

„Ab initio Rechnungen zu Defekten in Galliumoxid“

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der RWTH
Aachen University zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Physiker

Tobias Zacherle

aus

Illertissen

Berichter: Universitätsprofessor Dr. Manfred Martin
apl. Professor Dr. Peter C. Schmidt

Tag der mündlichen Prüfung: 06.06.2012

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten
der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Zunächst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Manfred Martin bedanken für die Möglichkeit meine Doktorarbeit in seinem Institut anzufertigen. Ich danke Ihm außerdem sehr für seine stetige Diskussionsbereitschaft und kompromisslose Unterstützung.

Ein weiterer großer Dank gilt Prof. Dr. P. C. Schmidt, der mich geduldig in die ab initio-Techniken eingeführt und viele Thai-Abendessen spendiert hat. Außerdem danke ich Ihm für seine Bereitschaft als Zweitgutachter dieser Arbeit zu fungieren.

Ich danke Benjamin Grope, dessen Diplomarbeit ich betreuen durfte. Die Zusammenarbeit mit ihm war für mich sehr motivierend und hat mich durch ergebnisarme Zeiten gerettet.

Ich danke Roger De Souza für die Möglichkeit, mit ihm Projekte zu bearbeiten, in denen ich sehr von seiner Erfahrung profitiert habe. In diesem Zusammenhang danke ich auch Annalena, Judith, Julius, Steffen, Veronika und meinen Forschern Jan, Alexandra und Marco für die schöne Kollaboration.

Ich danke allen (auch ehemaligen) Kollegen des Lehrstuhls 1 für Physikalische Chemie für die sehr gute Atmosphäre in dem Arbeitskreis, insbesondere Andreas, Daniel, David, Dominik, Henning, Jan, Judith, Lars, Markus, Marta, Miliás, Mitsutoshi, Roger, Stefan, Steve, Thomas Beckers, Thomas Kirschgen, Yoshitaka und Yves für das gemeinsame Mittagessen, die fachlichen Diskussionen und die wichtigen Feierabendbiere.

Ich danke Jochen Brendt und Rafael Berner für die vielen Gespräche, Biere und Kaffees, nach denen die Welt immer ganz anders aussah.

Ich danke besonders meinem Bruder, meiner Mutter und meinem Vater, die mich auch während schwerer Zeiten, die in einer Doktorarbeit nicht ausbleiben, immer unterstützt haben. Vielen Dank.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Abbildungsverzeichnis	iii
Tabellenverzeichnis	vii
1 Einleitung	1
2 Allgemeines zu Galliumoxid	3
3 Theoretische Grundlagen	7
3.1 Dichtefunktionaltheorie (DFT)	7
3.1.1 Hartree-Fock und Thomas-Fermi-Theorie: Grundlagen	8
3.1.2 Hohenberg-Kohn-Theorem	11
3.1.3 Kohn-Sham-Gleichungen	13
3.1.4 Kurzer Abriss des Funktionalzoos	16
3.1.5 Verwendete Software: VASP	21
3.2 Defektchemie	25
3.2.1 Defektarten und Defektreaktionen	25
3.2.2 Thermodynamik von Defekten	26
3.3 Kopplung von DFT und Thermodynamik	30
3.3.1 Defektbildungsenergien	30
3.3.2 Stabilitätsgrenzen	31
3.3.3 Bestimmung der Defektkonzentrationen	32

3.4	DFT: weitere Anwendungen	35
3.4.1	Ionendiffusion und Nudged Elastic Band Methode	35
3.4.2	Phononen und Entropie	37
4	DFT-Rechnungen zum perfekten $\beta - Ga_2O_3$ Kristall	41
4.1	GGA-Rechnungen	41
4.2	HSE06-Rechnungen	49
5	Defekte in $\beta - Ga_2O_3$	51
5.1	Defektbildungsenergien mittels DFT	51
5.1.1	Allgemeines zu Bildladungskorrekturen	51
5.1.2	GGA-Bildungsenergien und Bildladungskorrekturen	58
5.1.3	HSE06-Bildungsenergien	88
5.1.4	Zusammenfassung und Vergleich GGA vs. HSE06	105
5.2	Defektkonzentrationen	112
5.2.1	Zusammenhang zwischen μ_O und p_{O_2}	112
5.2.2	Rein intrinsische Fehlordnung	113
5.2.3	Akzeptor-Dotierung	117
5.2.4	Donator-Dotierung	119
5.2.5	Phononen	121
5.2.6	Vergleich mit der Literatur und Zusammenfassung	127
6	Migrationsenergien in $\beta - Ga_2O_3$	133
6.1	Sauerstoff-Migration	133
6.1.1	Superzellengrößenabhängigkeit	134
6.1.2	Verschiedene Sauerstoffleerstellen	136
6.2	Gallium-Migration	139
6.3	Vergleich der Migrationsenergien und Zusammenfassung	141
	Literaturverzeichnis	144

Abbildungsverzeichnis

2.1	Struktur von $\beta - Ga_2O_3$ mit Achsenrichtungen a, b, c.	3
3.1	Schema Hohenberg-Kohn-Theorem (1.Teil)	12
3.2	Exaktes vs. LDA-Austauschloch für Stickstoffatom	18
3.3	Schematische Darstellung der PAW-Methode	24
3.4	Skizze verschiedener Defektarten	25
3.5	Gibbs-Energie des Kristalls vs. N_{def}	27
4.1	Fit der Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung an die E(V)-Kurve	42
4.2	GGA-Bandstruktur von $\beta - Ga_2O_3$	44
4.3	Bestimmung des GGA-Valenzband-Maximums	45
4.4	Phononen-Dispersion für das perfekte $\beta - Ga_2O_3$ mit Gleichgewichtsgitterkonstante (letztere bestimmt für T= 0 K).	46
4.5	Ausdehnungskoeffizient α und Kompressionsmodul B_T von β -Galliumoxid für verschiedene Temperaturen.	47
4.6	Die Volumenausdehnung $V(T)/V_0 - 1$ für β -Galliumoxid.	48
5.1	Illustration der Freysoldt-Methode	55
5.2	Die drei Sauerstoffpositionen in $\beta - Ga_2O_3$	59
5.3	finite-size-Abhängigkeit der Bildungsenergie der Sauerstoffleerstelle V_{O1}	60
5.4	finite-size-Abhängigkeit der Bildungsenergie der Sauerstoffleerstelle V_{O2}	60

5.5	finite-size-Abhängigkeit der Bildungsenergie der Sauerstoffleerstelle V_{O3}	61
5.6	Energien nach Freysoldt-Korrektur: V_O	63
5.7	Zustandsdichten des Defektes V_{O1}	64
5.8	Sauerstoffleerstellen: Bildungsenergie vs. Fermi-Energie	65
5.9	Die 2 Galliumpositionen in $\beta - Ga_2O_3$	67
5.10	finite-size-Abhängigkeit der Bildungsenergie der Galliumleerstelle V_{Ga1}	68
5.11	finite-size-Abhängigkeit der Bildungsenergie der Galliumleerstelle V_{Ga2}	68
5.12	Energien nach Freysoldt-Korrektur: V_{Ga}	69
5.13	Zustandsdichten der unterschiedlichen Ladungszustände des Defektes V_{Ga1}	70
5.14	Galliumleerstellen: Bildungsenergie vs. Fermi-Energie	71
5.15	Positionen der Gallium-Interstitials in $\beta - Ga_2O_3$	73
5.16	Zustandsdichten des Defektes Ga_{i-es2}	74
5.17	finite-size-Abhängigkeit der Bildungsenergie des Gallium-Interstitials Ga_{i-es2}	75
5.18	Energien nach Freysoldt-Korrektur: Ga_{i-es2}	76
5.19	Gallium-Interstitials: Bildungsenergie vs. Fermi-Energie	77
5.20	Positionen der Sauerstoff-Interstitials in $\beta - Ga_2O_3$	79
5.21	Zustandsdichten des Defektes O_{i-es2}	80
5.22	Sauerstoff-Interstitials: Bildungsenergie vs. Fermi-Energie	81
5.23	Leerstellenkomplex ($V_{Ga}V_O$): Bildungsenergie vs. Fermi-Energie	84
5.24	Zustandsdichten des Defektes H_{i-es2}	85
5.25	Mg und H: Bildungsenergie vs. Fermi-Energie.	87
5.26	Zustandsdichten des Defektes V_{O1}	89
5.27	Sauerstoffleerstellen V_O : Bildungsenergien vs. Fermi-Energie (HSE06) für hohen und niedrigen p_{O_2}	90
5.28	Zustandsdichten des Defektes V_{Ga2}	93

5.29 Galliumleerstellen V_{Ga} : Bildungsenergien vs. Fermi-Energie (HSE06) für hohen und niedrigen p_{O_2}	94
5.30 Zustandsdichten des Defektes $Ga_{\text{i-es2}}$	96
5.31 Gallium-Interstitials Ga_{i} : Bildungsenergien vs. Fermi-Energie (HSE06) für hohen und niedrigen p_{O_2}	98
5.32 Zustandsdichten des Defektes $O_{\text{i-025}}$	99
5.33 Sauerstoff-Interstitials O_{i} : Bildungsenergien vs. Fermi-Energie (HSE06) für hohen und niedrigen p_{O_2}	100
5.34 Leerstellenkomplex ($V_{\text{Ga2}}V_{\text{O2}}$): Bildungsenergie vs. Fermi-Energie (HSE06)	102
5.35 Verunreinigungen: $H_{\text{i-es2}}$ und Mg_{Ga2} : Bildungsenergien vs. Fermi- Energie (HSE06)	103
5.36 GGA-Defektbildungsenergien in Abhängigkeit der Fermi-Energie (für hohen und niedrigen p_{O_2}).	106
5.37 HSE06-Defektbildungsenergien in Abhängigkeit der Fermi-Energie (für hohen und niedrigen p_{O_2}).	106
5.38 thermodynamic transition levels: GGA	107
5.39 thermodynamic transition levels: HSE06	107
5.40 Die rein intrinsischen Defektkonzentrationen in Galliumoxid. . .	115
5.41 Die Defektkonzentrationen in Galliumoxid für 10 ppm Akzeptor- dotierung (T= 1273K).	118
5.42 Die Defektkonzentrationen in Galliumoxid für 10 ppm Donator- dotierung (T= 1273K).	120
5.43 Die Phononen-Dispersion der Superzelle mit V_{Ga2}'''	124
5.44 Bildungsentropie und $-TS_{\text{form}}$ für V_{Ga2}'''	125
5.45 Defektkonzentrationen unter Berücksichtigung der Entropiebei- träge (T= 1273 K).	127
5.46 Vergleich der berechneten Leitfähigkeiten mit gemessenen Leitfähig- keiten.	129

5.47	Vergleich der Temperaturabhängigkeit der berechneten Leitfähigkeiten mit weiteren Literaturwerten.	130
6.1	Superzellengrößenabhängigkeit der Migrationsenergie des Sprunges V_{O1} -line	135
6.2	Verschiedene Sprungtypen von Sauerstoffleerstellen	136
6.3	Migrationsbarrieren verschiedener Sauerstoffsprünge.	138
6.4	Verschiedene Sprungtypen von Galliumleerstellen	139
6.5	Verlauf der Migrationsbarriere des Galliumsprungs V_{Ga1} -line im geladenen und ungeladenen Fall.	140

Tabellenverzeichnis

4.1	Ergebnisse: GGA-Gitterkonstanten; Vergleich mit Literatur und Experiment	43
4.2	Ergebnisse: HSE06-Gitterkonstanten; Vergleich mit Literatur und Experiment	49
5.1	Ergebnisse: GGA-Bildungsenergien V_O	66
5.2	Ergebnisse: GGA-Bildungsenergien V_{Ga}	72
5.3	Ergebnisse: GGA-Bildungsenergien Ga_i	78
5.4	Ergebnisse: GGA-Bildungsenergien O_i	82
5.5	Ergebnisse: GGA-Bildungsenergien $(V_{Ga}V_O)$	84
5.6	Ergebnisse: GGA-Bildungsenergien Mg und H.	87
5.7	Ergebnisse: HSE06-Bildungsenergien V_O	92
5.8	Ergebnisse: HSE06-Bildungsenergien V_{Ga}	95
5.9	Ergebnisse: HSE06-Bildungsenergien Ga_i	98
5.10	Ergebnisse: HSE06-Bildungsenergien O_i	101
5.11	Ergebnisse: HSE06-Bildungsenergien von $(V_{Ga2}V_{O2})$, H_{i-es2} und Mg_{Ga2}	104
5.12	Schottky-, Frenkel- und Anti-Frenkel-Energien für die Funktionale GGA und HSE06.	110
5.13	Relaxationsvolumina ausgewählter Defekte	123
6.1	Migrationsenergien für verschiedene Sauerstoffsprünge	137
6.2	Migrationsenergien für verschiedene Galliumsprünge	141

1 Einleitung

Defekte sind Bestandteile eines jeden realen Festkörpers. Selbst in vergleichsweise geringen Konzentrationen beeinflussen sie maßgeblich das makroskopische Verhalten, wie zum Beispiel den Ladungs- und Massentransport, die Lumineszenz oder die mechanische Stabilität eines Systems ^[1,2]. Deshalb gehört die Aufklärung der Defektstruktur eines Materials neben den unumgänglichen Studien der reinen bulk-Eigenschaften des perfekten Kristalls zu den wichtigsten Aufgaben der Festkörperforschung. Die theoretische Untersuchung von Defekten hat sich hierbei zu einem wichtigen und beinahe unerlässlichen Hilfsmittel entwickelt. Insbesondere durch den großen Fortschritt in der Computertechnologie in den letzten Jahrzehnten wurden quantenchemische Berechnungen mittels der Dichtefunktionaltheorie (DFT) ^[3,4] immer effizienter, wodurch heutzutage auch größere Systeme mit mehreren hundert Atomen problemlos studiert werden können. Damit können nun realistische Computer-Simulationen von Defekten durchgeführt werden, welche Aufschlüsse über deren Verhalten und Auswirkungen unter experimentellen Bedingungen liefern.

In dieser Arbeit werden ab initio Rechnungen durchgeführt, um die Defektstruktur von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ zu untersuchen. Die Rechnungen sollen die noch immer offene Frage nach den dominierenden Defekten dieses Materials beantworten helfen, indem auch besonderer Wert auf den Vergleich mit den experimentellen Befunden gelegt wird. Hierzu werden mit Hilfe des unten erläuterten GGA-Funktionalis Defektbildungsenergien einer Vielzahl von intrinsischen Punktdefekten bestimmt, wobei ein Hauptaugenmerk auf *geladene* Defekte gelegt wird. Zwar ist ein Kristall immer ladungsneutral, aber die theoretische Untersuchung einzelner gela-

dener Defekte ist eine effiziente Methode durch anschließende Kombination der Einzeldefekte auf die tatsächliche Defektstruktur schließen zu können. In diesem Zusammenhang stellt sich aber aufgrund der langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkung das Problem der finite-size-Korrekturen, denn in dem verwendeten *ab initio* code VASP sind periodische Randbedingungen implementiert. Die berechneten Energien enthalten deswegen - auch im Fall relativ großer Supperzellen - starke Bildladungswechselwirkungen, welche bis zu 2 eV betragen können.

Es sollen zwei verschiedene Methoden zur finite-size-Korrektur betrachtet werden, um am Ende verlässliche Energien zu erhalten. Zusätzlich werden Hybridfunktionalrechnungen (HSE06-Funktional) zur Minimierung des Bandlückenfehlers verwendet. Entropische Effekte werden am Beispiel des dominierenden Defektes berücksichtigt und mit den so erhaltenen Energien sollen Defektkonzentrationen und Leitfähigkeiten extrahiert werden. Diese können direkt mit den experimentellen Messungen verglichen werden, um die Plausibilität des hier vorgestellten Defektmodells zu untermauern. Anschließend werden für ausgewählte Defekte Migrationsenergien berechnet und damit Rückschlüsse auf die Ionenbeweglichkeiten und deren Aktivierungsenergien gezogen, sodass ein umfassendes theoretisches Bild des Defektverhaltens in $\beta - Ga_2O_3$ präsentiert werden kann.

2 Allgemeines zu Galliumoxid

Galliumoxid existiert in fünf verschiedenen Modifikationen ^[5,6]: α (Korund-Struktur, $R\bar{3}c$), β (monoklin, $C2/m$), γ (defekte Spinell-Struktur), δ (Bixbyit-Struktur, $Ia\bar{3}$) und ϵ (orthorhombisch, $Pna2_1$).

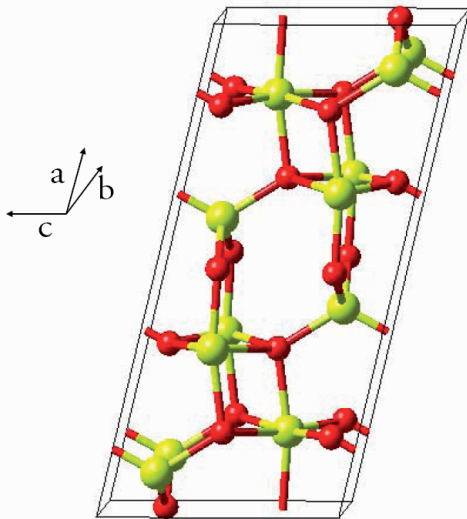


Abbildung 2.1: Struktur von $\beta - Ga_2O_3$ mit Achsenrichtungen a, b, c.

Die stabilste Phase, welche sich unter gewöhnlichen Bedingungen bildet, ist jedoch $\beta - Ga_2O_3$ mit der Symmetrie $C2/m$ (siehe Abbildung 2.1). Diese besitzt drei kristallographisch inäquivalente Sauerstoffpositionen - im folgenden bezeichnet mit O_1 , O_2 und O_3 - sowie zwei verschiedene Galliumpositionen in der Einheitszelle: Ga_1 ist tetraedrisch von Sauerstoffen koordiniert, Ga_2 weist eine oktaedrische Koordination auf. Die dielektrische Konstante hat einen relativ hohen Wert von 10 und die experimentelle Bandlücke beträgt 4.9 eV. $\beta - Ga_2O_3$ ist für zahl-

reiche Anwendungen interessant, wie z.B. Gas-Sensoren ^[7-11] und es wird als aussichtsreicher Kandidat für die Materialklasse der **Transparent Conducting Oxides** (TCO) gehandelt, da es unter normalen thermodynamischen Bedingungen, d.h. bei Anwesenheit von Defekten, n-leitendes Verhalten zeigt. TCOs fungieren z.B. in Solarzellen als Ohmscher Kontakt, um Leitungselektronen aus dem

photovoltaisch aktiven Material abzuführen. Hierbei wirkt sich die große Bandlücke vorteilhaft aus, da dadurch ein breites Spektrum an Sonnenlicht die dünne Kontaktschicht passieren kann und somit ein höherer Wirkungsgrad erzielt wird. Außerdem wurden in letzter Zeit interessante Phänomene bei amorphem Galliumoxid festgestellt. Zum einen wurde ein Metall-Isolator-Übergang entdeckt, welcher beim Aufheizen dünner amorpher Schichten auftritt (ab $T=670$ K) [12]. Eine entscheidende Rolle spielt hierbei die Bildung von Kristallisationskeimen von $\beta - Ga_2O_3$. Des weiteren wurde bei niedrigeren Temperaturen bipolares resistives Schalten der dünnen amorphen Schichten beobachtet [13], was eine mögliche Anwendung in der aufkommenden Memristor-Technologie eröffnet [14].

Defekte spielen in $\beta - Ga_2O_3$ eine wichtige Rolle, was das n-leitende Verhalten mit einer p_{O_2} -Abhängigkeit der Elektronenleitfähigkeit von $\sigma_{e^-} \sim p_{O_2}^{-1/4}$ [7, 15, 16] deutlich zeigt. Zum einen sind für gewöhnlich Verunreinigungen präsent, zum anderen sind für $T > 0$ K auch intrinsische Defekte wichtig für das Verständnis des Materials.

Im Falle der Verunreinigungen wurden bereits Donator-Defekte mit dem HSE06-Funktional berechnet [17], wobei sich herausstellt, dass vor allem atomarer Wasserstoff günstige Bildungsenergien aufweist. Dies bestätigt experimentelle Untersuchungen, welche Myonium in Ga_2O_3 nachweisen konnten [18]. Myonium (formal: $[\mu^+, e^-]$) ist die Verbindung aus einem Anti-Myon (μ^+) und einem Elektron (e^-). Das Anti-Myon ist 200-mal schwerer als das Elektron und somit ist die Gesamtmasse der Verbindung insgesamt ca. 1/9 der Masse des Wasserstoffatoms. Aus diesem Grund kann Myonium auch als leichteres Wasserstoff-Isotop angesehen werden mit einer Lebensdauer von $2 \mu s$. Die Anwesenheit von Wasserstoff als Verunreinigung ist mittlerweile auch in vielen anderen Materialien wie z.B. ZnO [19–21], GaN [22, 23] sowohl theoretisch als auch experimentell untersucht, sodass es nicht überrascht, dass es auch für Galliumoxid postuliert wird. Eine weitere experimentell nachgewiesene Verunreinigung ist Si, welches auch in Verbindung mit Photolumineszenz-Phänomenen von $\beta - Ga_2O_3$ gebracht wird

[^{24–26}]. Als gezielte Dotierungen wurden z.B. Mg (Akzeptor), Zr (Donator) [²⁷], Sn (Donator) [^{28,29}] und Si (Donator) [³⁰] untersucht. Es ist hier zu erwähnen, dass es auch bei starker Mg-Dotierung nicht gelang, Ga_2O_3 p-leitend herzustellen.

