenswert vergrößert werden. Dabei entstehen vierfach koordinierten Atome und, laut den Berechnungen, deutlich stabilere Cluster. Die Rechnungen wurden sowohl im Vakuum als auch im Rahmen des COSMO Verfahrens (im „Wasser“) durchgeführt. Sie ergaben, dass die Wurtzitstrukturen bei der Zunahme der Atomanzahl stabiler werden als ihre Käfig-Analoga. Dieses Ergebnis ist allerdings eher von theoretischem Interesse, da die experimentell in einer Lösung gezüchteten ZnO-Nanocluster an ihrer Oberfläche mit Molekülen aus der Lösung bedeckt sind. Ein weiterer Schritt war daher, den Einfluss der Umgebung auf die Bildungsenergie durch die Absättigung der Oberfläche mit H^+ - und OH^- -Ionen zu simulieren.

Als Bezugspunkt für die Berechnung der Bildungsenergie der verschiedenen Cluster wurde der Molekülkomplex $Zn(OH)_2(H_2O)_2$ verwendet. Mit anderen Worten wurde angenommen, dass ein freies Zn^{2+} -Ion in der Lösung von zwei OH^- -Gruppen und zwei H_2O -Molekülen umgeben ist.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Absättigung einen starken Einfluss auf die Randbereiche der wurtzitartigen Cluster ausübt. Bei fast allen Clustermodellen sind diese stark verformt, während bei den Käfigstrukturen nur deutlich geringere Verzerrungen beobachtet werden. Ebenso stark ist der Einfluss auf die Bildungsenergie: Verglichen mit ihren unabgesättigten Analogon werden alle abgesättigte Strukturen erheblich stabiler, was auf die Tatsache zurückzuführen ist, dass durch die OH^- -Gruppen und H^+ -Kationen die freien Valenzen an der Clusteroberfläche abgesättigt werden. Ansonsten lassen sich bei den abgesättigten Strukturen dieselben Tendenzen erkennen, wie bei nicht abgesättigten. So werden Wurtzitstrukturen mit zunehmender Clustergröße energetisch günstiger als Käfigstrukturen mit der gleichen Anzahl an Atomen. Da es die im Rahmen dieser Arbeit festgestellten Regelmäßigkeiten ermöglichen, die stabilsten ZnO-Atomanordnungen auf die hier Betrachteten einzuschränken, ergibt sich, dass die stabilste Struktur für Nanocluster wurtzitartig ist. Dies stimmt auch mit allen verfügbaren experimentellen Daten überein.

Summary

Recent years have seen great progress in micro- and nano- electronics. It was possible because of great advantages from application of microelectronics (in industry). Especially effective is using microelectronics in manufacturing of semiconductor devices by crystal growth methods. In this work we investigate processes which take place on the crystal surface and thus determine the growth of the highly ordered structures. During the last years several theoretical methods have been developed to study of these processes. The accuracy of the approaches becomes continuously higher. In this work we apply quantum chemical approaches, which based on theory of density functional. These methods are intuitive clear and don't require high computer resources.

In the first part of this work the behaviour of an adsorbate atom (Cd or Te) at the (001) surface from CdTe was investigated in the framework of GGA approximation. This required the calculation of the total energy of the system adsorbate-crystal on the different sites of the surface. The binding energies of the adsorbate were calculated as differences between the geometry relaxed adsorbate system (quantum cluster and adsorbate) and the relaxed surface with the adsorbate atom at infinite distance. Thereby only one part of the crystal, the adsorbate oneself and the nearest surrounding of the adsorption site, was treated by quantum-chemical methods (DFT), while the influence of the rest of the crystal is taken into account by a point charge field. This point charge field was generated from the experimental bulk and surface structures of CdTe. The charges of all ions were chosen as the formal charges, i.e. +2 for Cd, -2 for Te in bulk. The size and shape of the quantum cluster is crucial for a proper description of the adsorption process. Different quantum clusters were selected in order to provide appropriate descriptions of the surface and different adsorption sites. In particular, the dependence of the adsorption process on the cluster size and on other parameters of the quantum cluster such as its charge and boundary conditions were investigated.

The study proves that carefully chosen cluster models provide a qualitatively correct model to describe adsorption on the (2X1) Te-terminated CdTe surfaces.