Die oben erwähnten HSE06-Rechnungen beschränken sich bei intrinsischen Defekten auf Sauerstoff- und Gallium-Leerstellen. Es wird dort behauptet, dass die Sauerstoffleerstellen als tiefe Donatoren nicht für die Leitfähigkeit verantwortlich sind, da sie für relevante Fermi-Energie-Positionen als neutraler Defekt vorliegen und keine Elektronen liefern. Defekt-Komplexe von Gallium-Leerstellen und Wasserstoff zeigen ebenfalls kleine Bildungsenergien, sodass sie unter bestimmten thermodynamischen Bedingungen wichtig werden können. Für die komplette Bandbreite von intrinsischen Defekten liegen bis zum jetzigen Zeitpunkt lediglich GULP-Rechnungen mit empirischen Potentialen vor [³¹]. Dort wurden die Sauerstoffleerstellen als dominierender Defekt festgestellt. Die experimentelle Bestimmung der vorherrschenden Defektspezies erweist sich als äußerst schwierig, aufgrund der kleinen Defektkonzentrationen [³²]. Die Frage nach dem dominierenden intrinsischen Defekt ist somit noch nicht eindeutig geklärt. So werden einerseits Sauerstoffleerstellen für das Leitfähigkeitsverhalten verantwortlich gemacht [³³]. Dies entspräche dem Defektmodell (Größen in eckigen Klammern entsprechen der Konzentration der jeweiligen Spezies):

$$[V_O^\bullet] = [e'] \quad (2.1)$$

d.h. die einfach positiv geladene Sauerstoffleerstellen $V_O^\bullet$ (in Kröger-Vink-Notation, siehe Abschnitt 3.2.1) kompensieren die Elektronen. Es wäre jedoch auch denkbar, dass Galliumatome auf Zwischengitterplätzen die Elektronen für die beobachtete Leitfähigkeit liefern:

$$2[Ga_i^{\bullet\bullet}] = [e'] \quad (2.2)$$

Die zweifach positiv geladenen Galliumatome $Ga_i^{\bullet\bullet}$ sind nun Majoritätsdefekte und für das p_{O_2} -Verhalten der Leitfähigkeit verantwortlich. Zudem könnten

ungewollte Verunreinigungen die rein intrinsischen Effekte marginalisieren und der Hauptgrund für die experimentellen Befunde sein. Die beobachtete blaue Photolumineszenz wird mit dem intrinsischen Leerstellenkomplex ($V_{\text{Ga}}V_{\text{O}}$) [34] in Verbindung gebracht. Diese theoretische Arbeit soll diese Sachverhalte klären helfen.

3 Theoretische Grundlagen

Es soll in diesem Kapitel die Dichtefunktionaltheorie (DFT) als spezielles Verfahren zur theoretischen Untersuchung von Festkörpern erläutert werden. Zusätzlich werden grundlegende Konzepte und Größen der Thermodynamik, welche in dieser Arbeit Verwendung finden, erläutert und schließlich die Verbindung von DFT und Thermodynamik hergestellt. Letzteres immer mit Bezug auf die Problemstellung der Arbeit, der Untersuchung von Defekten in Festkörpern.

3.1 Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Alle makroskopischen Eigenschaften eines Materials, wie z.B. die elektrische Leitfähigkeit σ oder die spezifische Wärmekapazität C_V , lassen sich prinzipiell durch Lösen der zugehörigen (eventuell zeitabhängigen) Schrödinger-Gleichung berechnen. Alle Wechselwirkungen sind bekannt: die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander, die Coulomb-Wechselwirkung der Atomkerne untereinander, die Wechselwirkung der Elektronen mit den Kernen, die Wechselwirkung mit einem angelegten äußeren Feld. Dies ist jedoch praktisch nicht durchführbar aufgrund der großen Anzahl von Teilchen in der Größenordnung von 10^{23} , welche in einem makroskopischen Volumen beschrieben werden müssen. Die exakte Vielteilchenwellenfunktion $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{\text{el}}}, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_{\text{co}}})$ eines derart großen Systems, welche von allen Elektronenkoordinaten $\mathbf{r}_i$ und Kernkoordinaten $\mathbf{R}_i$ abhängt, ist faktisch nicht bestimmbar. Man ist deshalb auf Näherungen angewiesen. Die erste Vereinfachung besteht nun darin, die Elektronenkoordinaten von den Atomkernkoordinaten zu trennen (Born-Oppenheimer-Näherung

[³⁵]), was aufgrund des großen Massenunterschiedes von Elektronen und Kernen zulässig ist. Es ergibt sich folgende Schrödinger-Gleichung für die Elektronen:

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{\text{el}}}) &= \left[\hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{\text{ext}} \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{\text{el}}}) \\ &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i < j} \sum_{N_{\text{el}}} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \right] \Psi \quad (3.1) \\ &= E\Psi\end{aligned}$$

Hierbei bezeichnet $\hat{T}$ den Operator der kinetischen Energie, $\hat{U}$ den Operator der Wechselwirkungsenergie der Elektronen untereinander (das Paarpotential U ist das Coulomb-Potential) und $\hat{V}_{\text{ext}}$ den Operator der Wechselwirkung der Elektronen mit dem Potential der Kerne und einem eventuell zusätzlich angelegten externen Potential (beide enthalten in v_{ext}). Obige Gleichung ist der Ausgangspunkt für viele Methoden und weitere Näherungen, welche nach dem Aufkommen der Quantenmechanik Anfang des 20. Jahrhunderts entwickelt wurden.

3.1.1 Hartree-Fock und Thomas-Fermi-Theorie: Grundlagen

Einer der ersten Ansätze zur Lösung des Problems war die Hartree-Fock-Methode (HF) [^{35,36}], auf welche hier nicht im Detail eingegangen werden soll. Es reicht in diesem Zusammenhang auf zwei Sachverhalte hinzuweisen. Zum einen wird für die Wellenfunktion ein Ansatz in Form einer einzigen Slaterdeterminante von Einteilchenwellenfunktionen gemacht. Hierdurch ist automatisch das Pauli-Prinzip exakt erfüllt und es ergibt sich durch die Antisymmetrie der Wellenfunktion ein nicht-klassischer Term in der Elektron-Elektron-Wechselwirkung: der Austausch-Term. Jedoch werden durch den Ansatz mit Einteilchenwellenfunktionen die korrelierten Bewegungen der Elektronen nicht korrekt beschrieben: die fehlenden Energiebeiträge nennt man Korrelationsenergie E_c . Zum anderen wird bei der Herleitung der HF-Gleichungen das Rayleigh-Ritz-Prinzip verwen-

det, welches auch bei der Dichtefunktionaltheorie eine wichtige Rolle spielt:

$$E_0 \leq \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (3.2)$$

In Worten ausgedrückt besagt dieses Prinzip, dass die exakte Grundzustandsenergie E_0 eines Systems stets kleiner oder gleich dem Erwartungswert des Hamiltonoperators $\hat{H}$ mit einer beliebigen Wellenfunktion Ψ dividiert durch die quadratische Norm $\langle \Psi | \Psi \rangle$ des Zustandes ist. Wenn man also wie in dem Hartree-Fock-Verfahren eine mehr oder weniger geeignete Ansatzwellenfunktion parametrisiert, so lässt sich mit Hilfe des Rayleigh-Ritz-Prinzips der optimale Parametersatz durch einfache Minimierung berechnen. Hierdurch ist die Ansatzwellenfunktion in ihrem Unterraum des allgemeinen antisymmetrischen Hilbert-raumes $\mathcal{H}_A$ bestmöglich an die exakte Grundzustandswellenfunktion angepasst.

Die ersten Ideen in Richtung einer Dichtefunktionaltheorie stammen von Thomas und Fermi aus dem Jahr 1927 [37,38]. Sie versuchten das Problem zu verlagern und nicht mehr die komplizierte elektronische Wellenfunktion mit $3N_{\text{el}}$ Koordinaten zu berechnen, sondern direkt die Elektronendichte. Diese Änderung der Perspektive reduziert die Anzahl der unabhängigen Variablen bereits beträchtlich: von $3N_{\text{el}}$ auf 3, da die Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ lediglich von den drei Raumkoordinaten abhängt. Jedoch muss nun jeder Energiebeitrag durch $n(\mathbf{r})$ ausgedrückt werden. Das größte Problem hierbei bereitete die kinetische Energie T in (3.1). Fermi und Thomas gingen deshalb von einem System von N nicht wechselwirkenden Elektronen in einem Volumen V aus (homogenes Elektronengas), mit der Dichte $n = \frac{N}{V}$. Es gilt dann für die kinetische Energiedichte $t = \frac{T}{V}$:

$$t = \frac{3}{5} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{2m} n^{\frac{5}{3}} \quad (3.3)$$

Als nächstes wurde angenommen, dass diese Gleichung lokal auch für das inhomogene wechselwirkende Elektronengas angewendet werden kann. Hieraus ergibt sich die Näherung

$$T_{\text{TF}} = \int t(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{3}{5} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{2m} \int n(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}} d\mathbf{r} \quad (3.4)$$

Die Paarwechselwirkungsenergie der Elektronen wird durch den klassischen Ausdruck der Coulomb-Wechselwirkung einer Ladungsdichte $n(\mathbf{r})$ mit sich selbst, genannt Hartree-Term, beschrieben (d.h. ohne Austausch-Term). Dadurch ergibt sich für die Gesamtenergie folgender Ausdruck:

$$E \approx \frac{3}{5} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{2m} \int n(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}} d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int n(\mathbf{r})v_{\text{ext}}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.5)$$

Dies entspricht schon einer einfachen Dichtefunktionaltheorie. Durch Variation von Gleichung (3.5) nach der Dichte $n(\mathbf{r})$ (unter Anwendung des Rayleigh-Ritz-Prinzips, siehe Gleichung (3.2)) erhält man die Thomas-Fermi-Gleichungen (diese werden hier nicht gezeigt, siehe aber [3]). Der Begriff “Variation“ stammt aus der Variationsrechnung [39], welche sich unter anderem mit Funktionalen und Funktionalableitungen beschäftigt. Ein Funktional $F[f]$ ist eine Funktion einer Funktion, z.B. $F[f] := \int f(\mathbf{r})d\mathbf{r}$, welche einer Funktion f eine Zahl $r \in \mathbb{R}$ zuordnet. Sucht man nun nach Maximal- oder Minimalwerten eines Funktional, so muss eine Funktionalableitung (oder Variation) durchgeführt werden. Diesen speziellen Typ von Ableitung kennzeichnet man mit $\frac{\delta F[f]}{\delta f}$. Die Regeln hierfür gleichen sehr stark der gewöhnlichen Differentialrechnung, wobei jedoch wie üblich manchmal der Teufel im Detail steckt. Man erhält als Ergebnis jedoch nicht wie in der Differentialrechnung einen Punkt, an dem eine Funktion extremal ist, sondern eine *Funktion*, für welche das *Funktional* extremal ist. An einer anderen Stelle dieser Arbeit wird exemplarisch eine Variation durchgeführt werden, um diese Konzepte in der Anwendung zu zeigen.

Die ersten Versuche einer adäquaten Beschreibung von Atomen und Festkörpern mittels der Dichte durch die Thomas-Fermi-Theorie hatten schwere Geburtsfehler. Es konnte zum Beispiel weder die elektronische Schalenstruktur noch die Bindung von Molekülen und Festkörpern richtig beschrieben werden. Heute gilt als eigentlicher Startpunkt der Dichtefunktionaltheorie die 60er Jahre des 20. Jahrhunderts.

3.1.2 Hohenberg-Kohn-Theorem

1964 konnten Hohenberg und Kohn [40] das theoretische Fundament der Dichtefunktionaltheorie legen, welche sich mit Grundzustandsdichten beschäftigt. Der erste Teil des Hohenberg-Kohn-Theorems lautet wie folgt:

Hohenberg-Kohn-Theorem: (1. Teil) *Für ein beliebiges System wechselwirkender Elektronen in einem externen Potential v_{ext} ist die Grundzustandselektronendichte $n_0(\mathbf{r})$ eindeutig bestimmt. Das externe Potential ist ferner ein eindeutiges Funktional der Dichte $n_0(\mathbf{r})$.*

Das externe Potential ist hier immer das Coulomb-Potential der Atomkerne. Es existiert also eine eindeutige Abbildung von der Menge der externen Potentiale, d.h. Anordnung der Atomkerne, zu den Grundzustandsdichten. Das externe Potential legt nämlich den Hamiltonian (3.1) fest, da der Operator der kinetischen Energie und der Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander für alle Systeme gleich ist. Hierdurch ist wiederum die Grundzustandswellenfunktion Ψ_0 determiniert, welche nun ihrerseits die Dichte festlegt über $n_0(\mathbf{r}) = \langle \Psi_0 | \hat{\rho} | \Psi_0 \rangle$ (hier bezeichnet $\hat{\rho}$ den Dichteoperator). Im Falle von nicht-entarteten Grundzuständen (wobei allgemein der entartete Fall gesondert betrachtet werden muss), existiert auch eine eindeutige Abbildung von den Dichten zu den externen Potentialen, d.h. die Abbildung ist insgesamt *bijektiv* (siehe Abb. 3.1):

$$v_{\text{ext}} \longleftrightarrow \Psi_0 \longleftrightarrow n_0(\mathbf{r}) \quad (3.6)$$

Es existieren keine zwei unterschiedlichen Potentiale, welche sich mehr als um eine Konstante unterscheiden, die dieselbe Dichte erzeugen. Zudem ist auch die Wellenfunktion ein eindeutiges Funktional der Dichte, wie man obiger Gleichung entnehmen kann: $\Psi_0 = \Psi_0[n_0(\mathbf{r})]$. Dadurch wird jeder Grundzustandserwartungswert einer beliebigen Observable $\hat{O}$ ein eindeutiges Funktional der Grundzustandsdichte: $\langle \hat{O} \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{O} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0[n_0(\mathbf{r})] | \hat{O} | \Psi_0[n_0(\mathbf{r})] \rangle$. Insbe-

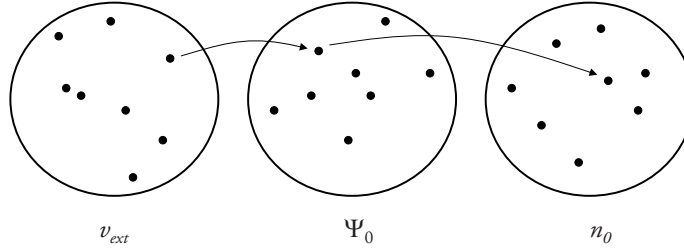


Abbildung 3.1: Schema Hohenberg-Kohn-Theorem (1. Teil)

Jedem externen Potential v_{ext} wird eindeutig eine Wellenfunktion Ψ_0 zugeordnet, welche wiederum eindeutig einer Dichte n_0 entspricht.

sondere ist also auch der Erwartungswert, welcher sich aus dem universellen Teil des Hamiltonians (3.1) ergibt, $\hat{F} = \hat{T} + \hat{U}$, ein eindeutiges Funktional der Dichte $\langle \Psi_0 | \hat{F} | \Psi_0 \rangle = F[n_0(\mathbf{r})] = T[n_0(\mathbf{r})] + U[n_0(\mathbf{r})]$. Hieraus folgt, dass das gesamte Energiefunktional ein eindeutiges Funktional der Dichte ist:

$$E[n_0(\mathbf{r})] = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = F[n_0(\mathbf{r})] + \int v_{\text{ext}} n_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.7)$$

Nun ist der Boden bereitet für den zweiten Teil des Theorems:

Hohenberg-Kohn-Theorem: (2. Teil) *Das Energiefunktional $E[n(\mathbf{r})]$ ist minimal für die exakte Grundzustandsdichte und nimmt dann den Wert der exakten Grundzustandsenergie an.*

Obige Aussage gibt also einen praktischen Anhaltspunkt, wie nach der Grundzustandsdichte zu suchen ist. Denn aufgrund des Rayleigh-Ritz-Prinzips (3.2) gilt für den Wert des Energiefunktional für eine beliebige Versuchs-Dichte $n_1(\mathbf{r})$, welche ungleich der Grundzustandsdichte $n_0(\mathbf{r})$ ist (Ψ_1 ist die zu $n_1(\mathbf{r})$ gehörige Versuchs-Wellenfunktion):

$$E[n_1(\mathbf{r})] = \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle \geq \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = E[n_0(\mathbf{r})] \quad (3.8)$$

Es muss also das Energiefunktional $E[n(\mathbf{r})]$ minimiert werden, um die Grund-

zustandsdichte $n_0(\mathbf{r})$ zu erhalten. In dem Theorem ist jedoch implizit angenommen, dass während der Minimalisierung des Energiefunktional jede der Versuchs-Dichten durch einen Hamiltonian mit externem Potential v_{ext} generiert werden kann, was nicht allgemein der Fall sein muss. Die Dichten müssen also V-repräsentierbar sein. Auf dieses und verwandte wichtige, jedoch eher mathematisch-technischen Details (N-Repräsentierbarkeit und Lieb-Levy-constrained-search [3,41]) soll hier nicht weiter eingegangen werden.

Obwohl das Hohenberg-Kohn-Theorem nun einen konzeptionellen Fortschritt bedeutet, macht es keinerlei Aussage über die praktische Berechnung des Dichtefunktional, d.h. den funktionalen Zusammenhang von Dichte und Gesamtenergie. Der entscheidende Schritt wurde von Kohn und Sham 1965 geleistet.

3.1.3 Kohn-Sham-Gleichungen

Bei näherer Analyse der unzulänglichen Ergebnisse der Thomas-Fermi-Theorie zeigte sich, dass vor allem der Ansatz für die kinetische Energie $T = T_{\text{TF}}$ (siehe Gleichung (3.4)) ein Schwachpunkt der Theorie ist. An diesem Punkt setzten Kohn und Sham an [42], indem sie wiederum Orbitale in die Dichtefunktionaltheorie einführten: die Kohn-Sham-Orbitale ϕ_i (Spin-Indizes werden bei den folgenden Formeln der Übersichtlichkeit halber weggelassen, natürlich erstrecken sich alle Summen auch über die 2 Spinkanäle).

Der Ausgangspunkt ist eine neue Aufteilung des Energiefunktional:

$$E[n(\mathbf{r})] = T_{\text{KS}}[n(\mathbf{r})] + \int v_{\text{ext}} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] \quad (3.9)$$

mit dem Austausch-Korrelations-Funktional:

$$E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] := F[n(\mathbf{r})] - \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' - T_{\text{KS}}[n(\mathbf{r})] \quad (3.10)$$

Dadurch ist zunächst scheinbar nichts gewonnen, doch der entscheidende Schritt ist nun für die kinetische Energie T_{KS} die des nicht-wechselwirkenden Elektronen-Systems anzusetzen, d.h. ein orbitalabhängiges Funktional zu verwenden:

$$T_{\text{KS}}[n(\mathbf{r})] = \sum_i \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.11)$$

Die dort auftretenden Kohn-Sham-Orbitale sollen nun *per definitionem* folgende Einteilchen-Schrödinger-Gleichung, die Kohn-Sham-Gleichung, erfüllen:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \right) \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (3.12)$$

wobei ebenfalls gelten soll, dass aus den Kohn-Sham-Orbitalen durch die übliche Vorschrift die Dichte berechnet werden kann:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.13)$$

Das bislang noch unbekannte Kohn-Sham-Potential $v_{\text{KS}}(\mathbf{r})$ soll nun ausgerechnet und somit gezeigt werden, dass die Definitionen (3.11), (3.12) und (3.13) sinnvoll und konsistent sind. Es wird vom Variationsprinzip ausgegangen und eine Variation nach der Dichte ausgeführt:

$$0 \stackrel{!}{=} \frac{\delta E[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_{\text{KS}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (3.14)$$

Der dritte Term auf der rechten Seite entspricht dem Hartree-Potential $v_{\text{H}}(\mathbf{r})$, d.h. der klassischen Coulomb-Wechselwirkung:

$$v_{\text{H}}(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (3.15)$$

Der letzte Term wird Austausch-Korrelations-Potential $v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ genannt:

$$v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (3.16)$$

Die Variation der kinetischen Energie ergibt

$$\begin{aligned} \delta T_{\text{KS}}[n(\mathbf{r})] &= \sum_i \int \delta \phi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \text{c.c.} \\ &= \sum_i \epsilon_i \int \delta \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \text{c.c.} - \int v_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= - \int v_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.17)$$

wobei im vorletzten Schritt die Kohn-Sham-Gleichung (3.12) verwendet wurde. Im letzten Schritt wurde die Tatsache ausgenutzt, dass die Funktionen ϕ_i auf

eins normierte Zustände sind und somit die Variation des Betragsquadrates verschwindet, sowie dass $\delta n(\mathbf{r}) = \sum_i \delta \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) + \phi_i^*(\mathbf{r}) \delta \phi_i(\mathbf{r})$ gilt. Wird nun obige Gleichung in (3.14) eingesetzt, so erhält man das gesuchte Kohn-Sham-Potential $v_{\text{KS}}(\mathbf{r})$:

$$v_{\text{KS}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{H}}(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \quad (3.18)$$

Durch den von Kohn und Sham gewählten Ansatz für die kinetische Energie ist es also prinzipiell möglich die Komplexität des Vielteilchensystems auf eine Ein-Teilchen-Schrödinger-Gleichung (3.12) abzubilden. Dies ist eine bemerkenswerte Tatsache, denn in diesem Stadium sind noch keinerlei Näherungen gemacht und alle Definitionen sind miteinander konsistent. Jedoch liegt die eigentliche Schwierigkeit nun in dem Auffinden des Austausch-Korrelations-Funktional $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$, in welchem nun alle komplizierten Terme versteckt sind: der Austausch, die Korrelationen und auch ein Teil der kinetischen Energie, welcher durch T_{KS} nicht beschrieben wird. Ein exakter Ausdruck für $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$ ist aber nicht bekannt und so muss man sich mit Näherungen begnügen. Trotzdem erweist sich die Dichtefunktionaltheorie auch mit diesen Näherungen als effektive und mit leichten Abstrichen auch präzise Methode.

Es ist noch eine Bemerkung zu den Ein-Teilchen-Energien ϵ_i wichtig. In der expliziten Herleitung der Kohn-Sham-Gleichung tauchen die ϵ_i lediglich als Lagrange-Multiplikatoren auf (in dieser Arbeit wurde nur die Konsistenz der Kohn-Sham-Gleichung gezeigt). Dies sind Hilfskonstrukte, welche man beim Suchen nach Extrema unter Nebenbedingungen verwendet, wobei die Nebenbedingung in unserem Minimierungsproblem die Normalisierung der Orbitale ϕ_i ist: $\int \phi_i^* \phi_i = 1$. Somit ist von der Herleitung her keine direkte physikalische Bedeutung der ϵ_i evident. So entspricht z.B. die Summe der Orbitalenergien ϵ_i auch nicht der Gesamtenergie und die Differenz $\epsilon_i - \epsilon_j$ kann nicht als Anregungsenergie interpretiert werden. Der Kontakt der Einteilchenzustände mit der physikalischen Realität wird durch das Berechnen der Dichte (3.13) wieder hergestellt.