For Cd as well as Te adsorption, two potential minima were found. The binding energies amount to -2.1 eV and -0.71 eV for Cd (-2.8 eV and -1.4 eV for Te). At any

position of the surface, Te adsorption is found to be stronger than that of Cd. Our results indicate that an adsorption of a tellurium atom at the reconstructed Te-terminated (001) CdTe (2X1) surface leads to adsorbates which may move along the surface due to their thermal energy. In the opposite, cadmium adsorbate atoms are essentially trapped in the global minima and desorption is expected to be much more likely than motion along the surface.

The focus of the second part of the work was the structure determination of ZnO nanoclusters, which are of high interest due to their optical and electronic properties. Two different groups of structures were considered within the framework of this study: wurtzitelike and spheroids. The goal was to find out what kind of ZnO cluster compositions represents energetically the most stable form. The formation energies of these structures were calculated and compared with each other with the aim to observe their behaviour depending on the size of the cluster and saturation of the surface. The spheroids are built by a constant number of Zn_2O_2 squares (6 atoms), and an increasing number of Zn_3O_3 hexagons. In contrast to the wurtzite clusters all atoms of these structures are threefold coordinate and located at the surface. The number of spheroids cluster could be increased via the creation of additional Zn-O bonds. Such structures have Zn_3O_3 hexagons, whose atoms are fourfold coordinate. The number of the Zn_2O_2 squares increases, which leads in any cases to becoming of cylinderlike segments either at the front side or in the middle area of the cluster. The results of our calculations shown that these structures are energetically more favourable compared with the “normal” spheroids.

Two types of boundary conditions were used in this study. To compare our results (formation energies) with the literature dates we calculated on the first step the clean structures. The geometries were optimised in vakuum (“gas phase”) and within the framework of COSMO (“water”). After that the structures were saturated with OH^- and H^+ ions with the aim to investigate the influence of the water solution on the geometry parameters and the stability of the structures.

To enable the comparison between the formation energies of the non saturated and saturated clusters, the molecular complex consists of the $Zn(OH)_2$ and two water molecules was used. The choice of this structure is based on the assumption that the

interaction of a single Zn atom with a water solution leads to the formation of the chemical bonds between Zn atom and two OH⁻ groups.

The results of full optimisation shown that the distortions of the geometry structure by all wurtzitelike clusters are very strong. This is related in particular to the border areas of the structures. In contrast to that the influence of the water surrounding (saturation) on the geometry structure of the spherical particles is negligible. Almost all structures (at least their ZnO-kerns) remain non disturbed.

It was shown that the stability both wurtzitelike and spherical structures increases by the transition from the small to the extended clusters. This tendency was observed in both phases (in the gas phase and in the water solution, which was simulated with the aid of COSMO). It became clear that the saturation of the surfaces atoms with the OH⁻ groups and H⁺ cations leads to the strong distortions of the surfaces areas by all wurtzitelike structures, which reduce by the increasing of the clusters size. The spherical structures remain after the geometry optimization almost undistorted.

The full saturation of the clusters surface both wurtzitelike and spherical structures causes a considerable improvement of the stability.

Thus the main result of this study is that the wurtzitelike structures by the increasing of the clusters size are most stable than spherical clusters.

Literaturverzeichnis

Einleitung

- [1] C. B. Duke, *J. Vac. Sci. Technol. A* 10, 2032 (1992).
- [2] Y. R. Wang, C. B. Duke, *Surf. Sci.* 192, 309 (1987).
- [3] G. L. Hansen, J. L. Schmitt, and T. N. Casselman, *J. Appl. Phys.* 53, 7099 (1982).
- [4] S. Sivananthan, M. D. Lange, G. Monfroy, and J. P. Faurie, *J. Vac. Sci. Technol. A* 7, 788 (1988).
- [5] R. D. Feldman, M. Oran, R. F. Austin, and R. L. Opila, *J. Appl. Phys.* 63, 2872 (1988).
- [6] R. J. Koestner, H.-Y. Liu, H. F. Schaake, and T. R. Hanlon, *J. Vac. Sci. Technol. A* 7, 517 (1989).
- [7] M. A. Hermann, H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy*, Springer Verlag, Berlin (1989).
- [8] D. Martrou, N. Magnea, *Thin Solid Films* 367, 48 (2000).
- [9] D. Martrou, et al., *J. Cryst. Growth* 184, 203 (1998).
- [10] M. B. Veron, et al., *Appl. Phys. Lett.* 67, 155 (1995).
- [11] C. Noguera, *Physics and Chemistry of Oxide Surface*, Cambridge University Press, Cambridge (1996).
- [12] H. Dröge, A. Fleszar, H.-P. Steinrück, *J. Cryst. Growth* 184, 208 (1998).
- [13] Gundel, A. Fleszar, W. Faschinger, W. Hanke, *Phys. Rev. B* 59, 15261 (1999).
- [14] S. Tatarenko, et al., *Phys. Rev. B* 50, 18479 (1994).
- [15] S. Tatarenko, et al., *J. Vac. Sci. Technol. A* 12, 140 (1994).
- [16] M. Biehl, M. Ahr, W. Kinzel, M. Sokolowski and T. Volkmann, *Europhys. Lett.* 53, 2, 169 (2001).
- [17] M. Ahr, M. Biehl, *Surf. Sci.* 488, 553 (2001).
- [18] R. Dittmeyer, W. Keim, G. Reysa und A. Oberholz, *Chemische Technik: Prozesse und Produkte. Band 2: Neue Technologie*. Wiley-VCH, Weinheim (2004).
- [19] D. Bertram und H. Weller, *Physik Journal* 2, 47 (2002).

-
- [20] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss und A. P. Alivisatos, *Science* 281, 2013 (1998).
- [21] W. C. W. Chan und S. Nie, *Science* 281, 2016 (1998).
- [22] X. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich und A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* 119, 7019 (1997).
- [23] J. Lee, V. Sundar, J. R. Heine, M. G. Bawendi und K. F. Jensen, *Adv. Mater.* 12, 1102 (2000).
- [24] P. Buffat und J. P. Borel, *Phys. Rev. A* 13, 2287 (1976).
- [25] V. G. Gryaznov und L. I. Trusov, *Prog. Mater. Sci.* 37, 289 (1993).
- [26] V. Klimov, *Semiconductor and Metal Nanocrystals*. Dekker, New York (2003).

Kapitel 1

- [1] C. Kittel, *Einführung in die Festkörpertheorie*, 12 Auflage (1999).
- [2] A. Beiser, *Atome, Moleküle, Festkörper* Vieweg (1983).
- [3] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, B. G. Teubner Stuttgart (1991).
- [4] C. Noguera, *J. Phys.: Condens.* 12, R367 (2000).
- [5] P. W. Tasker, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 12, 4977 (1979).
- [6] D. Vanderbilt and R. D. King-Smith, *Phys. Rev. B* 48, 4442 (1993).
- [7] S. Kuntzinger, N. E. Ghermani, Y. Dusausoy and C. Lecomte, *Acta Crystallogr. B* 54, 819 (1989).
- [8] R. A. Powell and W. E. Spicer, *Phys. Rev. B* 13, 2601 (1976).
- [9] V. E. Henrich, G. Dresselhaus and H. J. Zeiger, *Phys. Rev. B* 17, 4908 (1978).
- [10] G. Renaud, *Surf. Sci. Rep.* 32, 1 (1998).
- [11] O. Dulub, L. A. Boatner and U. Diebold, *Surf. Sci.* 519, 201 (2002).
- [12] O. Dulub, U. Diebold and G. Kresse *Phys. Rev. Lett.* 90, 016102 (2003).
- [13] M. Kunat, S. Gil Girol, T. Becker, U. Burghaus and C. Woll, *Phys. Rev. B* 66, 081402 (2002).
- [14] B. Meyer, *Phys. Rev. B* 69, 045416 (2004).

- [15] M. Kunat, S. G. Girol, U. Burghaus and C. Woll, *J. Phys.Chem. B* 107, 14350 (2003).
- [16] A. Wander and N. M. Harrison, *J. Chem. Phys.* 115, 2312 (2001).

Kapitel 2

- [1] S. Mantl, H. L. Bay, *Appl. Phys. Lett.* 3, 267 (1992).
- [2] M. A. Hermann, H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy*, Springer Verlag, Berlin (1989).
- [3] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, B. G. Teubner, Stuttgart (1991).
- [4] L. Steinke, *Diploma-thesis*, Freiburg (1999).
- [5] M. Biehl, M. Ahr, W. Kinzel, M. Sokolowski and T. Volkmann, *Europhys. Lett.* 53, 2, 169 (2001).
- [6] M. Ahr, M. Biehl, *Surf. Sci.* 488, 553 (2001).
- [7] K. Seminadayar et al., *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, Volume 1: Semiconductors* (2001).
- [8] A. Y. Cho, *J. Appl. Phys.* 47, 2841 (1976).
- [9] D. Martrou and N. Magnea, *Thin Solid Films* 367, 48 (2000).
- [10] J. D. Benson, B. K. Wagner, A. Torabi, and C. J. Summers, *Appl. Phys. Lett.* 49, 1034 (1986).
- [11] D. Martrou, P. Gentile, and N. Magnea, *J. Cryst. Growth* 184/185, 203 (1998); 201/202, 101 (1999).
- [12] M. D. Pashley, *Phys. Rev. B* 40, 10481 (1989).
- [13] Y. S. Wu, C. R. Becker, A. Waag, M. M. Kraus, R. N. Bicknell-Tassius, and G. Landwehr, *Phys. Rev. B* 44, 8904 (1994).
- [14] S. Tatarenko, F. Bassani, J. C. Klein, K. Seminadayar, J. Gibert, and V. H. Etgens, *J. Vac. Sci. Technol. A* 12, 140 (1994).
- [15] C. Heske, U. Winkler, G. Held, R. Fink, E. Umbach, Ch. Jung, P. R. Bressler, and Ch. Hellwig, *Phys. Rev. B* 56, 2070 (1997).