3.1.4 Kurzer Abriss des Funktionalzoos

Wie in dem letzten Kapitel dargelegt ist das exakte Austausch-Korrelations-Funktional nicht bekannt. Trotzdem kennt man einige Eigenschaften des exakten Funktional, wie z.B. Skalierungseigenschaften und einen konzeptionell wichtigen Zusammenhang, der unter dem Namen “adiabatic connection“ bekannt ist [43]. Bei letzterem geht man von der Vorstellung aus, dass man die Elektron-Elektron-Wechselwirkung mit einem Wechselwirkungsparameter $\lambda \in [0, 1]$ langsam einschalten kann und man erhält einen Ausdruck für das exakte Austausch-Korrelations-Funktional:

$$E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] = \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n_{\text{xc},\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (3.19)$$

mit

$$n_{\text{xc},\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n(\mathbf{r}') \int_0^1 (g_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1) d\lambda \quad (3.20)$$

Hier bezeichnet $g_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ die Paarkorrelationsfunktion des Systems und $n_{\text{xc},\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ das sogenannte Austausch-Korrelationsloch, für welches im Allgemeinen auch kein exakter Ausdruck existiert. Der Ausdruck “Loch“ beschreibt jenen Bereich um ein Elektron, in den ein anderes Elektron wegen der Coulomb-Abstoßung ($\sim 1/r$) und dem Pauli-Prinzip (für den Fall dass die Elektronen denselben Spin haben) nicht eindringt. Die Formel (3.19) kann nicht direkt zur Berechnung des Funktional benutzt werden, sie dient jedoch teilweise als Ausgangspunkt für Näherungen.

Die verschiedenen Energiefunktionale unterscheiden sich in den Näherungen, die für $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$ gemacht werden. Es sollen nun die Grundideen der am weitesten verbreiteten Funktionale skizziert werden, da im späteren Verlauf der Arbeit einige davon wieder auftauchen werden.

Local Density Approximation (LDA)

Die früheste Näherung für das Austausch-Korrelations-Funktional wird als **Local Density Approximation (LDA)** bezeichnet [3]. In derselben Art und Weise, wie

in der Thomas-Fermi-Theorie die kinetische Energie des freien Elektronengases zum Ausgangspunkt genommen wurde und diese Energiedichte lokal auch für das wechselwirkende Elektronengas angenommen wurde, so bedient man sich nun bei dem Austausch bei einem bekannten Hartree-Fock-Ergebnis. Das Jellium-Modell, was einem wechselwirkenden Elektronengas mit verschmiertem positiven Ladungshintergrund entspricht, kann mit Hartree-Fock exakt gelöst werden und man erhält für den Austausch des homogenen Elektronengases:

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4}e^2 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n^{1/3} \quad (3.21)$$

Diese Abhängigkeit wird nun auch in dem inhomogenen Elektronengas z.B. eines Festkörpers, in dem die positiven Ladungen auf den Kernen lokalisiert sind, als näherungsweise gültig angenommen. Man ersetzt also lediglich die konstante Dichte n in obiger Formel durch die ortsabhängige Dichte $n(\mathbf{r})$ und erhält somit den LDA-Austausch

$$\varepsilon_x^{\text{LDA}} = -\frac{3}{4}e^2 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n(\mathbf{r})^{1/3} \quad (3.22)$$

Bei den Korrelationsanteilen $\varepsilon_c^{\text{LDA}}$ kann man nicht auf Hartree-Fock-Ergebnisse zurückgreifen, da dort die Korrelationen wie bereits erwähnt vernachlässigt werden. Deshalb werden hier Quanten-Monte-Carlo-Rechnungen des homogenen Elektronengases verwendet, welche geeignet parametrisiert werden können. Auf die Angabe dieser etwas komplizierten Funktionen wird hier verzichtet und auf die Literatur verwiesen [44–46]. Insgesamt ergibt sich also das Austausch-Korrelations-Funktional in der LDA-Näherung zu:

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[n(\mathbf{r})] = E_x^{\text{LDA}} + E_c^{\text{LDA}} = \int n(\mathbf{r})\varepsilon_x^{\text{LDA}} d\mathbf{r} + \int n(\mathbf{r})\varepsilon_c^{\text{LDA}} d\mathbf{r} \quad (3.23)$$

Es stellt sich nun heraus, dass die LDA-Dichtefunktionaltheorie bereits eine Vielzahl von realen elektronischen Systemen hinreichend gut beschreibt, obwohl doch in der Formulierung der Näherung die einschränkende Annahme gemacht wurde, dass das System nicht allzu weit von einem homogenen Elektronengas entfernt sein sollte. Dieser unerwartete Erfolg wurde dadurch erklärt, dass für

das Austausch-Korrelations-Funktional nur das sphärisch-gemittelte Austausch-Korrelationsloch benötigt wird [4]: die Coulombwechselwirkung hängt im wesentlichen vom Betrag $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ ab und die Winkelabhängigkeit in (3.19) kann herausgemittelt werden. Die LDA-Näherung beschreibt nun das tatsächliche Austausch-Korrelationsloch - wie erwartet - nur schlecht, jedoch stimmt das sphärisch gemittelte LDA-Austausch-Korrelationsloch bereits gut mit dem sphärischen Mittel des exakten Austausch-Korrelationsloches überein. Der Grund hierfür ist, dass die Inhomogenitäten und Verzerrungen des realen Austausch-Korrelationsloches durch die sphärische Mittelung teilweise aufgehoben werden (siehe Abb. 3.2). Zusätzlich heben sich die Fehler, welche man durch Verwenden von $\varepsilon_x^{\text{LDA}}$ und $\varepsilon_c^{\text{LDA}}$ macht, häufig gegenseitig auf: diese vorteilhafte Fehlersubtraktion trägt ebenfalls zu dem Erfolg von LDA bei.

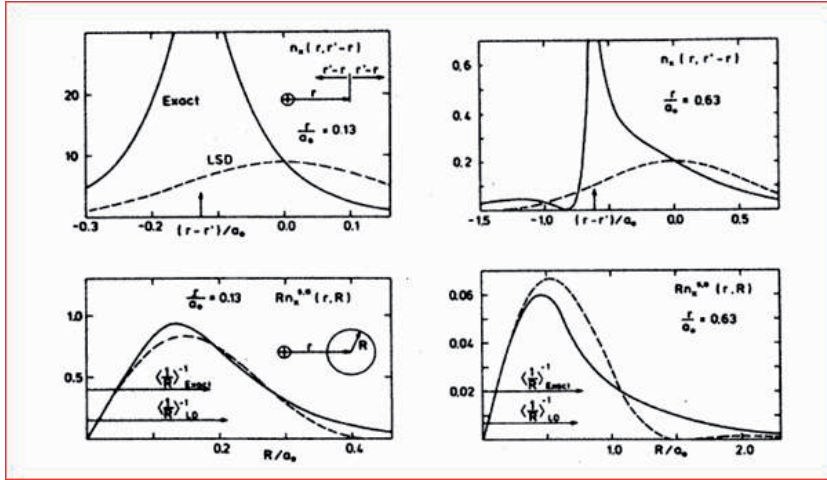


Abbildung 3.2: Exaktes vs. LDA-Austauschloch für Stickstoffatom
Obere Bilder: das Austauschloch um ein Elektron am Ort $\mathbf{r}$ für zwei unterschiedliche Elektronenpositionen. Durchgezogene Linie für das exakte Austauschloch, gestrichelte Linie für das LDA-Austauschloch. Untere Bilder: Sphärisch gemittelttes Austauschloch multipliziert mit $\mathbf{R}$. Aufgrund einer erfüllten Summenregel stimmen die Flächen unter den Kurven für das exakte und das LDA-Loch überein (übernommen aus [4]).

Generalized Gradient Approximation (GGA)

In der Praxis gibt das LDA-Funktional zwar die Abfolge der Energiezustände im Festkörper richtig wieder, aber die chemische Bindung wird überschätzt. Die berechneten Bindungsenergien sind zu groß und die Bindungsabstände zu klein. Dieses Manko behebt die GGA-Methode, deren Grundidee einer Taylorentwicklung entspricht. Eine Abhängigkeit des Funktionals von der ersten Ableitung der Dichte, also dem Gradienten der Dichte, wird zusätzlich berücksichtigt:

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[n(\mathbf{r})] = \int f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (3.24)$$

Die Funktion f kann nun so gewählt werden, dass das Funktional eine maximale Anzahl von den bekannten exakten Relationen des Austausch-Korrelations-Funktional erfüllt. Da jedoch nicht alle Skalierungseigenschaften und Grenzwerte korrekt berücksichtigt werden können, besteht nun die Aufgabe darin die *wichtigsten* Eigenschaften anzupassen. Die am häufigsten verwendeten auf diese Art konstruierten GGA-Funktionale sind PW91 und PBE [47,48].

Diese GGA-Funktionale beschreiben reale Systeme häufig besser als LDA. Insbesondere werden die Bindungen “gelockert“. Der Zugewinn an Präzision von DFT-Atomisierungsenergien durch Anwendung der GGA-Funktionale war hauptverantwortlich für die starke Verbreitung der Dichtefunktionaltheorie, insbesondere auf dem Gebiet der Theoretischen Chemie, in den 1990er Jahren [49].

Hybridfunktionale

Ein Grundproblem aller oben erwähnten Funktionale ist die zu kleine Bandlücke bei Isolatoren und Halbleitern. Dies ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, dass die als Bandenergien interpretierten ϵ_i des Kohn-Sham-Formalismus von einem mathematischen Standpunkt aus lediglich Lagrange-Multiplikatoren sind. Zusätzlich ist die (zeitunabhängige) Dichtefunktionaltheorie per Konstruktion eine Grundzustandstheorie und die Bandlücke bzw. die energetische Position des Leitungsbandes bei Isolatoren ist eine inhärente Eigenschaft angeregter

Zustände, welche von DFT nicht erfasst werden. Dennoch wurden zur besseren näherungsweisen Beschreibung der Bandlücke in Festkörpern eine Vielzahl von Methoden entwickelt.

Die physikalische Idee hinter diesen Methoden ist die Korrektur der Selbstwechselwirkung, welche in der LDA/GGA-Formulierung von DFT in den Elektronenenergien vorhanden ist. Dadurch wird die Energie der besetzten Zustände angehoben, woraus eine zu kleine Bandlücke folgt. In der Hartree-Fock-Methode tritt diese Selbstwechselwirkung nicht auf, weshalb es sich anbietet, auf HF zurückzugreifen: diese gemischten Funktionale werden Hybridfunktionale genannt [50,51]. Formal kann man dieses Vorgehen mit der adiabatic connection (3.19) begründen. Das Integral über den Wechselwirkungsparameter λ wird dort genähert durch die Summe des Start- und Endpunktes $\lambda = 0$ und $\lambda = 1$. Im Grenzfall verschwindender Elektron-Elektron-Wechselwirkung ist der Austausch exakt durch den Hartree-Fock-Ausdruck berechenbar und die Korrelation entfällt. Für die volle Wechselwirkung wird der GGA-Austausch verwendet. Für die Korrelationen wird ebenfalls der GGA-Ausdruck benutzt. Wie Kohn und Sham im Falle der kinetischen Energie ein orbitalabhängiges Funktional einführten, wird nun also ein orbitalabhängiges Austauschfunktional eingeführt: der Fock-Austausch [36]. Ein mittlerweile weit verbreitetes Hybridfunktional ist HSE06 [52], welches durch geschicktes Aufteilen des zu berechnenden exakten Austausch-Integrale E_{xx} in kurz- und langreichweitige Anteile (und Vernachlässigen der letzteren) schnellere k-Punkt-Konvergenz und damit im Vergleich zu dem vollständigen PBE0-Funktional [53] einen Rechensparnis ermöglicht. Das Vernachlässigen der langreichweitigen Anteile des Austauschs ist auch physikalisch für Festkörper gerechtfertigt, da dort durch die leicht polarisierbaren Valenzelektronen die Wechselwirkungen effektiv abgeschirmt werden (screening). Es ergibt sich folgende Formel für das HSE06-Austausch-Korrelationsfunktional:

$$E_{xc}^{\text{HSE06}} = \frac{1}{4}E_{xx}^{\text{sr},\mu} + \frac{3}{4}E_x^{\text{PBE,sr},\mu} + E_x^{\text{PBE,lr},\mu} + E_c^{\text{PBE}} \quad (3.25)$$

Hier bezeichnet der Index sr die kurzreichweitigen Anteile (short-range) und lr den langreichweitigen Anteil (long-range). Der Parameter μ definiert einen charakteristischen Abstand $\frac{2}{\mu}$, welcher den kurzreichweitigen Bereich vom langreichweitigen Bereich trennt. In unserem Fall gilt $\mu = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$. Doch trotz der numerischen Vorteile im Vergleich zu noch aufwändigeren Funktionalen wie PBE0, sind HSE06-Rechnungen von der Rechenzeit um ein Vielfaches teurer als gewöhnliche GGA-Rechnungen. Jedoch werden meist bessere Gitterkonstanten erhalten. Zudem liegt die Bandlücke bei Isolatoren sehr nah an dem experimentellen Wert, wobei hierzu allerdings auch der Anteil des Hartree-Fock-Austausches (oben als 1/4 angenommen) noch leicht variiert werden kann (siehe Kapitel 4.2).

3.1.5 Verwendete Software: VASP

VASP (**V**ienna **A**b initio **S**oftware **P**ackage) [54,55] ist ein umfangreiches und weit verbreitetes DFT-Programm, welches ebene Wellen (plane waves) als Basisfunktionen verwendet. Dadurch wird einerseits das in den Algorithmen häufig auftretende Produkt $\hat{H}\Psi_{\text{trial}}$ des Hamiltonoperators mit einer Versuchs-Wellenfunktion Ψ_{trial} sehr effizient berechenbar und die bei anderen Basissätzen übliche und teilweise größere Erfahrung benötigende Auswahl von Basisfunktionen (z.B. bei Gaußfunktionen) wird nun auf die Angabe eines leicht kontrollierbaren und einfachen Cutoffs reduziert (der Cutoff ist hier die maximale kinetische Energie der ebenen Wellen). Ein Nachteil der ebenen Wellen besteht jedoch darin, dass eine große Anzahl N_{pl} Basisfunktionen nötig ist, um z.B. lokalisierte Orbitale zu beschreiben, was zur Folge hat, dass die zu berechnenden Matrizen eine beachtliche Größe annehmen können ($N_{\text{pl}} \approx 10000$). In VASP ist dieses Problem durch effiziente iterative Diagonalisierungs-Methoden gelöst, wodurch das explizite Rechnen mit den Matrizen der Dimension $N_{\text{pl}} \times N_{\text{pl}}$ vermieden werden kann. Ein weiterer wichtiger Punkt ist das Benutzen schneller FFT-Routinen (**F**ast **F**ourier **T**ransformation), sodass das Produkt der Wellenfunktion mit dem lokalen Potential punktweise im Ortsraum durchgeführt werden kann. Der Operator der kinetischen Energie ist wiederum diagonal im Impuls-

raum, weswegen die kinetische Energie auch dort am schnellsten berechnet wird. Insgesamt ist die Ersparnis in der Rechenzeit durch die numerisch stabilen iterativen Verfahren, die einfache Berechnung von $\hat{H}\Psi_{\text{trial}}$ und den Wechsel von Impuls- und Ortsdarstellung mittels FFT so groß, dass VASP zu den schnellsten ab initio-Programmen zählt. Ein weiterer Grund liegt jedoch auch darin, dass nur die äußeren, chemisch relevanten Elektronen explizit berechnet werden. Die vorab definierten Kern-Elektronen werden als inert und fest angenommen (frozen core approximation) und werden nur indirekt über das externe Potential (Pseudopotential, siehe unten) berücksichtigt. VASP ist also kein all-electron-Programm. Trotzdem ist es in seiner Genauigkeit mit den aufwändigeren all-electron-Methoden (z.B. FLAPW (**F**ull **P**otential **L**inearized **A**ugmented **P**lane **W**ave) implementiert in *WIEN2K* [56]) vergleichbar. Insbesondere wenn die in VASP implementierte PAW-Methode verwendet wird. In dieser Methode werden nicht nur ebene Wellen als Basisfunktionen verwendet: sie soll im folgenden Abschnitt erläutert werden.

Die Projector-Augmented-Waves-Methode (PAW)

Um die PAW-Methode [57] einordnen zu können sollen nun kurz die drei wichtigsten Methodenklassen für ab initio DFT-Rechnungen erläutert werden. Zum einen sind dies die Atom-Orbital-Methoden (auch LCAO-Methoden genannt: **L**inear **C**ombination of **A**tomic **O**rbitals), welche von dem atomaren Blickwinkel ausgehen. Hierbei werden Basisfunktionen verwendet, die den Atom-Orbitalen ähneln und somit kann die Wellenfunktion in der Nähe der Atomkerne mit wenigen Basisfunktionen bereits sehr gut beschrieben werden (z.B. Gaußfunktionen in dem Programm CRYSTAL [58]). Eine weitere wichtige Methodenklasse, zu der das oben bereits erwähnte FLAPW gehört, sind die Augmented-Waves-Methoden. Es werden dort zunächst zwei Teilgebiete definiert: kugelförmige Atomregionen und der restliche Raum. Die Basisfunktionen in den kugelförmigen Atomregionen sind Partialwellen (Kugelflächenfunktionen mit Radialanteil), in den Zwischenräumen werden sogenannte envelope-Funktionen (ebene Wellen

oder auslaufende Kugelwellen) verwendet. Die Lösungen in den zwei Teilgebieten werden auf dem Kugelrand der Atomregionen passend zusammengefügt und man erhält somit die Wellenfunktion im ganzen Raum. Des weiteren sind - wie auch bei VASP - Pseudopotential-Methoden ^[59,60] weit verbreitet. Diese gehen von den Bindungsregionen zwischen den Atomen aus, wo die Wellenfunktion eher glatt ist, und ebene Wellen der natürliche Basissatz sind. Da jedoch die starken Oszillationen der Wellenfunktion in den Kernregionen damit nur schlecht beschrieben werden können, wird das tatsächliche Kernpotential durch ein glattes Pseudopotential ersetzt, wobei natürlich unter anderem die Streueigenschaften dieses Potentials so gewählt werden, dass sie in erster Näherung denen des tatsächlichen Potentials entsprechen. Jedoch verliert man auf diese Art jegliche Information über die physikalische Wellenfunktion und die Ladungsdichte in den Kernregionen.

In der PAW-Methode werden die Augmented-Waves-Methode und die Pseudopotential-Methode erweitert und verbunden (es lässt sich letztlich die Pseudopotential-Methode als Ergebnis einer Taylorreihen-Entwicklung von PAW herleiten). Dies wird erreicht, indem man den Festkörper in zwei Regionen aufteilt: die Atomregionen, d.h. nicht überlappende Kugeln um die Atompositionen und die Atomzwischenräume (siehe Abb. 3.3). Die physikalische Wellenfunktion im *gesamten* Raum (bei VASP im Rahmen der frozen-core-approximation) wird dann aus der Pseudowellenfunktion (nach ebenen Wellen entwickelt und nur in den Atomzwischenräumen identisch zur physikalischen Wellenfunktion) und den Partialwellen in den Atomregionen rekonstruiert. Die physikalische Wellenfunktion wird hierzu in folgende drei Terme aufgeteilt:

$$|\Psi_{\text{AE}}\rangle = |\Psi_{\text{P}}\rangle - \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \Psi_{\text{P}}\rangle + \sum_i |\phi_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \Psi_{\text{P}}\rangle \quad (3.26)$$

Hier bezeichnet $|\Psi_{\text{AE}}\rangle$ die physikalische Wellenfunktion und $|\Psi_{\text{P}}\rangle$ die Pseudowellenfunktion. Die ϕ_i , $\tilde{\phi}_i$ sind nur innerhalb der Atomkugeln definiert, erstere beschreiben die Entwicklung der physikalischen Wellenfunktion in diesem Bereich, letztere die Entwicklung der Pseudowellenfunktion. Die speziell konstruierten

Projektoren $\tilde{p}_i$ angewandt auf die Pseudowellenfunktion liefern die passenden Koeffizienten für die Entwicklung von $|\Psi_{\text{AE}}\rangle$ bzw. $|\Psi_{\text{P}}\rangle$ nach den Partialwellen $|\phi_i\rangle$ bzw. den Pseudo-Partialwellen $|\tilde{\phi}_i\rangle$ in den Kernregionen. D.h. der zweite Term auf der rechten Seite entspricht der Pseudowellenfunktion in der Kernregion und der dritte Term der physikalischen Wellenfunktion in der Kernregion (siehe Abb. 3.3).

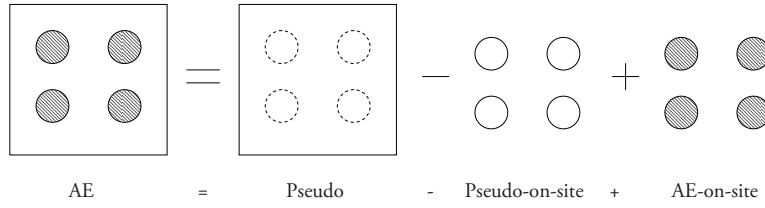


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der PAW-Methode

Die physikalische Wellenfunktion (AE) wird erhalten aus der Pseudowellenfunktion (Pseudo). Es wird anschließend die Pseudowellenfunktion in den Atomregionen subtrahiert (Pseudo-on-site) und die physikalische Wellenfunktion in den Atomregionen addiert (AE-on-site).

Die PAW-Methode besitzt einige Vorteile gegenüber der Pseudopotential-Methode, wie z.B. eine bessere Beschreibung magnetischer Materialien, eine leichtere Generierung der Funktionen und vor allem die universelle Verwendbarkeit der PAW-Methode, da sie nicht von einem Referenzsystem abhängen wie die gewöhnlichen Pseudopotentiale. Zudem hat man Zugriff auf die volle Wellenfunktion und Ladungsdichte auch in Kernnähe, was z.B. für die Berechnung von Hyperfeinwechselwirkungs-Parametern benötigt wird. Dies wird erreicht ohne die numerische Effizienz der Pseudopotentiale zu opfern, wodurch PAW immer noch einen Rechenzeitvorteil gegenüber den all-electron-Methoden besitzt.

3.2 Defektchemie

3.2.1 Defektarten und Defektreaktionen

Es existieren eine Vielzahl von möglichen Defekten in Festkörpern, die man durch ihre Dimensionalität klassifizieren kann: 3-dimensionale Defekte (z.B. Poren oder Ausscheidungen), 2-dimensionale Defekte (z.B. Korngrenzen oder Schichtungsfehler), 1-dimensionale Defekte (z.B. Versetzungen) und 0-dimensionale Defekte, die sogenannten Punktdefekte (z.B. Dotieratome, Leerstellen (vacancies) oder Zwischengitterteilchen (interstitials)). In Abbildung 3.4 sind zur Veranschaulichung einige ausgewählte Defektarten skizziert. Im Rahmen dieser Arbeit werden wir uns jedoch auf Punktdefekte beschränken.

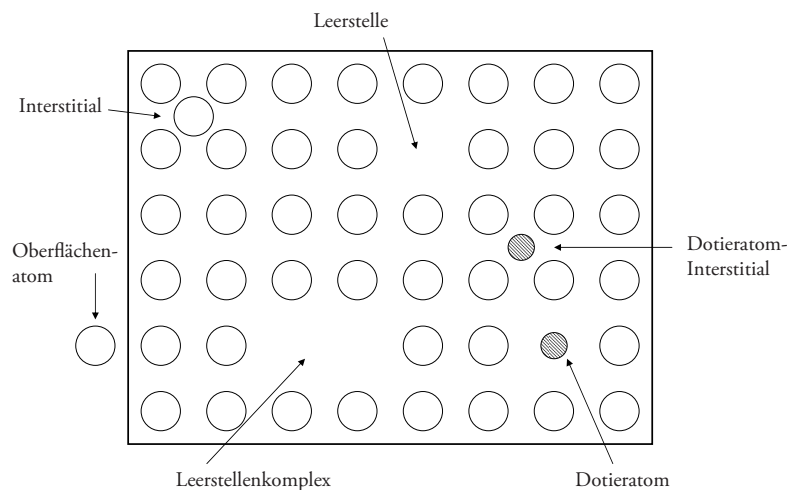


Abbildung 3.4: Skizze verschiedener Defektarten

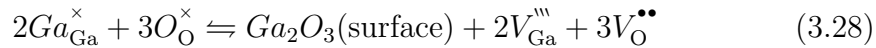
Punktdefekte werden in Kröger-Vink-Notation geschrieben: $D_{\text{Platz}}^{\text{Ladung}}$. Hier bezeichnet D die Art des Defektes bzw. Atoms, der untere Index steht für den Gitterplatz, an dem der Defekt lokalisiert ist, und die Ladung wird durch Punkte ($\bullet$) für positive Ladungen, Striche ($'$) für negative Ladungen und ein Kreuz ($\times$) im Falle neutraler Defekte symbolisiert. Eine zweifach positiv geladene Sauerstoffleerstelle besitzt also das Symbol $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, ein einfach negativ geladenes

Sauerstoff-Zwischengitteratom wird mit $O_i^\cdot$ bezeichnet. Es ist hierbei zu beachten, dass die Ladungen hier als die Ladungen *relativ* zum perfekten Kristall definiert sind.

Es werden verschiedene Arten von intrinsischen Fehlern unterschieden, z.B. die Frenkel-Fehlernordnung oder die Schottky-Fehlernordnung. Diese werden in Reaktionsgleichungen dargestellt, wobei immer darauf geachtet werden muss, dass Elektroneutralität gewahrt bleibt. Die Frenkel-Fehlernordnung, bei der das Kation auf einen Zwischengitterplatz geht, sieht z.B. für Galliumoxid wie folgt aus:



Die Schottky-Fehlernordnung, bei der Leerstellen dadurch erzeugt werden, dass die entsprechenden Atome auf die Oberfläche gehen, lässt sich wie folgt beschreiben:



Es ist auch möglich die Generierung von Elektronen e und Elektronenlöchern h auf diese Art darzustellen:



Eine der Haupteckkenntnisse der Defektchemie [1,2,61–63] ist, dass man Defekte und Defektreaktionen in derselben Art und Weise beschreiben kann wie Reaktionen von Atomen und Molekülen in der Gasphase oder in Flüssigkeiten. Es steht dafür also der voll entwickelte Apparat der Thermodynamik zur Verfügung, wie z.B. das Konzept der chemischen Potentiale und das Massenwirkungsgesetz, was im folgenden Kapitel kurz behandelt werden soll.

3.2.2 Thermodynamik von Defekten

In allen Festkörpern bilden sich für Temperaturen $T > 0$ K Defekte. Die entscheidende Größe, welche beschreibt, ob ein Defekt (bei p und T konstant) spontan gebildet wird, ist die Freie Enthalpie oder Gibbs-Energie des Kristalls:

$$G = G_{\text{perf}} + N_{\text{def}} \cdot \Delta G_{\text{form}} - T \cdot S_{\text{conf}} \quad (3.30)$$

G_{perf} ist die Gibbs-Energie des perfekten Kristalls, N_{def} ist die Anzahl der Defekte, S_{conf} ist die Konfigurationsentropie, welche sich dadurch ergibt, dass man die gebildeten Defekte nun auf viele verschiedene Gitterplätze verteilen kann, wobei jeder dieser verschiedenen Mikrozustände demselben Makrozustand zuzuordnen ist. Die Freie Bildungsenthalpie ΔG_{form} eines Defektes ist wie folgt definiert:

$$\Delta G_{\text{form}} = \Delta H_{\text{form}} - T \cdot \Delta S_{\text{form}} \quad (3.31)$$

Hier ist ΔH_{form} die Bildungsenthalpie eines *einzelnen* Defektes und ΔS_{form} die Bildungsentropie eines *einzelnen* Defektes (diese kommt durch die Änderung der Gitterschwingungen, d.h. der Phononenfrequenzen zustande). Wie man sowohl an der Abbildung 3.5 als auch an der Formel sehen kann, steigt der Anteil $N_{\text{def}} \cdot \Delta G_{\text{form}}$ linear mit der Anzahl der Defekte. Gäbe es lediglich diesen Beitrag, so würde sich keine endliche Defektkonzentration für $T > 0$ K ergeben.

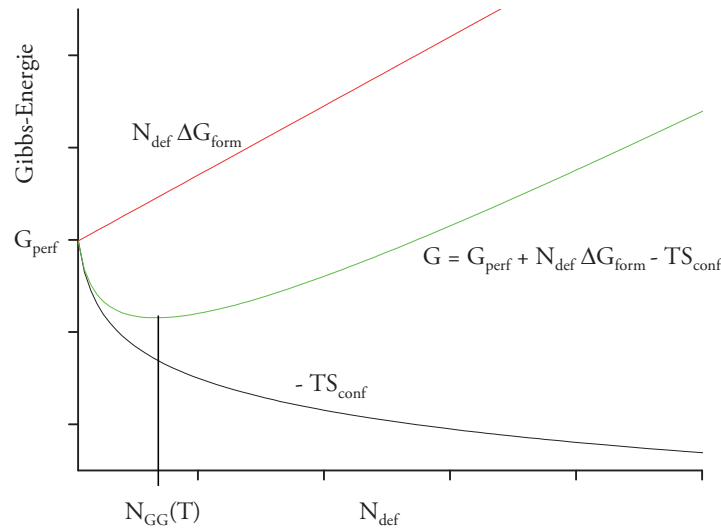


Abbildung 3.5: Gibbs-Energie des Kristalls vs. N_{def}

Aufgrund der Temperatur $T > 0$ und der Konfigurationsentropie S_{conf} ergibt sich ein Minimum der Freien Gibbs Energie für eine endliche Anzahl von Defekten ($N_{\text{GG}}(T) > 0$).

Der entscheidende Term ist $-T \cdot S_{\text{conf}}$, welcher für kleine N_{def} dominiert und

somit für ein $N_{\text{def}} > 0$ ein Minimum der Gibbs-Energie des Kristalls erzeugt. Das Minimum legt die Anzahl $N_{\text{GG}}(T)$ der Defekte im thermischen Gleichgewicht fest. Typische Werte für die Bildungsenthalpie von Defekten liegen zwischen 0.5 eV und einigen eV, typische Defektkonzentrationen bewegen sich grob im Bereich von $10^{15} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

Chemische Potentiale und das Massenwirkungsgesetz

Eine wichtige Größe der Thermodynamik ist das chemische Potential μ , welches verschiedene anschauliche Interpretationen besitzt. Zum einen beschreibt es die Neigung eines Stoffes sich räumlich umzuverteilen (Diffusion) oder sich in eine andere Zustandsart umzuwandeln (Phasenübergang). Andererseits kann es auch als die Energie angesehen werden, welche man benötigt, um einem System ein Teilchen hinzuzufügen (dies wird exakt im thermodynamischen Limes: $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ mit N/V konstant). Formal ist μ definiert als die Änderung der Gibbs-Energie G mit der Teilchenzahl N_i der Teilchensorte i :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{N_j = \text{const} (j \neq i)} \quad (3.32)$$

Für ideale Mischungen lässt sich die folgende Formel für das chemische Potential herleiten:

$$\mu_i^{\text{ideal}} = \mu_i^0(T, p) + RT \cdot \ln(x_i) \quad (3.33)$$

Es bezeichnet hierbei $\mu_i^0(T, p)$ das Standardpotential des reinen Stoffes ($x_i = 1$) und x_i den Molenbruch der Komponente i . In Analogie dazu wird für den allgemeinen Fall von wechselwirkenden Teilchen mit Hilfe der Aktivität a_i dieselbe Form der Gleichung erzwungen:

$$\mu_i^{\text{real}} = \mu_i^0(T, p) + RT \cdot \ln(a_i) \quad (3.34)$$

Jegliche Abweichung vom idealen Verhalten aufgrund von Wechselwirkungen der Teilchen untereinander wird durch die Aktivität beschrieben. Diese Größe ist deshalb im Allgemeinen - wenn überhaupt - nur näherungsweise oder durch eine

Art Störungstheorie berechenbar. Betrachtet man nun die Reaktionsgleichung:



wobei A, B, C die verschiedenen Atomsorten oder Punktdefekte sind und ν_i die stöchiometrischen Faktoren, so kann unter Benutzung der chemischen Potentiale das Verhalten des Systems im thermodynamischen Gleichgewicht berechnet werden. Denn eine der unterschiedlichen Formulierungen des thermodynamischen Gleichgewichtes besagt, dass hierfür die Summe der chemischen Potentiale der Produkte und die Summe der chemischen Potentiale der Edukte von Gleichung (3.35) identisch sein müssen:

$$\nu_A (\mu_A^0 + RT \cdot \ln(a_A)) + \nu_B (\mu_B^0 + RT \cdot \ln(a_B)) = \nu_C (\mu_C^0 + RT \cdot \ln(a_C)) \quad (3.36)$$

Nach Umgruppierung der Terme folgt:

$$(-1/RT) \cdot (\nu_C \mu_C^0 - \nu_A \mu_A^0 - \nu_B \mu_B^0) = \nu_C \ln(a_C) - \nu_A \ln(a_A) - \nu_B \ln(a_B) \quad (3.37)$$

Der Summand auf der linken Seite ist die Standard-Gibbs-Energie ΔG^0 der Reaktion (3.35). Aus (3.37) erhält man das *Massenwirkungsgesetz* in seiner allgemeinen Formulierung:

$$\frac{a_C^{\nu_C}}{a_A^{\nu_A} \cdot a_B^{\nu_B}} = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) \quad (3.38)$$

In der Defektchemie ist häufig die wechselseitige Abhängigkeit der Defektkonzentrationen von Interesse. Zur theoretischen Berechnung wird hierzu das Massenwirkungsgesetz verwendet, da für kleine Konzentrationen der Teilchen bzw. verdünnte Defekte ideales Verhalten angenommen werden kann. Man kann dann in Gleichung (3.38) die Aktivitäten a_i durch die Molenbrüche x_i oder die Konzentrationen c_i ersetzen.

3.3 Kopplung von DFT und Thermodynamik

1985 wurde von Baraff und Schlüter [64] eine Methode vorgeschlagen, Defektbildungsenergien unter Berücksichtigung einfacher thermodynamischer Prinzipien mittels DFT-Rechnungen zu bestimmen. Diese wurde 1991 von Zhang und Northrup weiterentwickelt [65] und ist mittlerweile weit verbreitet [66–69].

3.3.1 Defektbildungsenergien

Der Ausgangspunkt ist eine Formel für die Berechnung von Defektbildungsenergien abhängig von externen Reservoirs, mit denen Teilchen ausgetauscht werden können. Diese Reservoirs werden mittels chemischer Potentiale charakterisiert und man ist dadurch in der Lage, nicht nur Defektbildungsenergien für komplette und elektroneutrale Defektreaktionen wie z.B. Gleichung (3.27) zu berechnen, sondern auch Defektbildungsenergien von *einzelnen geladenen* Defekten:

$$E_{\text{form}}(D_j^q) = E_{\text{VASP}}(D_j^q) - E_{\text{VASP}}(\text{perfekt}) + \sum_i \nu_i \mu_i + q \cdot (E_{\text{VBM}} + E_{\text{Fermi}}) \quad (3.39)$$

$E_{\text{VASP}}(D_j^q)$ ist die Gesamtenergie aus der VASP-Rechnung der Superzelle mit Defekt D auf Kristallplatz j mit der Ladung q , $E_{\text{VASP}}(\text{perfekt})$ ist die Gesamtenergie der perfekten Zelle und E_{VBM} ist die Energie des Valenzband-Maximums (VBM). Die Fermi-Energie E_{Fermi} (relativ zum VBM, d.h. E_{Fermi} wird am VBM Null gesetzt) und die chemischen Potentiale μ_i der Reservoirs, mit welchen Teilchen ausgetauscht werden, sind als *variable* Parameter anzusehen. Die Faktoren ν_i geben an, wie viele Teilchen der Teilchensorte i dem externen Reservoir zugefügt ($\nu_i > 0$) oder entnommen werden ($\nu_i < 0$). Es ergibt sich also z.B. für eine doppelt positiv geladene Sauerstoffleerstelle $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ folgender Zusammenhang:

$$E_{\text{form}}(V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}) = E_{\text{VASP}}(V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}) - E_{\text{VASP}}(\text{perfekt}) + \mu_{\text{O}} + 2 \cdot (E_{\text{VBM}} + E_{\text{Fermi}}) \quad (3.40)$$

Ein einfaches Kriterium, mit welchem derartige Berechnungen immer überprüft werden können, ist die Tatsache, dass auf der rechten Seite letztlich kein Atom “übrig bleiben“ darf. D.h. es müssen von allen Atomsorten gleich viele Atome

mit positivem und negativem Vorzeichen vorhanden sein. Zusätzlich müssen die Ladungen ausgeglichen werden. Für die Bildung einer Sauerstoffleerstelle im relativen Ladungszustand $+2$ ($V_O^{\bullet\bullet}$) müssen zwei Elektronen aus der Supercelle entfernt und dem externen Elektronenreservoir zugeführt werden, dessen chemisches Potential der Fermi-Energie (oder genauer $E_{\text{Fermi}} + E_{\text{VBM}}$) entspricht. Somit tauchen auf der rechten Seite 2 Elektronen auf, welche die doppelte positive Ladung der Sauerstoffleerstelle kompensieren.

3.3.2 Stabilitätsgrenzen

Man kann nun für die chemischen Potentiale μ_i , welche in (3.39) als Parameter eingeführt wurden, erlaubte Wertebereiche angeben. Diese ergeben sich aus Phasen-Stabilitätsgrenzen, da man implizit davon ausgeht, dass in dem betrachteten Material - in dieser Arbeit $\beta - Ga_2O_3$ - keine Phasenseparation und kein Phasenübergang auftreten soll. Dies bedeutet, dass das chemische Potential $\mu_i^{Ga_2O_3}$ der Teilchensorte i in dem Galliumoxid-Kristall kleiner oder gleich dem chemischen Potential der Teilchensorte i in allen anderen stabilen Phasen sein muss. Für $\mu_O^{Ga_2O_3}$ gilt also:

$$\mu_O^{Ga_2O_3} \leq \frac{1}{2}\mu_{O_2}^{\text{gas}} \quad (3.41)$$

Analog gilt für das chemische Potential von Gallium in Ga_2O_3 :

$$\mu_{Ga}^{Ga_2O_3} \leq \mu_{Ga}^{\text{metal}} \quad (3.42)$$

Andererseits gilt offensichtlich auch folgender Zusammenhang (für $T = 0$ K und $H = E + pV \approx E$):

$$2\mu_{Ga}^{Ga_2O_3} + 3\mu_O^{Ga_2O_3} = \mu_{Ga_2O_3} = E_{\text{VASP}}(Ga_2O_3) \quad (3.43)$$

Von den zwei Parametern kann folglich durch obige Gleichung einer eliminiert werden und es ist letztlich möglich, das System (im Falle rein intrinsischer Defekte) durch Angabe des Sauerstoff-Partialdruckes p_{O_2} eindeutig festzulegen. Sauerstoffarme Bedingungen entsprechen also dem Maximalwert von $\mu_{Ga, \text{max}}^{Ga_2O_3} = \mu_{Ga}^{\text{metal}}$, d.h. mittels Gleichung (3.43) $\mu_{O, \text{min}}^{Ga_2O_3} = \frac{1}{3}(E_{\text{VASP}}(Ga_2O_3) - 2\mu_{Ga}^{\text{metal}})$. Analog wird

für sauerstoffreiche Bedingungen $\mu_{\text{O,max}}^{\text{Ga}_2\text{O}_3} = \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2}^{\text{gas}}$ gewählt. Es ergibt sich als möglicher Bereich (phasenstabiler Bereich):

$$\frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2}^{\text{gas}} + \frac{1}{3}\Delta E_{\text{form}}(\text{Ga}_2\text{O}_3) \leq \mu_{\text{O}}^{\text{Ga}_2\text{O}_3} \leq \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2}^{\text{gas}} \quad (3.44)$$

Die Bildungsenergie $\Delta E_{\text{form}}(\text{Ga}_2\text{O}_3)$, welche den phasenstabilen Bereich festlegt, wird wie folgt berechnet:

$$\Delta E_{\text{form}}(\text{Ga}_2\text{O}_3) = E_{\text{VASP}}(\text{Ga}_2\text{O}_3) - 2E_{\text{VASP}}(\text{Ga-metal}) - \frac{3}{2}E_{\text{VASP}}(\text{O}_2\text{-gas}) \quad (3.45)$$

Hat man die Energien $\Delta E_{\text{form}}(\text{Ga}_2\text{O}_3)$, $E_{\text{VASP}}(D_j^q)$ und $E_{\text{VASP}}(\text{perfekt})$ durch ab initio Rechnungen bestimmt, so muss man sich für bestimmte thermodynamische Bedingungen entscheiden, sodass das System eindeutig definiert ist. In unserem Fall des binären Systems $\beta - \text{Ga}_2\text{O}_3$ genügt die Angabe des Sauerstoffpartialdruckes, in tertiären Systemen ist z.B. die Angabe von *zwei* verschiedenen chemischen Potentialen μ_i notwendig.

3.3.3 Bestimmung der Defektkonzentrationen

Nun wenden wir uns den Ladungsdichten zu, welche für Temperaturen $T > 0$ K in dem Kristall auftreten. Es gilt zunächst für die Elektronen-Ladungsdichte n_e bzw. Elektronenloch-Ladungsdichte n_h :

$$n_e(E_{\text{Fermi}}) = e \int_{\text{CBM}}^{\infty} D(E) \cdot f(E, E_{\text{Fermi}}) dE \quad (3.46)$$

$$n_h(E_{\text{Fermi}}) = e \int_{-\infty}^{\text{VBM}} D(E) \cdot (1 - f(E, E_{\text{Fermi}})) dE \quad (3.47)$$

$D(E)$ ist die Energie-abhängige Zustandsdichte (pro Superzelle), d.h. die Anzahl der elektronischen Zustände pro Energieintervall dE , e die Elementarladung, CBM steht für das Leitungsband-Minimum, VBM für das Valenzband-Maximum und $f(E, E_{\text{Fermi}})$ ist die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion:

$$f(E, E_{\text{Fermi}}) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{(E - E_{\text{Fermi}})}{RT}\right)} \quad (3.48)$$

Für $T = 0$ K entspricht (3.48) einer Stufenfunktion, für $T > 0$ K werden Zustände unterhalb der Fermi-Energie entvölkert und Zustände oberhalb der Fermi-Energie besetzt. Es wird dadurch die thermische Verschmierung der Zustandsbesetzung realisiert. Das Integral $\int_{\text{CBM}}^{\infty} D(E) \cdot f(E, E_{\text{Fermi}}) dE$ gibt somit die Anzahl der Elektronen an, welche durch thermische Anregung ins Leitungsband angeregt wurden und als frei bewegliche Ladungsträger anzusehen sind. Umgekehrt wird durch $D(E) \cdot (1 - f(E, E_{\text{Fermi}}))$ die Anzahl der Elektronenlöcher berechnet.

Die Konzentrationen der atomaren Donator- bzw. Akzeptor-Defekte gehorchen im Fall verdünnter Defekte einer Art Boltzmann-Verteilung:

$$c(D_j^q) = c^0(D_j^q) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{form}}(D_j^q)}{RT}\right) \quad (3.49)$$

$c^0(D_j^q)$ ist die Konzentration der Defektplätze (z.B. Sauerstoffpositionen für eine Sauerstoffleerstelle $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) in einer Superzelle. Es ist dabei zu beachten, dass sowohl die Formationsentropie ΔS_{form} als auch das Formationsvolumen ΔV_{form} vernachlässigt werden. Letzterer Beitrag ist vergleichsweise klein: nimmt man als Formationsvolumen eines Defektes $30 \text{ \AA}^3$ an (siehe Tabelle 5.13 in Abschnitt 5.2.5), so ergibt sich mit $p=1 \text{ bar} = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ein Beitrag $p \cdot V_{\text{form}} = 1.88 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$. Dieser Wert wird erst für Drücke im GPa-Bereich groß, welche in dieser Arbeit nicht betrachtet werden. Die Änderung der Phononenfrequenzen könnte dagegen durchaus bei hohen Temperaturen eine Rolle spielen, wobei diese jedoch nur sehr aufwändig zu berechnen ist. Es wird daher fürs erste angenommen $\Delta G_{\text{form}}(D_j^q) \simeq E_{\text{form}}(D_j^q)$, d.h. es wird nur die Änderung der inneren Energie bei konstantem Volumen und ohne phononische Beiträge mit VASP berechnet (siehe Formel (3.39)). Die Akzeptor- bzw. Donator-Ladungsdichte berechnet sich also wie folgt:

$$n_{\text{A}}(E_{\text{Fermi}}) = \sum_{j,q}^{\text{alleAkzeptoren}} eqc^0(D_j^q) \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{form}}(D_j^q, E_{\text{Fermi}})}{RT}\right) \quad (3.50)$$

$$n_{\text{D}}(E_{\text{Fermi}}) = \sum_{j,q}^{\text{alleDonatoren}} eqc^0(D_j^q) \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{form}}(D_j^q, E_{\text{Fermi}})}{RT}\right) \quad (3.51)$$

Sind nun numerische Werte für die chemischen Potentiale μ_i der verschiedenen Atomsorten in Gleichung (3.39) eingesetzt, verbleibt eine letzte Variable: die Fermi-Energie E_{Fermi} . Sowohl die Elektronen-Ladungsdichte n_e , die Akzeptor-Ladungsdichte n_A (negativ geladene Defekte), die Elektronenloch-Ladungsdichte n_h und die Donator-Ladungsdichte n_D (positiv geladene Defekte) sind Funktionen der Fermi-Energie E_{Fermi} . Letztere kann dadurch festgelegt werden, dass *Elektroneutralität* für das Gesamtsystem gefordert wird. Allgemein soll also für die Ladungsdichten gelten ^[70]:

$$n_e + n_A = n_h + n_D \quad (3.52)$$

Auf diese Art und Weise ist es möglich die Defektkonzentrationen mittels ab initio-Energien zu bestimmen und diese mit den experimentellen Befunden zu vergleichen.