-
- [16] S. Tatarenko, B. Daudin, D. Brun, V. Etgens, and M. B. Veron, *Phys. Rev. B* 50, 18, 479 (1994)
- [17] B. Daudin, S. Tatarenko, and D. Brun-Le Cunff, *Phys. Rev. B* 52, 7822 (1995).
- [18] D. Martrou, J. Eymery, and N. Magnea, *Phys. Rev. Lett.* 83, 2366 (1999).

Kapitel 3

- [1] S. F. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.* 19, 553 (1970).
- [2] S. Simon, M. Duran, and J. J. Dannenberg, *J. Chem. Phys.* 105, 11024 (1996).
- [3] P. Hobza and Z. Havlas, *Theor. Chem. Acc.* 99, 372 (1998).
- [4] P. Salvador, S. Simon, M. Duran, and J. J. Dannenberg, *J. Chem. Phys.* 113, 5666 (2000).
- [5] M. A. Berding, Srinivasan Krishnamurty, and A. Sher, *J. Vac. Sci. Technol. B* 9, 1858 (1991).
- [6] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications Inc. (1996).
- [7] J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* 87, 5968 (1987).
- [8] G. D. Purvis, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 76, 1910 (1982).
- [9] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York (1989).
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [11] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [12] E. W. Weisstein, Euler-Lagrange Differential Equation, MathWorld-A Wolfram Web Resource.
- [13] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 26, 376 (1939).
- [14] J. C. Slater, *Phys. Rev. B* 81, 385 (1951).
- [15] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [16] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58, 1200 (1980).
- [17] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [18] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* 55, 1665 (1985).

-
- [19] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800 (1986).
- [20] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8822 (1986).
- [21] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 3098 (1988).
- [22] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 33, 8822 (1986).
- [23] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37, 785 (1988).
- [24] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 88, 1053 (1988).
- [25] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98, 5648 (1993).
- [26] J. Harris, *Phys. Rev. A* 29, 1648 (1984).
- [27] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* 98, 11623 (1994).
- [28] M. Bühl, *Chem. Phys. Lett.* 267, 251 (1997).
- [29] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 107, 8554 (1997).
- [30] F. A. Hamprecht, A. J. Cohen, D. J. Tozer, N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* 109, 6264 (1998).
- [31] T. Bredow, G. Geudtner, K. Jug, *J. Comput. Chem.* 22, 89 (2001).
- [32] F. Janetzko, T. Bredow, K. Jug, *J. Chem. Phys.* 116, 8994 (2002).
- [33] T. Bredow, G. Geudtner, K. Jug, *J. Chem. Phys.* 105, 6395 (1996).
- [34] J. Sauer, *Chem. Rev.* 89, 199 (1989).
- [35] J. Sauer, P. Ugliengo, E. Garrone, V. R. Saundlers, *Chem. Rev.* 94, 2095 (1994).
- [36] V. Staemmler, *Top. Organomet. Chem.* 12, 219 (2005).
- [37] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 23, 1833 (1955).
- [38] H. M. Evjen, *Phys. Rev.* 39, 675 (1931).
- [39] B. G. Dick, A. W. Overhauser, *Phys. Rev.* 112, 90 (1958).

Kapitel 4

- [1] G. Cohen-Solal, F. Bailly, and M. Barbe, *Appl. Phys. Lett.* 49, 1519 (1986).
- [2] Gundel, A. Fleszar, W. Faschinger, W. Hanke, *Phys. Rev. B* 59, 15261 (1999).
- [3] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 33, 8822 (1986).
- [4] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 3098 (1988).