3.4 DFT: weitere Anwendungen

DFT kann auch zur Bestimmung dynamischer Größen benutzt werden, wobei jedoch die Elektronen immer im Grundzustand bleiben. Als Beispiele, welche auch in dieser Arbeit Verwendung finden, sollen im Folgenden die **Nudged Elastic Band Methode** (NEB) [71] und die Berechnung der Gitterdynamik (Phononen) kurz erläutert werden.

3.4.1 Ionendiffusion und Nudged Elastic Band Methode

Die kontinuierliche makroskopische Diffusion von z.B. Sauerstoffionen wird mittels der Diffusionsgleichung beschrieben:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3.53)$$

Hier bezeichnet D die Diffusionskonstante und c die Konzentration der diffundierenden Spezies. Das makroskopische Phänomen der Ionendiffusion hat jedoch seinen mikroskopischen Ursprung in dem thermisch angeregten Hüpfen der Ionen von einem Gitterplatz zum nächsten. Hierbei kann man unter einem Gitterplatz sowohl einen regulär besetzten Gitterplatz, als auch z.B. einen Zwischengitterplatz verstehen. In jedem Fall muss der Platz, der *nach* dem Sprung besetzt wird, *vor* dem Sprung unbesetzt sein (wenn man die Möglichkeit, des Wegstoßens eines Ions außer Betracht lässt). D.h. man benötigt im einfachsten Fall Leerstellen. Aus diesem Grund ist die Diffusion eng mit der Defektstruktur, d.h. der Konzentrationen bestimmter Defekte des Materials verknüpft und kann im Allgemeinen nur vor diesem Hintergrund verstanden werden. Die Diffusionskonstante D hängt außerdem empfindlich von den Energiebarrieren zwischen Start- und Endkonfiguration ab. Denn im Falle verdünnter Defekte (z.B. Leerstellen) und im Rahmen der *harmonic transition state theory* [72] ergibt sich für D folgender einfacher Ausdruck (unter Vernachlässigung des Migrationsvolumens und der Migrationsentropie [73]):

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{mig}}}{k}\right) = \nu_0 \cdot a^2 \cdot 1/6 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_{\text{mig}}}{kT}\right) \quad (3.54)$$

$\Delta E_{\text{mig}} = E_{\text{TST}} - E_{\text{start}}$ bezeichnet die Energiebarriere, welche als Energiedifferenz zwischen der Energie des Übergangszustands oder Sattelpunkts (*transition state*) E_{TST} und des Anfangszustands E_{start} definiert ist. Der Vorfaktor besteht aus zwei verschiedenen Größen: der Sprungversuchsfrequenz ν_0 des Ions, welche der typischen Phononenfrequenz des Systems entspricht ($\sim 10 \text{ THz} = 1 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$) und der typischen Sprunglänge a . Es soll hier noch erwähnt werden, dass es viele verschiedene Arten von Diffusionskoeffizienten (z.B. Tracer-Diffusion, Selbst-Diffusion, chemische Diffusion, Interdiffusion etc.) und Definitionen hierfür gibt, jedoch ist für unsere Zwecke obere Darstellung ausreichend. Für weiterführende Erklärungen sei hier auf die Literatur verwiesen [74].

Die NEB-Methode wird nun dazu verwendet, um die mikroskopischen Migrationsbarrieren ΔE_{mig} zu berechnen. Hierzu wird zu Beginn der Start- und Endzustand des Ionensprunges identifiziert und mittels VASP relaxiert. Die eigentliche NEB-Rechnung erfolgt dann als zweiter Schritt. Die zu berechnenden Zwischenzustände (Bilder) werden mit Federn miteinander verbunden, welche eine feste Federkonstante K besitzen. Anschließend werden in der Relaxation der Bilder die Komponente der Federkraft senkrecht zum Migrationspfad und die Komponente der realen Kraft (aufgrund des ab initio-Potentials) parallel zum Pfad herausprojiziert. Hierdurch ist gewährleistet, dass das Phänomen des Weg-driftens vom Migrationspfad verhindert werden kann, welches bei einfachen elastic-band-Methoden auftritt. Die Verteilung der Bilder entlang des Pfades ist somit entkoppelt von der Relaxation der einzelnen Bilder, da die Federkraft keine Auswirkung mehr auf die Relaxation *senkrecht* zum Migrationspfad mehr hat (welche nun ausschließlich mittels des ab initio-Potentials erfolgt). Die erhaltenen Energiewerte der einzelnen Bilder können nun in Abhängigkeit der Reaktionskoordinate geplottet und es kann eine Kurve an die Energiebarriere angepasst werden. Hieraus ergibt sich die Migrationsenergie des betrachteten Ionensprungs. In dem Kapitel über Ionendiffusion in Galliumoxid werden einige dieser Plots vorgestellt.

3.4.2 Phononen und Entropie

Phononen sind quantisierte Gitterschwingungen [35, 75]. Betrachtet wird ein System von N Atomen an den Positionen $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$ mit den Massen $M_1, \dots, M_N$. Es werden nur die Atomkerne berücksichtigt (Born-Oppenheimer-Näherung) und eine Taylorentwicklung des effektiven Kristallpotentials $V_{\text{eff}}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$ um die Gleichgewichtslage der Atome $\mathbf{R}^0 = (\mathbf{R}_1^0, \dots, \mathbf{R}_N^0)$ bis zum quadratischen Term durchgeführt (harmonische Näherung):

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{R}) = V_{\text{eff}}(\mathbf{R}^0) + \sum_{ik} \left. \frac{\partial V_{\text{eff}}}{\partial R_{ik}} \right|_{\mathbf{R}^0} \cdot u_{ik} + \frac{1}{2} \sum_{ik,jl} \left. \frac{\partial^2 V_{\text{eff}}}{\partial R_{ik} \partial R_{jl}} \right|_{\mathbf{R}^0} \cdot u_{ik} u_{jl} \quad (3.55)$$

Da die ersten Ableitungen in der Gleichgewichtslage verschwinden, sieht der sich ergebende Hamilton-Operator dann wie folgt aus:

$$H_{\text{vib}} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{P}_i^2}{2M_i} + \frac{1}{2} \sum_{ik,jl} \left. \frac{\partial^2 V_{\text{eff}}}{\partial R_{ik} \partial R_{jl}} \right|_{\mathbf{R}^0} \cdot u_{ik} u_{jl} \quad (3.56)$$

Hier bezeichnet $\mathbf{P}_i$ den Impulsoperator des i -ten Atoms und u_{ik} die Auslenkung der k -ten Komponente des i -ten Atoms, wobei zwischen diesen Größen die üblichen Vertauschungsrelationen gelten sollen: $[u_{ik}, P_{jl}] = i\hbar \delta_{ij} \delta_{kl}$. Mit R_{ik} ist die k -te Komponente der Ortskoordinaten des i -ten Atoms gemeint. Die mit den Massen normierten zweiten Ableitungen des Potentials werden als reelle und symmetrische Matrix $D_{ik,jl}$ aufgefasst (dynamische Matrix):

$$D_{ik,jl} = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \left. \frac{\partial^2 V_{\text{eff}}}{\partial R_{ik} \partial R_{jl}} \right|_{\mathbf{R}^0} \quad (3.57)$$

Diese ist diagonalisierbar und in den entsprechenden Normalkoordinaten $\overline{P}_{ik}$ und $\overline{u}_{ik}$ nimmt der Hamiltonoperator die Form einer Summe von $\text{dim} \cdot N$ harmonischen Oszillatoren an (Dimension $\text{dim} = 3$ in unserem Fall):

$$H_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\text{dim} \cdot N} (\overline{P}_i^2 + \omega_i^2 \overline{u}_i^2) \quad (3.58)$$

Es ist nun möglich mittels DFT oben beschriebene Phononen (d.h. deren Eigenfrequenzen ω_i , welche vom Wellenvektor $\mathbf{q}$ abhängen) zu berechnen und es

stehen hierfür unterschiedliche Verfahren zu Verfügung. Zum einen die Methode der Dichtefunktional-Störungstheorie (**D**ensity **F**unctional **P**erturbation **T**heory), auf welche hier nicht näher eingegangen werden soll [76]. Zum anderen eine *direkte* Methode [77] (auch Superzellen-Methode genannt), bei welcher für jedes (symmetrisch inäquivalente) Atom durch Auslenkung von der Gleichgewichtslage die hierdurch entstehende Kraft mit Hilfe des Hellmann-Feynman-Theorems [78,79] berechnet wird. Bei Kenntnis der kleinen Auslenkung u_{jl} und nach Berechnen der k -ten Kraftkomponente F_{ik} auf das i -te Atom kann über $F_{ik} = \sqrt{M_i M_j} D_{ik,jl} u_{jl}$ die dynamische Matrix schrittweise konstruiert werden. Diese wird anschließend diagonalisiert, um die Eigenschwingungsmoden und die Eigenfrequenzen $\omega(\mathbf{q})$ des Systems zu berechnen. In der vorliegenden Arbeit wird ausschließlich die *direkte* Methode verwendet. Ist nun die Phononen-Dispersion bekannt, kann man daraus Phononenzustandsdichten $g(\omega)$ bestimmen. Diese werden dann zur Berechnung von Entropien $S_{\text{vib}}(T)$ und Schwingungsenergien $E_{\text{vib}}(T)$ benutzt. Hierbei wird ausgenutzt, dass in der harmonischen Näherung ein analytischer Ausdruck der Zustandssumme Z_{vib} der Vibrations-Freiheitsgrade existiert [80]. Hieraus kann über $F_{\text{vib}} = -k_B T \cdot \ln(Z_{\text{vib}})$ die Freie Energie und über $S_{\text{vib}} = -\frac{\partial F_{\text{vib}}}{\partial T}$ die Vibrationsentropie bestimmt werden:

$$F_{\text{vib}} = k_B T \cdot \dim \int_0^\infty g(\omega) \cdot \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar \omega}{2 k_B T} \right) \right] d\omega \quad (3.59)$$

$$S_{\text{vib}} = -k_B \cdot \dim \int_0^\infty g(\omega) \cdot \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) \right) - g(\omega) \cdot \left[\frac{\hbar \omega}{2 k_B T} \left[\coth \left(\frac{\hbar \omega}{2 k_B T} \right) - 1 \right] \right] d\omega \quad (3.60)$$

Des weiteren kann die innere Energie der Vibrationsfreiheitsgrade berechnet werden: $U_{\text{vib}} = F_{\text{vib}} + T S_{\text{vib}}$:

$$U_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \cdot \dim \int_0^\infty g(\omega) \hbar \omega \cdot \coth \left(\frac{\hbar \omega}{2 k_B T} \right) d\omega \quad (3.61)$$

In allen obigen Formeln (3.59), (3.60) und (3.61) kann die Gesamtzustandsdichte $g(\omega)$ (welche auf 1 normiert ist: $\int g(\omega) d\omega = 1$) durch eine beliebige partiel-

le Zustandsdichte eines einzelnen Atoms ersetzt werden, um partielle Entropien/Energien eines einzelnen Atoms zu berechnen.

Bei Kenntnis der Phononen-Dispersion ist nun das temperaturabhängige Verhalten des Systems zugänglich. Es kann der thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha(T)$ eines Materials ebenso bestimmt werden, wie die Temperaturabhängigkeit von Defektbildungs-Freien-Energien.

4 DFT-Rechnungen zum perfekten $\beta - Ga_2O_3$ Kristall

Um das Material auch später in seinem komplexeren Defekt-Verhalten zu verstehen, ist es unumgänglich zunächst das perfekte Ga_2O_3 zu untersuchen. Hierzu wurden Rechnungen sowohl mit dem GGA- als auch dem HSE06-Funktional durchgeführt, die im Folgenden beschrieben werden sollen.

4.1 GGA-Rechnungen

In den folgenden Rechnungen wurde mit einem Energie-Cutoff von 500 eV gerechnet. Es wurde die PAW-Methode verwendet mit den zehn 3d-Elektronen, den zwei 4s und dem 4p-Elektron des Galliums und den zwei 2s und vier 2p-Elektronen des Sauerstoffs als Valenzelektronen. Als Austausch-Korrelations-funktional wurde das GGA-Funktional PBE gewählt. Die Brillouin-Zonen-Integration wurde über ein gleichmäßiges Monkhorst-Pack-k-Punkt-Netz ^[81] ($9 \times 9 \times 3$) mit Gaußschem smearing ($\sigma = 0.1$ eV) durchgeführt. Um die Gleichgewichtsgitterkonstanten zu erhalten wurde einerseits ein Volumen-scan durchgeführt, um den Kompressionsmodul $B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$ zu bestimmen (hier für $T = 0$ K). Hierbei wird das Volumen der Einheitszelle festgelegt und nur die Zellform und die Atompositionen relaxiert. Andererseits wurde auch direkt eine vollständige Relaxation berechnet, in der Atompositionen, Zellform und Zellvolumen relaxiert wurden. Das Ergebnis der Volumen-scan-Rechnungen ist eine Energie-vs.-Volumen-Kurve, welche mit einer Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung ^[82,83]

gefittet werden kann:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B_0'} \left(\frac{(V_0/V)^{B_0'}}{B_0' - 1} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B_0' - 1} \quad (4.1)$$

Die Fitparameter sind hierbei der Kompressionsmodul für $P = 0$, welcher mit B_0 bezeichnet wird, das Gleichgewichtsvolumen V_0 , sowie die Minimalenergie E_0 und B_0' . Letzterer Parameter beschreibt die zur Vereinfachung angenommene P -Abhängigkeit des Kompressionsmoduls: $B(P) = B_0 + B_0' \cdot P$. Man erkennt an der folgenden Abbildung 4.1, dass der Fit die erhaltene Volumen-Abhängigkeit sehr gut beschreibt.

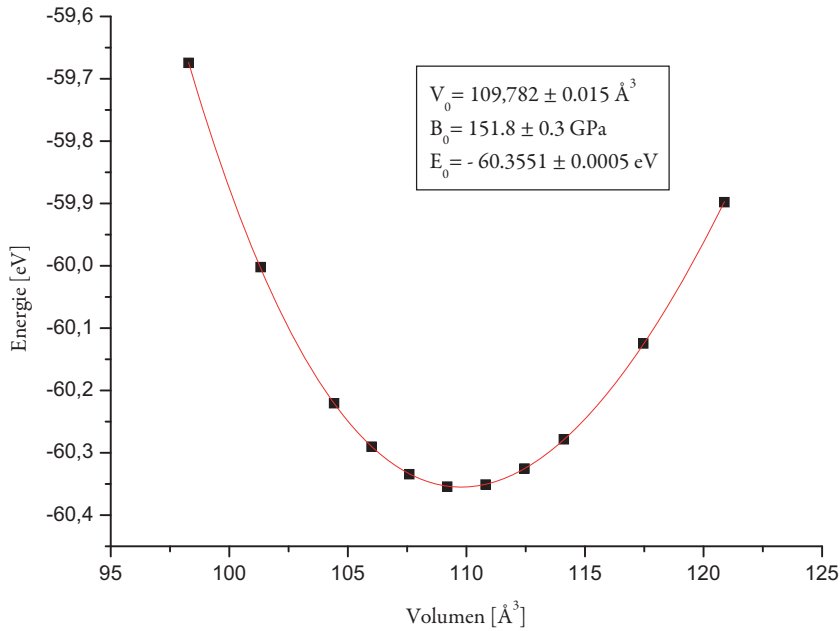


Abbildung 4.1: Fit der Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung an die $E(V)$ -Kurve

Wie man an Tabelle 4.1 sieht, stimmen die erhaltenen Werte für die Gitterparameter mit den experimentellen Werten gut überein ^[84] (bis auf das für GGA übliche Überschätzen der Gittergröße um 1-2% z.B. für die lange a -Achse). Die Übereinstimmung mit den GGA-Literaturwerten ist noch besser ^[6]. Des weiteren sind die aus der vollständigen Relaxation, d.h. ohne Berechnung einer $E(V)$ -Kurve, bestimmten Werte für die Gitterkonstanten praktisch mit den Werten der

E(V)-Kurve identisch. Der Kompressionsmodul wird üblicherweise durch GGA-Rechnungen um 10-15% unterschätzt. Es wurde auch die dielektrische Konstante berechnet, da diese für Korrekturen später benötigt wird. Hierzu wurde die in VASP implementierte Methode der Dichtefunktional-Störungstheorie verwendet, d.h. es wurde LEPSILON = .TRUE. gesetzt in der VASP-Eingabe-Datei (siehe VASP-Handbuch [85]). Der erhaltene Tensor der dielektrischen Konstante wurde anschließend diagonalisiert, wobei die in der Tabelle 4.1 angegebenen Werte dem Mittelwert der erhaltenen Diagonalelemente entsprechen. In $\varepsilon_{\text{diel}}$ sind die ionischen Anteile berücksichtigt, während in ε_{∞} lediglich elektronische Beiträge enthalten sind, d.h. dies entspricht der dielektrischen Konstante für Wechselfelder mit sehr hohen Frequenzen, denen die trägeren Ionen nicht mehr folgen können. Auch hier ergibt sich eine typische Überschätzung mit den GGA-Rechnungen, jedoch sind die Werte durchaus mit dem Experiment gut vergleichbar.

	Experiment [84,86–88]	GGA Lit. [6]	GGA Erg.
a	12.214	12.438	12.446
b	3.037	3.084	3.083
c	5.798	5.877	5.876
β	103.83	103.71	103.70
$E_{\text{f}}^{\text{Ga}_2\text{O}_3}$	-11.3 eV	-	-9.3 eV
B_0	199	150	152
$\varepsilon_{\text{diel}}$	10	-	12.7
ε_{∞}	3.57	-	4.2

Tabelle 4.1: Ergebnisse: GGA-Gitterkonstanten, Bildungsenergie, Kompressionsmodul und die dielektrischen Konstanten; Vergleich mit GGA-Literaturwerten [6] und Experiment [84,86–88].

Die Bildungsenergie $E_{\text{f}}^{\text{Ga}_2\text{O}_3}$ von Galliumoxid berechnet sich zu -9.3 eV pro Formeleinheit, was einer Diskrepanz von 2 eV zum experimentellen Wert entspricht. Dieser Unterschied kann jedoch ebenfalls auf bekannte Schwächen des Funktio-

nals zurückgeführt werden. So ist allgemein bekannt, dass bei den Rechnungen eine zu starke Bindung des O_2 -Moleküls auftritt: Wang et al. [89] zeigen durch Auftragen einer großen Anzahl von GGA-Bildungsenergien gegen den experimentellen Wert, dass im Durchschnitt ein Fehler von -1.36 eV pro O_2 -Molekül gemacht wird. Korrigiert man die hier erhaltene GGA-Energie auf diese Art, erhält man -11.35 eV. Die nun sehr gute Übereinstimmung ist einerseits als etwas glücklich zu erachten, andererseits sieht man jedoch, dass die Korrektur in die richtige Richtung geht.

Die Bandstruktur zeigt eine direkte Bandlücke am Γ -Punkt von 2.04 eV (Abb. 4.2). Wie auch in der Literatur berichtet beobachten wir eine etwas kleinere indirekte Bandlücke am M-Punkt von 2.02 eV. Allgemein stimmt die Dispersion sehr gut mit den bereits veröffentlichten Bandstrukturen überein [90,91].

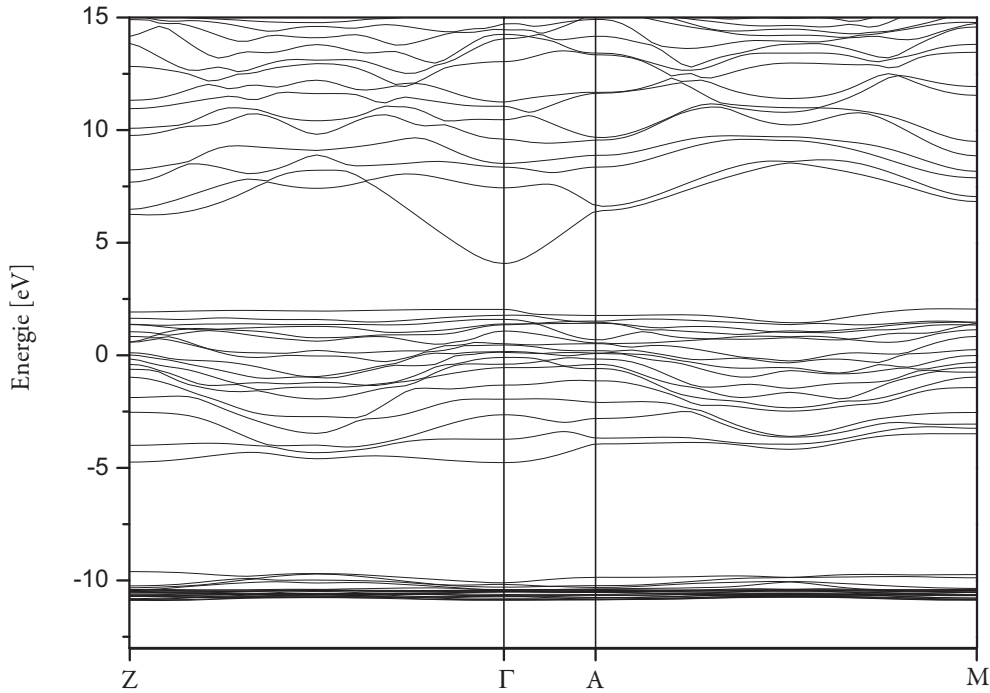


Abbildung 4.2: GGA-Bandstruktur von $\beta - Ga_2O_3$

Die Fermi Energie liegt bei 2.04 eV und die direkte Bandlücke hat ebenfalls den Wert 2.04 eV. Die indirekte Bandlücke über den M-Punkt ist mit 2.02 eV etwas kleiner.

Eine wichtige Größe für die Berechnung der Bildungsenergien nach (3.39) ist die Lage des Valenzband-Maximums E_{VBM} des bulk-Materials. Diese wurde einerseits über eine einzelne VASP-Rechnung für eine kleine Einheitszelle mit 10 Atomen bestimmt. Die Fermi-Energie dieser Rechnung entspricht dann näherungsweise $E_{\text{VBM}} \approx 2.042$ eV. Die Näherung hierbei ist, dass die Bandenergien aus den Rechnungen nicht wirklich den realen Bändern entsprechen, wie bereits in dem Theorie-Kapitel über DFT erläutert wurde. Lediglich die Gesamtenergie und die Elektronendichte sind wirklich auch theoretisch konsistent begründbar mit den realen Größen zu vergleichen. Andererseits wurde das Valenzband-Maximum auch durch Gesamtenergien bestimmt und hierfür eine Reihe von Rechnungen mit verschiedenen Supercellen-Größen durchgeführt. Es gilt nämlich: $E_{\text{VBM}} = E_{\text{tot}}(q = 0) - E_{\text{tot}}(q = +1)$, d.h. die gesuchte Energie entspricht der Differenz der Gesamtenergien einer neutralen Supercelle $E_{\text{tot}}(q = 0)$ und einer einfach positiv geladenen Supercelle $E_{\text{tot}}(q = +1)$ (d.h. ein Elektron wird entfernt bzw. ein Loch im Valenzband erzeugt)^[92].

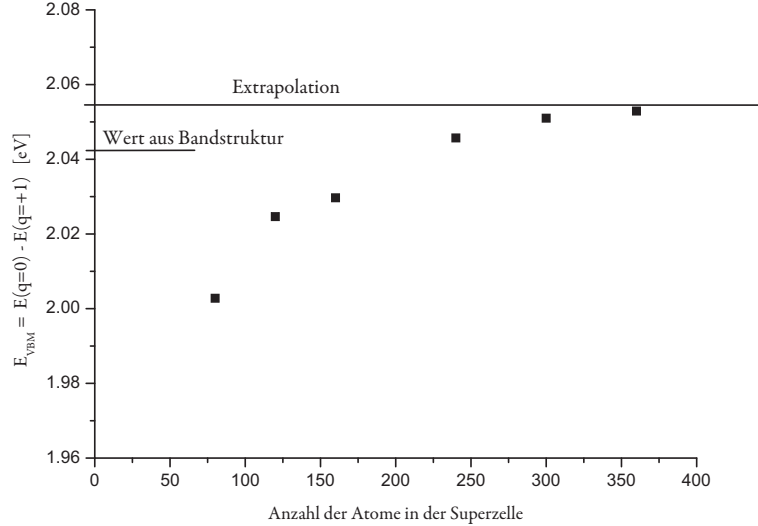


Abbildung 4.3: Bestimmung des GGA-Valenzband-Maximums $E_{\text{VBM}} = E_{\text{tot}}(q = 0) - E_{\text{tot}}(q = +1)$ zeigt in Abhängigkeit der Supercellengröße den asymptotischen Wert von 2.054 eV.

In Abbildung 4.3 ist der Verlauf dieser Energiedifferenz graphisch gezeigt. Man

sieht, dass sie sich asymptotisch einem Wert von $E_{\text{VBM}} \approx 2.054$ eV annähert. Der Vergleich mit der aus *einer* VASP-Rechnung bestimmten Energie zeigt zwar einen signifikanten Unterschied (wie zu erwarten), jedoch ist dieser so klein, dass er für die spätere Bestimmung der Bildungsenergien nicht von Belang ist. Denn die aus anderen Quellen stammenden Fehler der Bildungsenergien sind um mehr als einen Faktor zehn größer.

Phononen

Es wurde ebenfalls die Phononen-Dispersion für die bulk-Struktur mittels der Superzellen-Methode (siehe Kapitel 2.4.2) berechnet. Hier ist zu erwähnen, dass es für die Rechnungen zur Bestimmung der dynamischen Matrix wichtig ist, dass die Ausgangsstruktur sehr gut konvergiert vorliegt, weshalb die bulk-Struktur (hier aber nur die Atompositionen in der Zelle) noch einmal mit erhöhter Genauigkeit bestimmt wurde (Konvergenzkriterium für die Kräfte 0.0001 eV/Å).

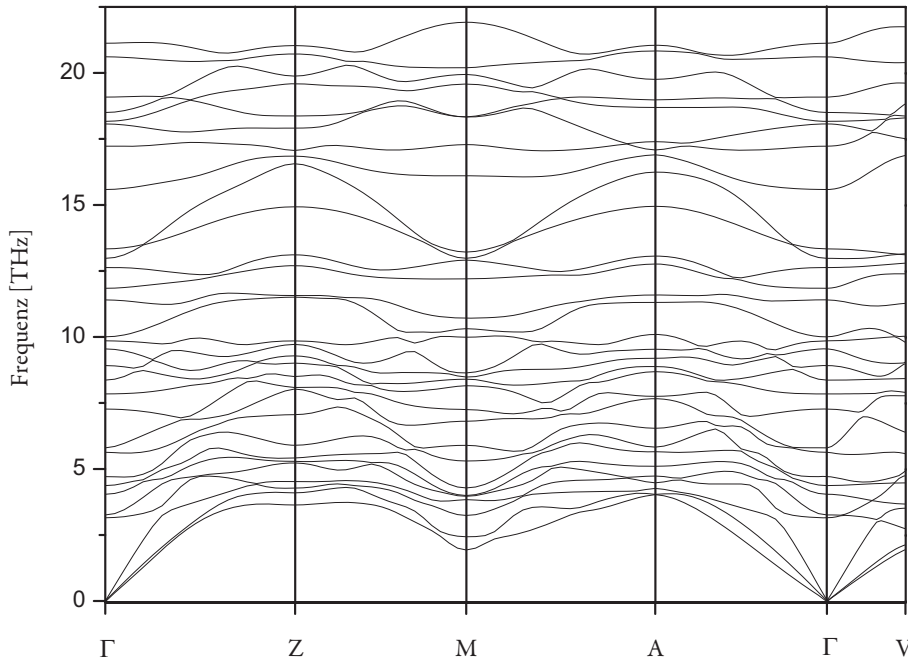


Abbildung 4.4: Phononen-Dispersion für das perfekte $\beta - Ga_2O_3$ mit Gleichgewichtsgitterkonstante (letzte bestimmt für T= 0 K).

Die Auslenkung der einzelnen Atome (für welche die entsprechenden Kräfte bestimmt wurden) wurde dann zu $0.02 \text{ \AA}$ gewählt, die Energiekonvergenz betrug $1 \cdot 10^{-6} \text{ eV}$ und es wurde für die Energiewerte ein Gauss-smearing mit $\sigma=0.05 \text{ eV}$ gesetzt. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit der Literatur [6]. Die drei akustischen Zweige in Abb. 4.4 starten bei 0 am Γ -Punkt und bei Betrachten der (hier nicht gezeigten) partiellen Zustandsdichten fällt auf, dass, wie erwartet, die schweren Gallium-Atome bei niedrigeren Frequenzen dominieren, während die leichteren Sauerstoffe den Hauptbeitrag bei hohen Frequenzen liefern. Insgesamt sind 30 Phononenzweige zu sehen, was darauf zurückzuführen ist, dass eine Einheitszelle mit 10 Atomen verwendet wurde (Ga_4O_6), wobei jedes Atom drei Translationsfreiheitsgrade besitzt, woraus 30 Freiheitsgrade resultieren. Außerdem wurden für 4 weitere Zellvolumina (also insgesamt 5: $50 \text{ \AA}^3$, $53 \text{ \AA}^3$, $54.76 \text{ \AA}^3$ (Gleichgewichtsvolumen für $T = 0 \text{ K}$), $57 \text{ \AA}^3$, $60 \text{ \AA}^3$) die Phononen berechnet.

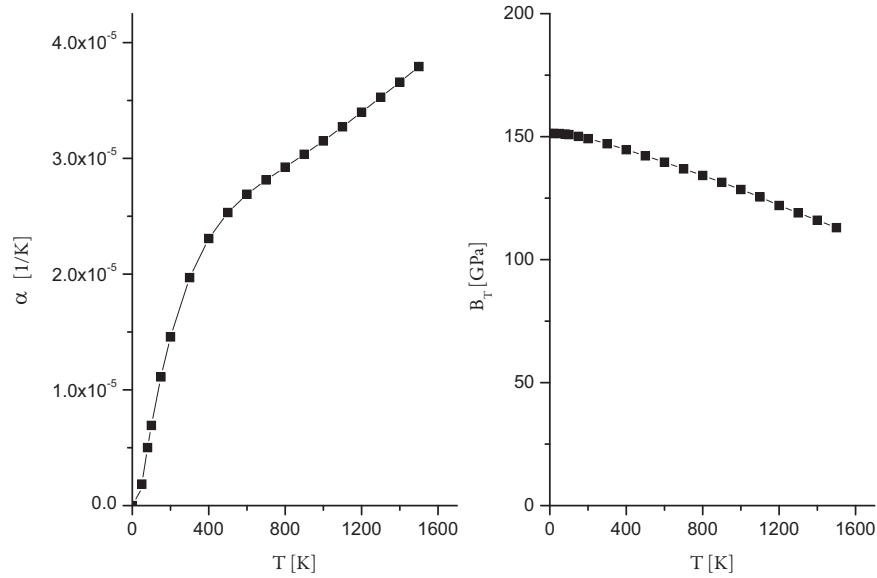


Abbildung 4.5: Ausdehnungskoeffizient α und Kompressionsmodul B_T von β -Galliumoxid für verschiedene Temperaturen.

Plottet man die erhaltenen freien Energien gegen das Zellvolumen und fittet man an die erhaltenen Kurven die Birch-Murnaghan-Gleichung (siehe Gleichung 2.10), so erhält man die Gleichgewichtszellvolumina für verschiedene Temperaturen. Diese sind in Abb. 4.6 dargestellt.

chung (4.1)), so können die Gleichgewichtsvolumina und Kompressionsmodule B_T für beliebige Temperaturen (natürlich unterhalb der Schmelztemperatur) extrahiert werden. Es zeigt sich wie erwartet, eine leichte Abnahme des Kompressionsmoduls mit steigender Temperatur (Abb. 4.5 rechts). Es kann nun ebenfalls der Ausdehnungskoeffizient α und die Volumenausdehnung $(V/V_0 - 1)$ berechnet werden. Letztere ist bereits in der Literatur bekannt (theoretische und experimentelle Werte [6,93]) und die in dieser Arbeit erhaltene Volumenausdehnung (Abb. 4.6) stimmt sehr gut mit den bereits publizierten Werten überein. Es sei hier noch erwähnt, dass man sich durch das Ändern der Zellvolumina/Gitterkonstanten in die quasiharmonische Näherung begibt [94]. Für die rein harmonische Näherung ändert sich das Gittervolumen mit der Temperatur nicht.

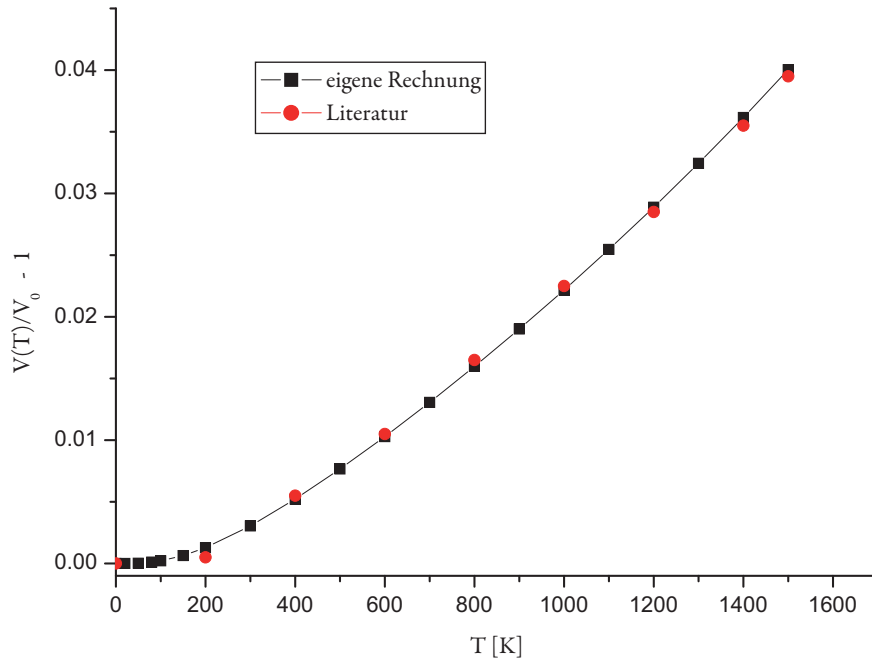


Abbildung 4.6: Die Volumenausdehnung $V(T)/V_0 - 1$ für β -Galliumoxid. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten [6], welche ebenfalls mit GGA bestimmt wurden.

4.2 HSE06-Rechnungen

Bei den GGA-Rechnungen lässt sich das typische Bandlücken-Problem nicht vermeiden: die GGA-Bandlücke ist weniger als halb so groß wie der experimentelle Wert. Da dies für die späteren Defekt-Rechnungen einen großen Energiefehler nach sich ziehen kann, insbesondere wenn Defektzustände in der Bandlücke besetzt sind, wurden HSE06-Rechnungen durchgeführt, in welchen die Bandlücke dem experimentellen Wert angeglichen werden kann. Hierbei wird der Anteil a_{EXX} des exakten Austausches als empirischer Parameter angesehen, der so lange variiert wird, bis die Bandlücke näherungsweise dem experimentellen Wert entspricht. Es wurden hierbei Werte von $a_{\text{EXX}} = 0.25, 0.30, 0.35$ berechnet. Es wurde keine Energie-Volumen-Kurve aufgenommen, da dies einen zu hohen rechnerischen Aufwand bedeuten würde, sondern jeweils eine vollständige Relaxation der Zellparameter durchgeführt. Es wurde mit denselben VASP-Parametern gerechnet wie im vorigen Kapitel beschrieben, lediglich die Anzahl der k-Punkte musste verringert werden ($7 \times 7 \times 2$), um sinnvolle Rechenzeiten zu gewährleisten.

	Experiment	HSE06 Lit. [17]	$a_{\text{EXX}} = 0.25$	$a_{\text{EXX}} = 0.30$	$a_{\text{EXX}} = 0.35$
a	12.214	12.25	12.282	12.253	12.224
b	3.037	3.05	3.041	3.034	3.027
c	5.798	5.84	5.802	5.780	5.777
β	103.83	103.9	103.78	103.80	103.80
$E_{\text{f}}^{\text{Ga}_2\text{O}_3}$	-11.3 eV	-10.4 eV	-	-10.3 eV	-
E_{gap}	4.9 eV	4.83 eV	4.20 eV	4.70 eV	5.13 eV

Tabelle 4.2: Ergebnisse: HSE06-Gitterkonstanten, Bildungsenergie $E_{\text{f}}^{\text{Ga}_2\text{O}_3}$ und Bandlücke E_{gap} ; Vergleich mit Literatur und Experiment.

Man erkennt allgemein im Vergleich zu den GGA-Ergebnissen aus Tabelle 4.1, dass die Gitterparameter durch das HSE06-Funktional wesentlich besser beschrieben werden, insbesondere die lange a -Achse (siehe Tabelle 4.2). Die Band-

lücke stimmt nun ebenfalls erheblich besser mit dem Experiment überein. Der Vergleich zwischen den Ergebnissen für verschiedene Anteile a_{EXX} des Hartree-Fock-Austausches ergibt, dass für $a_{\text{EXX}} = 0.30$ insgesamt die beste Übereinstimmung erhalten wird, vor allem eine etwas bessere Bandlücke als im Fall $a_{\text{EXX}} = 0.35$. Die Bildungsenergie $E_f^{\text{Ga}_2\text{O}_3}$ von Galliumoxid ist bereits 1 eV näher an dem experimentellen Wert als die unkorrigierte GGA-Bildungsenergie, was an der besseren Beschreibung des O_2 -Moleküls durch das HSE06-Funktional liegt: die berechnete Bindungsenergie beträgt nun -5.00 eV, was deutlich besser zum experimentellen Wert von -5.23 eV passt als die GGA-Bindungsenergie des O_2 -Moleküls von -6.04 eV.

5 Defekte in $\beta - Ga_2O_3$

5.1 Defektbildungsenergien mittels DFT

In diesem Kapitel werden zum einen wichtige theoretische Aspekte zur Berechnung von Defektbildungsenergien vorgestellt, wie z.B. die Bildladungskorrektur. Zum anderen werden die Ergebnisse der VASP-Rechnungen präsentiert. Es wird hierbei das Ziel verfolgt, Defektkonzentrationen aus den ab initio-Energien zu bestimmen.

5.1.1 Allgemeines zu Bildladungskorrekturen

VASP verwendet wie fast alle für Festkörper-Rechnungen geeigneten ab initio Codes periodische Randbedingungen. Die betrachtete Superzelle wird in allen Raumrichtungen periodisch wiederholt. Hierdurch ist es einerseits möglich, die Eigenschaften eines perfekten unendlich ausgedehnten Kristalls durch eine Zelle mit nur wenigen Atomen (die Elementarzelle) zu simulieren. Andererseits ergibt sich hier jedoch ein Problem für die Untersuchung von isolierten *geladenen* Defekten in Festkörpern: durch die Periodizität werden künstlich Defekt-Defekt-Wechselwirkungen eingeführt, da es praktisch nicht möglich ist die Verdünnung von Defekten in einem realen Kristall nachzuahmen. Die Superzellen müssten auf eine Größe ausgedehnt werden, die momentan selbst mit den schnellsten Programmen nur schwer erreichbar ist (in der Größenordnung von mehreren tausend Atomen [95,96]), da die Coulomb-Wechselwirkung W_{d-d} der geladenen Defekte in führender Ordnung nur sehr langsam abfällt ($W_{d-d} \sim 1/(\mathbf{r}_{d-d})$, d.h. sie ist proportional zum reziproken Defekt-Defekt-Abstand $\mathbf{r}_{d-d}$, der für einzelne Punktdefekte der charakteristischen Superzellenlänge L_{sc} entspricht). Will man trotz-

dem bei kleinen Superzellengrößen auf verlässliche Energien kommen, müssen Bildladungskorrekturen durchgeführt werden. Die verschiedenen Ansätze hierfür sollen nun kurz erläutert werden.

Makov-Payne-Korrektur

Bereits im Jahre 1995 wurde von Makov und Payne [97] eine Art Multipolentwicklung der Bildladungswechselwirkung vorgeschlagen und die führenden Terme davon berechnet:

$$E_{\text{VASP}}(L_{\text{sc}}) = E(L_{\text{sc}} \rightarrow \infty) - \frac{\alpha q^2}{2\varepsilon_{\text{diel}} L_{\text{sc}}} - \frac{2\pi q Q}{3\varepsilon_{\text{diel}} L_{\text{sc}}^3} + O(L_{\text{sc}}^{-5}) \quad (5.1)$$

$E(L_{\text{sc}} \rightarrow \infty)$ ist die gesuchte extrapolierte Energie und $E_{\text{VASP}}(L_{\text{sc}})$ die mit VASP für endliche Superzellengröße L_{sc} berechnete Gesamtenergie. α bezeichnet die Madelung-Konstante, $\varepsilon_{\text{diel}}$ die dielektrische Konstante des Materials, Q das Quadrupol-Moment der Ladungsverteilung um den Defekt und q die am Defekt lokalisierte Ladung. Der Monopolterm ist hierbei leicht zu berechnen. Ein Problem stellen die höheren Ordnungen dar. So ist z.B. für VASP eine vollständige Korrektur (mit Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und dem Quadrupolterm) nur für kubische Zellgeometrien möglich. Zusätzlich scheint es der Fall zu sein, dass diese Korrekturen nicht immer systematisch die Konvergenz verbessern. Die Korrekturen können nur für an den Defekten lokalisierte Zusatzladungen angewendet werden, da ein über die ganze Superzelle verschmiertes Elektron nicht zur formalen Defektladung gezählt werden darf: es erzeugt offensichtlich keinen zusätzlichen Monopol-Beitrag. In der Literatur werden die Parameter α , $\varepsilon_{\text{diel}}$ und Q häufig nicht berechnet, sondern an die erhaltenen Energien für verschiedene Superzellgrößen gefittet, um eine bessere Extrapolation zu verdünnten Defektkonzentrationen zu erreichen [21, 68, 95]: siehe auch den übernächsten Abschnitt über explizites finite-size-scaling.

Korrektur nach Freysoldt et al.

2009 entwickelten Freysoldt et al. [98] ein allgemeines Verfahren, das eine einfache Berechnung der Bildladungs-Korrektur ermöglicht. Hierzu ist ebenso wie für die Makov-Payne-Korrektur, die Rechnung für eine einzige Superzelle ausreichend, jedoch muss das elektrostatische Potential herausgeschrieben werden (die LOCPOT-Datei in VASP). Es soll im Folgenden nun etwas detaillierter die Herleitung dieser speziellen Korrektur dargelegt werden, da hierdurch wichtige technische Einzelheiten wie etwa die neutralisierende homogene Hintergrundladung besser zu verstehen sind.