-
- [5] R. Ahlrichs, M. Bär, H.-P. Baron, R. Bauernschmitt, S. Bösker, M. Ehrig, K. Eichkorn, S. Elliott, F. Haase, M. Häser, H. Horn, C. Huber, U. Huniar, M. Kattannek, C. Kölmel, M. M. Kollwitz, C. Ochsenfeld, H. Öhm, A. Schäfer, U. Schneider, O. Treutler, M. von Arnim, F. Weigend, P. Weis, H. Weiss. TURBOMOLE, Quantum Chemistry Group, University of Karlsruhe: Germany, (1988).
- [6] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* 77, 123 (1990).
- [7] G. Igel-Mann, PhD-thesis, Stuttgart (1987).
- [8] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* 80, 1431 (1993).
- [9] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* 242, 652 (1995).
- [10] O. Vahtras, J. Almloef, M. W. Feyereisen, *Chem. Phys. Lett.* 213, 514 (1993).
- [11] R. Lide (Ed.) *Handbook of Chemistry and Physics* CRC-Press, Boca Raton (1994).
- [12] B. Daudin, S. Tatarenko, and D. Brun-Le Cunff, *Phys. Rev. B* 52, 7822 (1995).
- [13] S. Tatarenko, F. Bassani, J. C. Klein, K. Seminadayar, J. Gibert, and V. H. Etgens, *J. Vac. Sci. Technol. A* 12, 140 (1994).
- [14] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, B. G. Teubner, Stuttgart (1991).

Kapitel 5

- [1] K. Fink, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, 2999 (2005).
- [2] R. W. G. Wyckoff, *Crystal structures*, Vol. I, Interscience publishers, New York (1965).
- [3] S. C. Abrachams and J. L. Bernstein, *Acta Crystallogr. B* 25, 2254 (1969).
- [4] T. M. Sabine and S. Hogg, *Acta Crystallogr. B* 25, 2254 (1969).
- [5] C. Noguera, *J. Phys.* 12, R367 (2000).
- [6] O. Dulub, U. Diebold, and G. Kresse, *Phys. Rev. Lett.* 90, 016102 (2003).
- [7] O. Dulub, L. A. Boatner, and U. Diebold, *Surf. Sci.* 519, 201 (2002).

-
- [8] M. F. Chung and H. E. Farnsworth, *Surf. Sci.* 22, 93 (1970).
- [9] L. Fiermans, E. Arijs, J. Vennik and W. Maenhout-van der Vorst, *Surf. Sci.* 39, 357 (1973).
- [10] H. van Hove and R. Leysen, *Phys. Status Solidi A* 9, 361 (1972).
- [11] S. C. Chang and P. Mark, *Surf. Sci.* 46, 293 (1974).
- [12] C. B. Duke and A. R. Lubinsky, *Surf. Sci.* 50, 605 (1975).
- [13] M. Sambì, G. Granozzi, G. A. Rizzi, M. Casarin, E. Tondello, *Surf. Sci.* 319, 149 (1994).
- [14] S. H. Overbury, P. V. Radulovic, S. Thevuthasan, G. S. Herman, M. A. Henderson and C. H. F. Peden, *Surf. Sci.* 410, 106 (1998).
- [15] N. Jedrecy, M. Sauvage-Simkin, and R. Pinchaux, *Appl. Surf. Sci.* 162, 69 (2000).
- [16] A. Wander and N. M. Harrison, *J. Chem. Phys.* 115, 2312 (2001).
- [17] A. Pojani, F. Finocchi, J. Goniakowski, and C. Noguera, *Surf. Sci.* 387, 354 (1997).
- [18] M. Tsukada and T. Hoshino, *J. Phys. Soc. Jpn.* 51, 2562 (1982).
- [19] J. Goniakowski and C. Noguera, *Phys. Rev. B* 60, 16120 (1999).
- [20] R. W. Nosker, P. Mark, and J. D. Levine, *Surf. Sci.* 19, 291 (1970).
- [21] B. Meyer, *Phys. Rev. B* 69, 0454161 (2004).
- [22] S. Ashtaputre A. Deshpande, S. Marathe, M. E. Wankhede, J. Chimanpure, R. Pasricha, J. Urban, S. K. Haram, S. W. Gosavi, S. K. Kulkarni, *Pramana - J. Phys.* 65, 615 (2005).
- [23] U. Koch, A. Fojtik, H. Weller and A. Henglein, *Chem. Phys. Lett.* 122, 507 (1985).
- [24] L. Spanhel, H. Weller, and A. Henglein, *J. Am. Chem. Soc.* 109, 6632 (1987).
- [25] V. Klimov, *Semiconductor and Metal Nanocrystals*, Dekker, New York (2003).
- [26] F. Niederdraenk, K. Seufert, P. Luczak, S. K. Kulkarni, C. Chory, R. B. Neder, and C. Kumpf, *Phys. Stat. Sol. (c)* 4, 9, 3234 (2007).
- [27] B. E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Dover, New York (1990).
- [28] C. Kumpf, R. B. Neder, F. Niederdraenk, P. Luczak, A. Stahl, M. Scheuermann, S. Joshi, S. K. Kulkarni, C. Barglik-Chory, C. Heske, E. Umbach, *J. Chem. Phys.* 123, 224707 (2005).
- [29] R. Storn and K. Price, *Differential Evolution - A Simple and Efficient Adaptive Scheme for Global Optimization over Continuous Spaces*, Technical Report TR-95-

-
- 012, ICSI, Univ. of California, Berkeley, March 1995. Available at <http://www.icsi.berkeley.edu/techreports/1995.abstracts/tr-95-012.html>.
- [30] R. Dittmever, W. Keim, G. Reysa und A. Oberholz, *Chemische Technik: Prozesse und Produkte. Band 2: Neue Technologie*, Wiley-VCH, Weinheim (2004).
- [31] A. Klamt, G. J. Schürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 799 (1993).
- [32] P. v. R. Schleyer (ed.), *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Wiley: Chichester (1998).
- [33] A. Schäfer, A. Klamt, D. Sattel, J. C. W. Lohrenz, F. Eckert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2, 2187 (2000).
- [34] A. Klamt, *J. Phys. Chem.* 99, 7, 2224 (1995).
- [35] J. M. Matxain, J. M. Mercero, J. E. Fowler, and J. M. Ugalde, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 9494 (2002).
- [36] J. M. Matxain, J. E. Fowler, and J. M. Ugalde, *Phys. Rev. A* 62, 053201 (2000).
- [37] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll and H. Preuss, *J. Chem. Phys.* 86, 866 (1987).

Danksagung

Abschließend möchte ich es nicht versäumen mich bei allen zu bedanken ohne deren Unterstützung und tatkräftige Mithilfe es mir nicht möglich gewesen wäre, die vorliegende Arbeit anzufertigen.

Vor allem danke ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Bernd Engels, der mir die Anfertigung dieser Arbeit in seinem Arbeitskreis ermöglichte und immer ein offenes Ohr für mich hatte und mir mit Rat und Tat zur Seite gestanden ist.

Ein besonders herzlicher Dank gilt Herrn PD Dr. Reinhold Fink für die fruchtbaren Diskussionen über die in der Arbeit behandelten Themen, seine hervorragende wissenschaftliche Betreuung und sorgsame und sehr zeitaufwendige Durchsicht dieses Manuskriptes.

Bedanken möchte ich mich ferner bei Herrn Alexei Arbuznikov, dessen einfache und anschauliche Erläuterungen der Dichtefunktionaltheorie mir eine unschätzbare Hilfe bei ihrer Anwendung und Auswertung der Ergebnisse waren.

Meinen Kooperationspartnern, Herrn Dr. Christian Kumpf und Herrn Prof. Dr. Reinhard Neder möchte ich für die interessanten Fragestellungen und richtungweisenden Diskussionen danken.

Mein tiefer Dank gilt auch Franziska Niederdraenk für die Bereitstellung der Ergebnisse der von ihr durchgeführten Röntgenbeugungsexperimente und auch für ihre immerwährende Hilfsbereitschaft.

Außerdem gebührt mein Dank natürlich allen Mitarbeitern, F-Praktikanten und Diplomanden des Arbeitskreises Engels für die sehr fröhliche, aufmunternde Arbeitsatmosphäre und ihre Unterstützung. Hervorzuheben ist hier vor allem Uschi Rüppel, die mir so oft, besonders bei der Vollendung dieser Arbeit, zu Seite stand. Auch Thomas Schmidt, der mir mit seinen kompetenten Auskünften über die Bildbearbeitung in der letzten Phase meiner Promotion viel Zeit und vor allem Nerven zu sparen ermöglichte, gilt mein herzlicher Dank.

Nicht zuletzt danke ich meinen Eltern für ihre beständige Unterstützung und ihren unerschöpflichen Glauben an meinen Erfolg.