Die Grundidee des Ansatzes ist die Aufspaltung in kurz- und langreichweitige Potentiale. Zuerst wird jedoch der Einfluss der Defektladung q bestimmt, und zwar mittels der Differenz des Potentials des neutralen Defektes $V_{\text{def},0}(\mathbf{r})$ und des Potentials des geladenen Defektes $V_{\text{def},q}(\mathbf{r})$ (mit Defektladungsdichte $q_{\text{def}}(\mathbf{r})$). Hier wird noch von einer unendlich großen Superzelle ausgegangen:

$$V_{q/0}(\mathbf{r}) = V_{\text{def},q}(\mathbf{r}) - V_{\text{def},0}(\mathbf{r}) \quad (5.2)$$

Als nächstes wird die künstliche Periodizität einer endlichen Superzellengröße berücksichtigt und das Gesamtpotential als die Summe der Superzellen-Potentiale angesetzt. Hier ergibt sich nun das Problem einer divergierenden Gittersumme, denn es entsteht dadurch ein unendlich großer und unendlich stark geladener Festkörper. Diese Divergenz wird durch einen neutralisierenden homogenen Ladungshintergrund n_b beseitigt. Dieser wird aber nicht explizit eingeführt, sondern lediglich implizit durch das Wegstreichen der $\mathbf{G}=\mathbf{0}$ -Komponente der Fourier-Entwicklung des elektrostatischen Potentials nach den Gittervektoren $\mathbf{G}$ des reziproken Gitters. Dass der homogene Ladungshintergrund gerade diesen divergierenden Anteil entschärft, ist ein bekanntes Ergebnis des jellium-Modells [99]. Es ergibt sich also für das *periodische* Defektpotential $\tilde{V}_{q/0}(\mathbf{r})$:

$$\tilde{V}_{q/0}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G} \neq \mathbf{0}} V_{q/0}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (5.3)$$

Das künstliche Potential aufgrund der erzwungenen Periodizität ist also $\tilde{V}_{q/0}(\mathbf{r}) - V_{q/0}(\mathbf{r})$. Die zugehörige elektrostatische Energie berechnet sich zu:

$$E^{\text{inter}} = \frac{1}{2} \int_{\Omega} (q_{\text{def}}(\mathbf{r}) + n_b) \left(\tilde{V}_{q/0}(\mathbf{r}) - V_{q/0}(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r} \quad (5.4)$$

Ein zusätzlicher Beitrag ist die Wechselwirkung des homogenen Ladungshintergrundes mit dem Defekt in der Referenzzelle:

$$E^{\text{intra}} = \int_{\Omega} n_b V_{q/0}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5.5)$$

Die Energiebeiträge werden nun durch ein Aufspalten in kurzreichweitige (Index sr) und langreichweitige (Index lr) Anteile in vorteilhafter Weise aufgeteilt:

$$E^{\text{inter}} + E^{\text{intra}} = E_q^{\text{lat}} - q\Delta_{q/0} \quad (5.6)$$

mit

$$E_q^{\text{lat}} = \int_{\Omega} \left(1/2 [q_{\text{def}}(\mathbf{r}) + n_b] \left[\tilde{V}_q^{\text{lr}}(\mathbf{r}) - V_q^{\text{lr}}(\mathbf{r}) \right] + n_b V_q^{\text{lr}}(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r} \quad (5.7)$$

und dem Potential-shift-Term:

$$\Delta_{q/0} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V_{q/0}^{\text{sr}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5.8)$$

Es wird dabei gefordert, dass das kurzreichweitige Potential $V_{q/0}^{\text{sr}} = \tilde{V}_{q/0}(\mathbf{r}) - \tilde{V}_q^{\text{lr}}(\mathbf{r}) - C$ nur Anteile *innerhalb* der Referenzsuperzelle hat, d.h. dass es schnell auf Null abfällt. Ein Vorteil der Methode ist, dass delokalisierte Ladungen, d.h. verschmierte Elektronen, welche den Ladungszustand des Defektes nicht ändern, sofort detektiert werden. Mit der falschen formalen Defektladung q ist es nämlich nicht möglich ein Abfallen von $V_{q/0}^{\text{sr}}$ auf Null, d.h. das Erreichen eines Plateaus der Differenz $\tilde{V}_{q/0}(\mathbf{r}) - \tilde{V}_q^{\text{lr}}(\mathbf{r})$ für größere Entfernungen vom Defekt zu erreichen. In der Praxis wird nicht der neutrale Defekt (wie in Gleichung (5.2)) als Referenzzustand verwendet, sondern die perfekte bulk-Superzelle. In Abbildung 5.1 sind die typischen Verläufe der relevanten Potentiale/Potentialdifferenzen gezeigt:

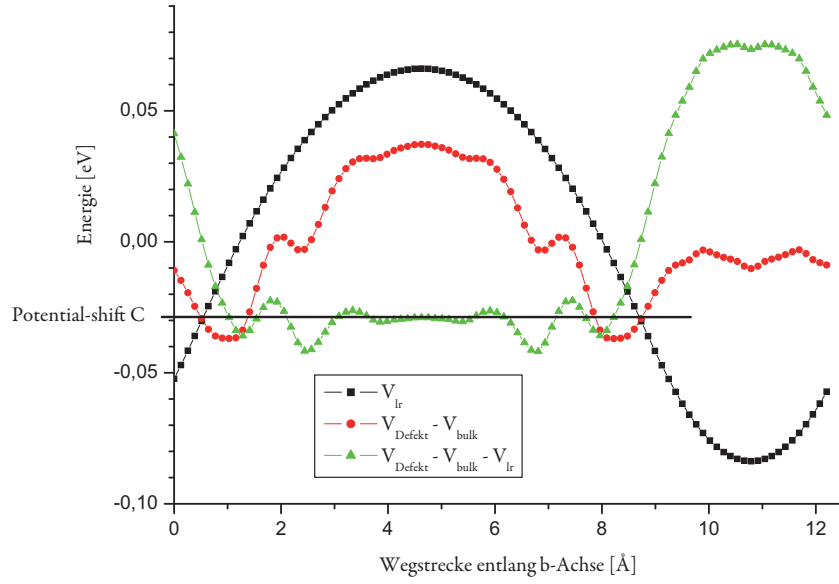


Abbildung 5.1: Illustration der Freysoldt-Methode

Man erkennt deutlich das Plateau, welches sich für das kurzreichweitige Potential $V_{q/0}^{sr} + C$ (grüne Dreiecke) ergibt. Das parabolische langreichweitige Potential $\tilde{V}_q^{lr}$ (schwarze Quadrate) wird hierfür von $V_{\text{Defekt}} - V_{\text{bulk}}$ subtrahiert. Die Höhe des Plateaus ergibt den Potential-shift C , welcher das Abfallen des kurzreichweitigen Potentials auf Null garantiert.

Explizites finite-size-scaling

Die zwei oben erläuterten Methoden erlauben - bezogen auf die Bildladungen - im Prinzip die Extrapolation einer Defekt-Bildungsenergie auf unendliche Verdünnung ($L_{sc} \rightarrow \infty$) bereits nach Rechnung mit einer *einzelnen* Superzelle. Hier muss jedoch festgestellt werden, dass *lediglich* Effekte der *Bildladungswechselwirkung* korrigiert sind. Elastische Effekte, d.h. unterschiedliche Arten von Verspannungen (und daraus resultierend verschiedene Relaxationen) aufgrund der endlichen Zellgröße sind hier nicht berücksichtigt. Im Gegensatz dazu muss für explizites finite-size-scaling die Energie eines bestimmten Defektes für *verschiedene* Superzellengrößen bestimmt werden, wobei nun aber auch elastische Effekte dem scaling unterliegen. Diese Methode ist gegenwärtig auf schnelle Funktionale wie z.B. GGA beschränkt, da Superzellengrößen von mehreren hun-

dert Atomen bisher jenseits der Möglichkeiten praktikabler Hybrid-Funktional-Rechnungen (z.B. HSE06) liegen (was die Rechenzeit betrifft). Denn es ist hier nötig auch Energien für große Zellgrößen L_{sc} zu generieren, um eine sinnvolle Extrapolation durchführen zu können. Für die Extrapolation muss als theoretische Grundlage die Entwicklung nach Makov und Payne benutzt werden (Gleichung (5.1)) und allgemeine Prinzipien der elastischen Wechselwirkungen (diese hängen in erster Ordnung mit $1/N_{\text{Atome}}$ bzw. $1/L_{sc}^3$ [68] von der Zellgröße ab). Es gibt dazu viele verschiedene Ansätze, im Folgenden werden die in dieser Arbeit verfolgten erläutert. Zunächst die Methode mit der Monopol-Korrektur (MK):

- Relaxieren der Defekt-Superzellen mit den verschiedenen Defektladungen für unterschiedliche Superzellengrößen.
- Berechnen der Monopol-Korrekturen und Addieren auf die VASP-Energie (siehe Gleichung (5.1)).
- Plotten der erhaltenen Energien gegen L_{sc}^{-3} und Extrapolation auf unendliche Verdünnung.

Es wird also davon ausgegangen, dass die L_{sc}^{-1} -Abhängigkeit vollständig durch den elektrostatischen Monopolterm gegeben ist. Nach dessen Addition erhält man meist das erwartete L_{sc}^{-3} -Verhalten, wodurch zum einen eine bessere Extrapolation möglich ist (siehe z.B. später Abb. 5.3) und zum anderen die Konsistenz des angenommenen Skalierungsverhaltens gezeigt ist. Lediglich für kleine Zellgrößen können evtl. höhere Ordnungen eine Rolle spielen (z.B. L_{sc}^{-5}). Es soll noch einmal darauf hingewiesen werden, dass hier das L_{sc}^{-3} -Verhalten sowohl auf Bildladungswechselwirkungen als auch elastische Effekte zurückzuführen ist. Die auf diese Art und Weise extrapolierten Energien sind also sowohl für Bildladungseffekte und elastische Wechselwirkungen korrigiert.

Es soll jedoch eine weitere unabhängige Methode zur Extrapolation der elastischen und Bildladungs-Effekte untersucht werden. Dies ist die Methode mit der Freysoldt-Korrektur (FK):

- Relaxieren der Defekt-Superzellen mit den verschiedenen Defektladungen für unterschiedliche Superzellengrößen (wie gehabt).
- Freysoldt-Korrektur der Energien für die unterschiedlichen Zellgrößen.
- Plotten der erhaltenen Energien gegen L_{sc}^{-3} und Extrapolation auf unendliche Verdünnung.

Der Unterschied zu der oberen Methode mit der Monopol-Korrektur besteht darin, dass in dem zweiten Schritt bereits die *komplette* Bildladungswechselwirkung korrigiert wird. Das verbleibende L_{sc}^{-3} -Verhalten sollte nun rein auf elastische Effekte zurückzuführen sein. Man hat also die Effekte der Bildladungswechselwirkung und der elastischen Wechselwirkung *getrennt*.

In dieser Arbeit wird somit eine doppelte Strategie verfolgt. Zum einen wird für die GGA-Energien sowohl das explizite finite-size-scaling mit der Monopol-Korrektur durchgeführt, da keine kubische Zellgeometrie vorliegt und somit nur direkter Zugriff auf die Monopol-Korrektur nach Makov-Payne besteht. Zum anderen soll die Methode von Freysoldt et al. angewendet werden, um die rein elastischen Wechselwirkungen isolieren zu können und anschließend einen Vergleich mit dem expliziten finite-size-scaling mit der Monopol-Korrektur vornehmen zu können. Stimmen die Energien überein kann davon ausgegangen werden, dass beide Methoden für eine vollständige finite-size-Korrektur geeignet sind.

In einem späteren Schritt werden HSE06-Energien berechnet, eine Freysoldt-Korrektur durchgeführt und anschließend die rein elastische L_{sc}^{-3} -Abhängigkeit der GGA-Energien verwendet, um auch in dem Fall des Hybrid-Funktional vollständig korrigierte Energien zu erhalten. Natürlich ist das Anwenden eines GGA-scalings auf die HSE06-Energien eine Näherung, welches jedoch in einer anderen Arbeit bereits (in etwas abgewandelter Form) verwendet wurde [21] und dort konsistente Ergebnisse lieferte.

5.1.2 GGA-Bildungsenergien und Bildladungskorrekturen

Die Relaxation wird mittels der Conjugate-Gradient-Methode durchgeführt. Für die Rechnungen wurde das Konvergenzkriterium für die Kräfte bei der ionischen Relaxation auf $0.01 \text{ eV}/\text{\AA}$ gesetzt. Die restlichen Parameter sind identisch zu den bulk-Rechnungen. Es soll hier noch explizit erwähnt werden, dass stets *spinpolarisiert* gerechnet wird, da für die unterschiedlichen Ladungszustände Austausch-Effekte nicht ausgeschlossen werden können. Ausgehend von der in Abb. 2.1 gezeigten Einheitszelle ($1 \times 1 \times 1$) werden nun verschiedene Superzellen von 80-Atom-Zellen ($1 \times 2 \times 2$), 120-Atom-Zellen ($1 \times 3 \times 2$), 160-Atom-Zellen ($1 \times 4 \times 2$) bis zu 240-Atom-Zellen ($1 \times 4 \times 3$) verwendet; in manchen Fällen auch 300-Atom-Zellen ($1 \times 5 \times 3$) und 360-Atom-Zellen ($1 \times 6 \times 3$). Die k-Punkt-Dichte wird bei den verschiedenen Superzellengrößen so gewählt, dass der mittlere Abstand der k-Punkte im reziproken Raum bei $0.3 \text{ \AA}^{-1}$ oder weniger liegt. Es sollen nun für die verschiedenen Defektarten die finite-size-scalings, Zustandsdichten, Ladungsverteilungen und Bildungsenergien gezeigt werden.

Sauerstoffleerstellen V_O

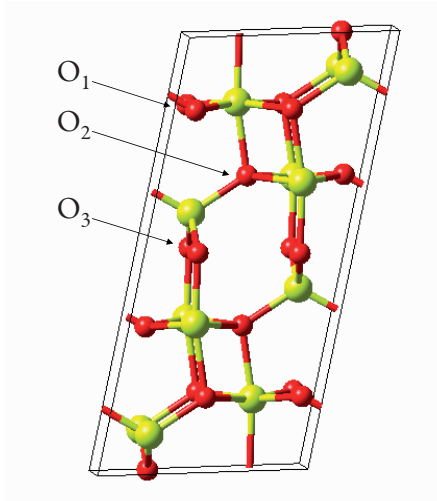


Abbildung 5.2: Die drei Sauerstoffpositionen in $\beta - Ga_2O_3$

Die drei verschiedenen Sauerstoff-Positionen sind in der seitlichen Abbildung 5.2 dargestellt. Die Leerstellen wurden in den Ladungszuständen 0, 1+, 2+ (entspricht in Kröger-Vink-Notation $V_O^\times$, $V_O^\bullet$, $V_O^{\bullet\bullet}$) untersucht. Die finite-size-Abhängigkeiten sind in den folgenden Abbildungen 5.3, 5.4 und 5.5 geplottet. Die ersten Abbildungen zeigen die MK-Extrapolation, wobei auf der rechten Seite jeweils die unkorrigierten Energien und deren L_{sc}^{-1} -Abhängigkeit gezeigt sind. Es wird hier

gegen L_{mittel}^{-1} aufgetragen, da die Superzelle unterschiedliche Achsenlängen besitzt und L_{mittel} dem *mittleren* Defektabstand entspricht, der als arithmetisches Mittel der Superzellenachsen berechnet wird. Auf der linken Seite ist die L_{mittel}^{-3} -Abhängigkeit sichtbar *nachdem* der Monopol-Term addiert wurde. Man erkennt hierbei klar, dass eine sinnvolle Extrapolation erst auf der linken Seite möglich ist. Die unkorrigierten Energien zeigen keine reine L_{mittel}^{-1} -Abhängigkeit, da für kleine Superzellengrößen höhere Terme der Makov-Payne-Entwicklung dominieren. Aufgrund dessen ist für die Ladungszustände +1 und +2 eine Art Knick sichtbar, d.h. zuerst werden die Energien kleiner, wohingegen sie für die größte Superzelle wieder leicht ansteigen. Dies bedeutet, dass bei den betrachteten Superzellen allenfalls für die größten (bei V_{O1} , V_{O2} : 240 Atome; bei V_{O3} wurde zusätzlich noch eine 360-Atom-Superzelle berechnet) der Bereich mit dominierender L_{mittel}^{-1} -Abhängigkeit erreicht wird. Da bei den Plots für V_{O1} und V_{O2} auf der linken Seite alle Energien auf Geraden liegen, ist dort bereits für kleine Superzellen die L_{mittel}^{-3} -Abhängigkeit erfüllt.

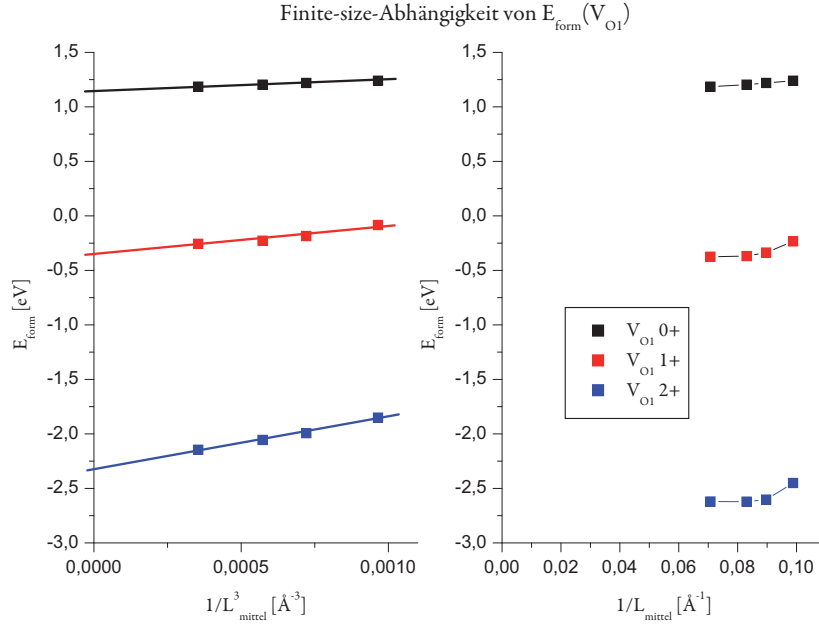


Abbildung 5.3: finite-size-Abhängigkeit der Bildungsenergie der Sauerstoffleerstelle V_{O1}

Rechts: unkorrigierte Energien vs. L_{mittel}^{-1} . Links: wird der Monopolterm addiert ergibt sich eine L_{mittel}^{-3} -Abhängigkeit und es kann besser extrapoliert werden.

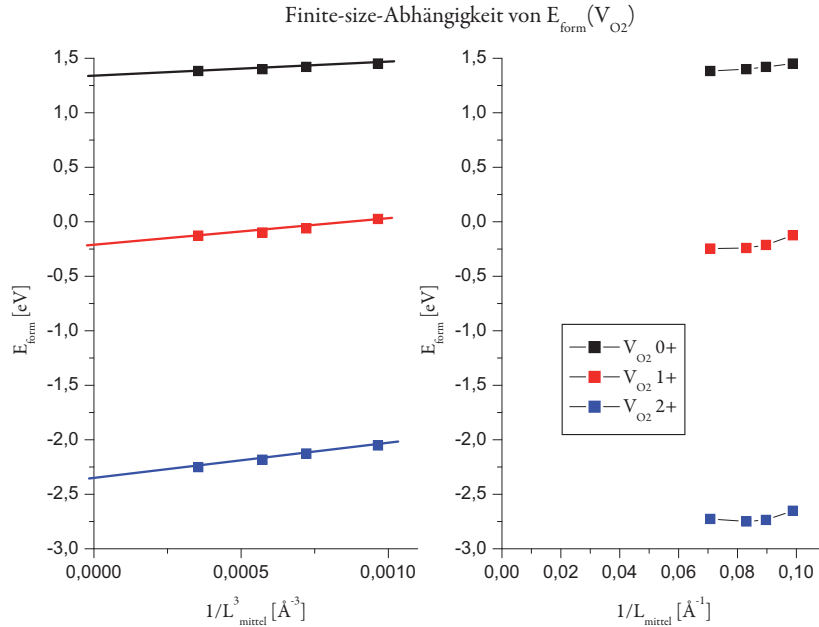


Abbildung 5.4: finite-size-Abhängigkeit der Bildungsenergie der Sauerstoffleerstelle V_{O2}

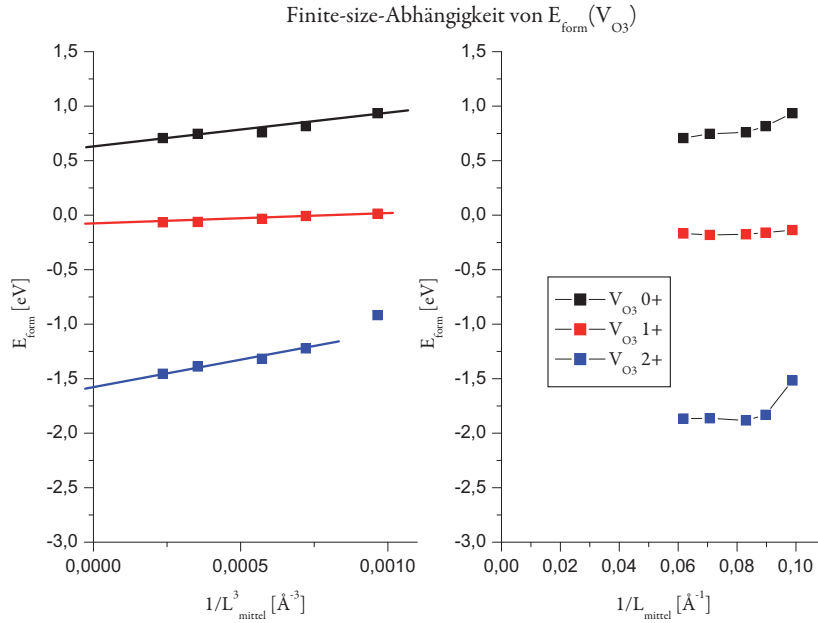


Abbildung 5.5: finite-size-Abhängigkeit der Bildungsenergie der Sauerstoffleerstelle V_{O_3}

Bei dem Defekt V_{O_3} stellt sich heraus, dass bei der kleinsten Superzelle (80 Atome) höhere Ordnungen z.B. $O(L_{\text{mittel}}^{-5})$ eine Rolle spielen, da selbst in dem Monopol-korrigierten Plot gegen L_{mittel}^{-3} keine Gerade erreicht wird. Des weiteren ist zu beobachten, dass vor allem bei dem Defekt V_{O_3} selbst der Ladungszustand 0 eine ausgeprägte Superzellengrößen-Abhängigkeit besitzt. Um dies zu verstehen, muss zuerst untersucht werden, ob die zusätzlichen Elektronen tatsächlich an dem Defekt lokalisiert sind. Ist dies nicht der Fall, so könnte man es mit einer effektiven Defektladung zu tun haben, obwohl sich in der Superzelle an sich genau so viele Elektronen befinden, wie zum Kompensieren der Kernladungen benötigt wird [21]. Hierzu eignet sich - wie bereits erwähnt - das Freysoldt-Verfahren ausgezeichnet: nur bei Angabe der korrekten Defektladung ergibt sich ein Plateau in dem kurzreichweitigen Potential. Zum Überprüfen der Ladung kann auch eine Bader-Analyse [100,101] durchgeführt werden, bei der nach geschlossenen Minimalflächen in der Ladungsdichte gesucht wird und die gesamte Ladung innerhalb dieser Oberfläche dem Atom zugesprochen wird,

welches sich ebenfalls innerhalb dieser Oberfläche befindet. Dies ist jedoch nur bedingt hilfreich, da die explizite Zuordnung der Ladung zu bestimmten Defekten bzw. Atomen im Festkörper nur bedingt aussagekräftig ist. Es zeigt sich nun nach der Methode von Freysoldt, dass die zusätzlichen Ladungen an der Sauerstoffleerstelle lokalisiert sind. Die Superzellengrößenabhängigkeit der Energie ist demnach auf reine Relaxationseffekte zurückzuführen.

Die explizite Extrapolation auf der linken Seite der Plots liefert Defektbildungsenergien für unendliche Verdünnung der Defekte und man erkennt leicht, dass die extrapolierten Werte teilweise erhebliche Differenzen zu den Werten der größten Superzellen aufweisen, was die Notwendigkeit der Bildladungskorrektur unterstreicht. Es wurde hier - wie auch bei den folgenden Plots für die anderen Defekte - in Formel (3.39) $E_{\text{Fermi}} = 0$ gesetzt, d.h. das chemische Potential der Elektronen entspricht E_{VBM} . Zusätzlich wurden sauerstoffarme Bedingungen gewählt: $\mu_{\text{O,min}}^{\text{Ga}_2\text{O}_3} = \frac{1}{3}(E_{\text{VASP}}(\text{Ga}_2\text{O}_3) - 2\mu_{\text{Ga}}^{\text{metal}})$ (siehe Abschnitt 3.3.2 über Stabilitätsgrenzen bei der Kopplung von DFT und Thermodynamik). Eine Änderung des chemischen Potentials des Sauerstoffs oder der Elektronen hat für einen Defekt in einem bestimmten Ladungszustand q lediglich eine konstante Verschiebung der Energie zur Folge: die finite-size-Abhängigkeit, d.h. die Kurvenform, wird nicht verändert.

Die Extrapolationen mit Verwenden der Freysoldt-Methode (FK) zeigen, dass die Korrektur für V_{O1} , V_{O2} und V_{O3} sehr gut funktioniert (Abb. 5.6). Der mittels finite-size-scaling extrapolierte Energiewert ist mit der entsprechenden Farbe als Strich an der Energie-Achse gekennzeichnet. Die Extrapolationsgerade kommt diesem Wert sehr nahe: die Abweichungen der zwei Extrapolationsmethoden MK und FK betragen maximal 0.08 eV (für $V_{\text{O2}}^\bullet$), meist jedoch weniger als 0.05 eV. Es ist jedoch zu sehen, dass evtl. für die kleinsten Zellgrößen bei den Defekten V_{O2} und V_{O3} ebenfalls höhere Ordnungen der elastischen Wechselwirkung beitragen könnten. Da die Abweichungen von dem L_{mittel}^{-3} -scaling ähnlich ausfallen wie bei der MK-Methode, jedoch bei der FK-Methode die verbleibende Abhängigkeit *alleine* auf elastische Effekte zurückzuführen ist, kann hieraus

gefolgert werden, dass auch in den MK-plots die höheren Ordnungen in dem Defekt-Defekt-Abstand auf elastische Effekte zurückzuführen sind.

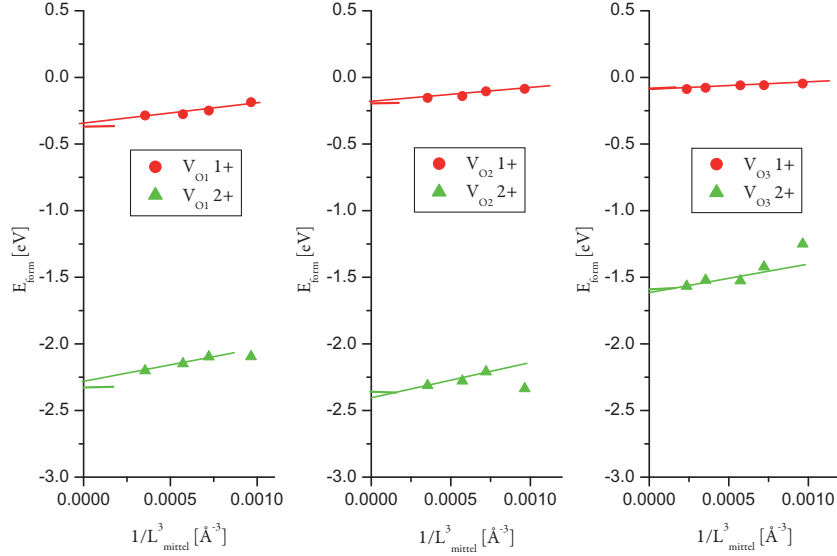


Abbildung 5.6: Energien nach Freysoldt-Korrektur: V_O

Die horizontalen Linien an der Energieachse zeigen die MK-extrapolierten Werte an.

Als nächstes betrachten wir die energetische Lage der Defektzustände. Hierzu sind in Abb. 5.7 die elektronischen Zustandsdichten von V_{O1} in seinen unterschiedlichen Ladungszuständen gegen die Energie aufgetragen. Man sieht wie erwartet Defektzustände in der Bandlücke. Für den Ladungszustand 0 wurde die partielle Ladungsdichte der zusätzlichen zwei Elektronen, welche die Defektzustände in der Bandlücke besetzen, berechnet. Wie schon nach der Freysoldt-Analyse erwartet ergibt sich das Bild von lokalisierten Zuständen (Ga-s- und Ga-p-Zustände), wodurch noch einmal bestätigt wird, dass es gelang jeden gewünschten Ladungszustand von 0, 1+ und 2+ zu präparieren. Die zwei besetzten Zustände liegen 0.8 eV über dem Valenzband, d.h. das Bild eines *deep donors*, welches in der Literatur beschrieben wird [17], wird schon in den GGA-Ergebnissen bestätigt. Beim Ladungszustand 1+ spalten diese vorher besetzten

Zustände in der Bandlücke in einen unbesetzten und einen besetzten auf, wobei der besetzte Zustand nach oben verschoben ist (1.2 eV über dem Valenzband). Für den Fall der zweifach positiv geladenen Leerstelle sinkt die Fermi-Energie wie erwartet auf den Wert des bulk-Systems: man hat somit aus dem Kristall ein O^{2-} entfernt.

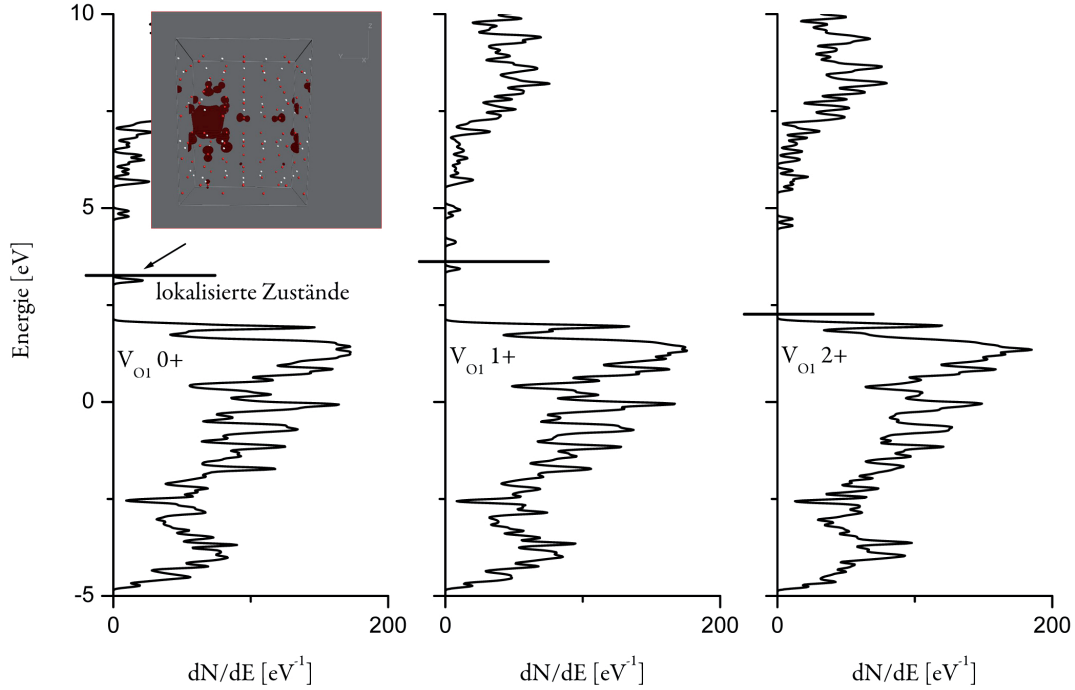


Abbildung 5.7: Zustandsdichten des Defektes V_{O1}

Die Position der Fermi-Energie ist jeweils bei den verschiedenen Ladungszuständen mit dicken schwarzen Strichen markiert. Für den neutralen Defekt wurde die partielle Ladungsdichte der besetzten Defektzustände berechnet und mittels eines Plots der Oberflächen gleicher Ladung dargestellt: die Zustände sind lokalisiert.

Es kann nun mit den extrapolierten Bildungsenergien bestimmt werden, für welchen Wert der Fermi-Energie welcher Ladungszustand vorherrscht, d.h. es kann die Bildungsenergie gegen das Fermi-Niveau geplottet werden. Es ergibt sich dabei folgender Befund: für niedrige Fermi-Energien dominieren die zweifach positiv geladenen Defekte. Es ergibt sich jeweils ein Übergang von 0 zu 2+: der Ladungszustand 1+ wird für keine Fermi-Energie bevorzugt.

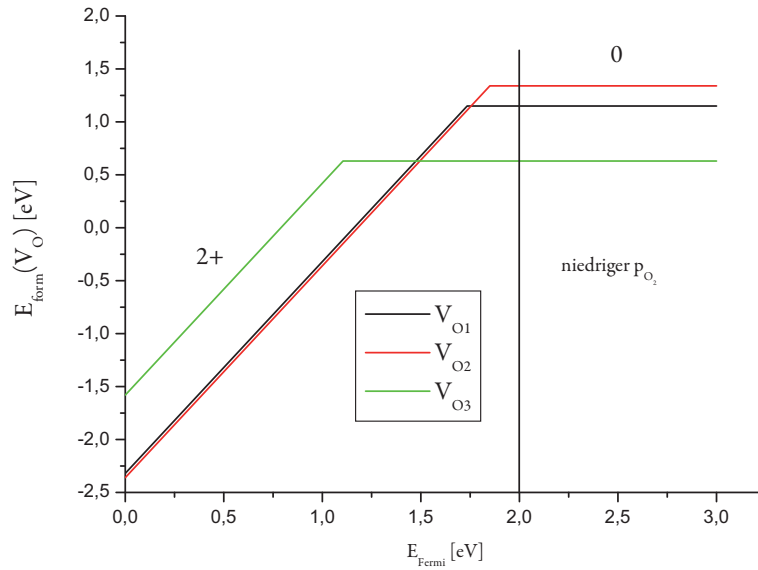


Abbildung 5.8: Sauerstoffleerstellen: Bildungsenergie vs. Fermi-Energie
Es sind sauerstoffarme Bedingungen gewählt. Für niedrige Fermi-Energien sind die Leerstellen zweifach positiv geladen (Ladung +2), für höhere E_{Fermi} sind die Leerstellen neutral (Ladung 0). Die vertikale Linie bei $E_{\text{Fermi}} = 2$ eV zeigt die Position des Leitungsbandminimums.

Ein derartiges Verhalten wird als “negative-U-behavior“ bezeichnet [102, 103]. Dies hat zur Folge, dass die Sauerstoffleerstellen nicht mit Methoden nachgewiesen werden können, welche auf ungepaarte Elektronen angewiesen sind (z.B. EPR, da die Zustände 0 und +2 keine magnetischen Momente zeigen). Der Defekt V_{O3} zeigt eine besonders niedrige Bildungsenergie für den neutralen Ladungszustand. Der Vergleich mit Literaturwerten [17] (berechnet mit HSE06, 120-Atome, mit den Ga-3d Elektronen als inerte Rumpfelektronen) zeigt eine gute Übereinstimmung der charakteristischen Kurvenverläufe. Die thermodynamic transition levels (TTLs), d.h. die Werte der Fermi-Energie E_{Fermi} , für welche zwei Ladungszustände dieselbe Bildungsenergie haben, liegen für V_{O1} und V_{O2} nur 0.3 eV bzw. 0.2 eV unterhalb des Leitungsbandes. Für V_{O3} zeigt sich hingegen ein klares *deep-donor*-Verhalten: der Übergang ist in der Mitte der Bandlücke. In der Realität ist die Fermi-Energie durch Dotierung oder Ändern des Sauerstoffpartialdruckes verschiebbar, d.h. z.B. für starke Donator-Dotierung wird das

Material mit vielen Elektronen versorgt, wodurch die Fermi-Energie im Allgemeinen ansteigt. Ohne diese extrinsischen Defekte wird die Fermi-Energie für Standardbedingungen eher in der Mitte der Bandlücke liegen. Hieraus folgt, dass unter diesen Bedingungen (laut GGA-Ergebnissen) sowohl V_{O1} als auch V_{O2} mit Sicherheit im Ladungszustand +2 vorliegen, lediglich beim Defekt V_{O3} besteht die Möglichkeit, dass er *keine* Elektronen für die Leitfähigkeit liefern könnte.

Zum Abschluss nun noch die tabellierten Energiewerte für die Sauerstoffleerstellen:

	V_{O1}			V_{O2}			V_{O3}		
	0	+1	+2	0	+1	+2	0	+1	+2
$E(80)$ [eV]	1.240	-0.236	-2.455	1.451	-0.126	-2.656	0.936	-0.138	-1.521
$E(120)$ [eV]	1.219	-0.339	-2.607	1.421	-0.215	-2.740	0.817	-0.162	-1.836
$E(160)$ [eV]	1.204	-0.368	-2.621	1.400	-0.240	-2.748	0.760	-0.175	-1.882
$E(240)$ [eV]	1.185	-0.374	-2.618	1.383	-0.245	-2.724	0.746	-0.180	-1.861
$E(360)$ [eV]	-	-	-	-	-	-	0.707	-0.179	-1.889
$E(MK)$ [eV]	1.153	-0.371	-2.318	1.340	-0.277	-2.362	0.627	-0.104	-1.580
$E(FK)$ [eV]	1.153	-0.358	-2.254	1.340	-0.198	-2.415	0.627	-0.097	-1.626

Tabelle 5.1: Ergebnisse: GGA-Bildungsenergien V_O

$E(120)$ steht z.B. für die Bildungsenergien für die 120-Atom-Zelle. $E(MK)$ steht für die mittels explizitem finite-size-scaling extrapolierten Energien mit Monopol-Korrektur (MK) und $E(FK)$ für die nach Freysoldt korrigierten Werte mit Extrapolation. Es sind sauerstoffarme Bedingungen gewählt und E_{Fermi} ist Null gesetzt.

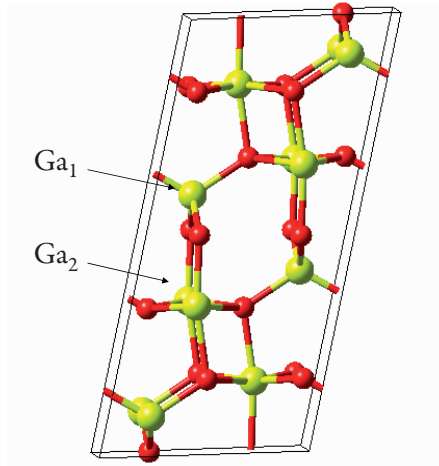
Galliumleerstellen V_{Ga} 

Abbildung 5.9: Die 2 Galliumpositionen in $\beta - \text{Ga}_2\text{O}_3$

Von den zwei Galliumpositionen ist eine tetraedrisch von Sauerstoffen koordiniert (Ga_1), die andere oktaedrisch (Ga_2). Bei Betrachten der Superzellen-Abhängigkeit (MK-Methode) der Bildungsenergien fällt insbesondere für V_{Ga1} auf, dass hier der Bereich mit L_{mittel}^{-1} -Skalierung schon bei mittleren Superzellengrößen beginnt. Es ist also sogar möglich, auf der rechten Seite der Plots eine grobe Extrapolation durchzuführen (gestrichelte Linien in Abb. 5.10). Diese Werte stimmen näherungsweise mit den besseren Extrapolationen der linken Seite überein. Dies ist ein weiteres Indiz für die Validität des Extrapolations-Verfahrens. Für V_{Ga2} fällt der Wert für die 80-Atom-Zelle aus der Reihe, weshalb er für die Bestimmung der Bildungsenergie vernachlässigt wurde. Wie bei der Sauerstoffleerstelle V_{O3} sind hier höhere Ordnungen der Korrekturen dominant. Die Energiedifferenz der größten gerechneten Zellen mit dem extrapolierten Energiewert beträgt bei der Ladung -3 mehr als 1 eV, was die Wichtigkeit der Bildladungskorrekturen unterstreicht. Im Vergleich zu den Sauerstoffleerstellen kann man erkennen, dass die Extrapolationsgeraden nicht so große Steigungen haben, selbst für den Ladungszustand -3. Qualitativ konnte mit der Bader-Analyse z.B. für den Ladungszustand 0 festgestellt werden, dass gerade bei dem Sauerstofftetraeder um V_{Ga1} Elektronendichte fehlt: die Baderladung nimmt dort von durchschnittlich $7.23 e^-$ bei den Sauerstoffen auf bis zu $6.80 e^-$ ab. Analog dazu fehlt bei V_{Ga2} in dem umgebenden Oktaeder Ladung: da hier jedoch der Ladungsverlust auf 6 Atome verteilt ist, sinkt die Elektronenanzahl nur auf $6.91 e^-$.

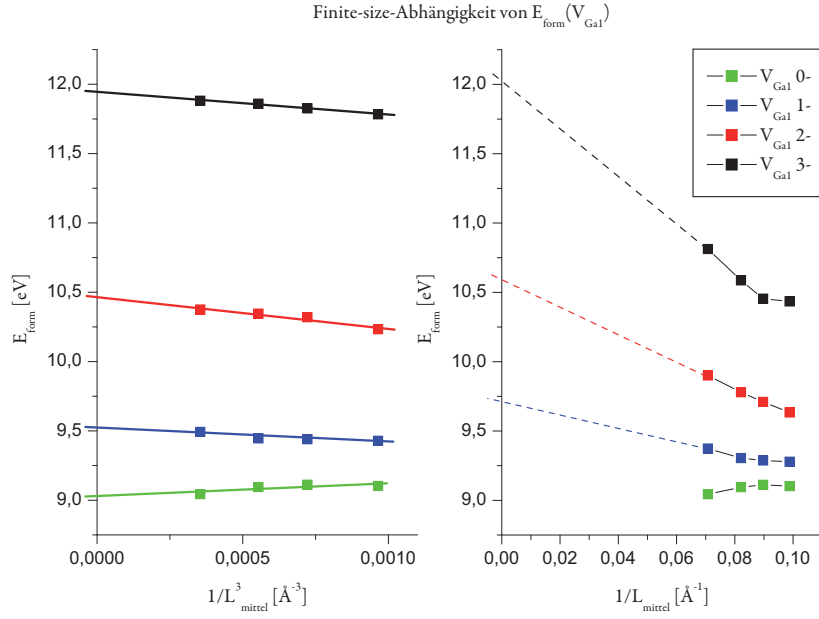


Abbildung 5.10: finite-size-Abhängigkeit der Bildungsenergie der Galliumleerstelle V_{Ga1}

Rechts: unkorrigierte Energien vs. L_{mittel}^{-1} . Die gestrichelten Linien zeigen eine Extrapolation. Links: der Monopolterm ist auf die Energien addiert und es ergibt sich eine L_{mittel}^{-3} -Abhängigkeit, mit der besser extrapoliert werden kann.

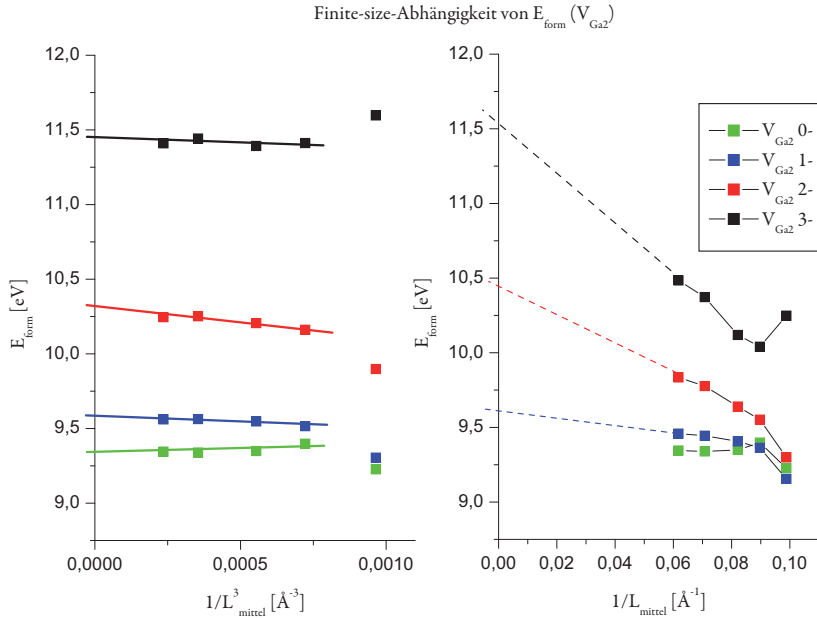


Abbildung 5.11: finite-size-Abhängigkeit der Bildungsenergie der Galliumleerstelle V_{Ga2}

Im Zuge der Freysoldt-Korrekturen stellt sich heraus, dass auch hier alle formalen Defektladungen den tatsächlichen Verhältnissen in der Superzelle entsprechen: d.h. die zusätzlich in die Superzelle eingeführten Ladungen sind am Defekt lokalisiert. Die Freysoldt-korrigierten Energien (Abb. 5.12) zeigen wiederum eine ähnliche L_{mittel}^{-3} -Abhängigkeit wie die MK-Energien, insbesondere bei dem Defekt $V_{\text{Ga}2}$. Daraus kann gefolgert werden, dass die Abweichung von der L_{mittel}^{-3} -Abhängigkeit für kleinere Zellen wieder auf elastische Effekte zurückzuführen ist. Die FK-extrapolierten Werte stimmen sehr gut mit den MK-Werten überein, die Abweichungen sind sogar kleiner als bei den Sauerstoffleerstellen: sie betragen maximal 0.04 eV. Dies zeigt überzeugend die Konsistenz beider Extrapolationsmethoden und gibt gleichzeitig einen Richtwert für den typischen - rein auf die Extrapolation bezogenen - Fehler.

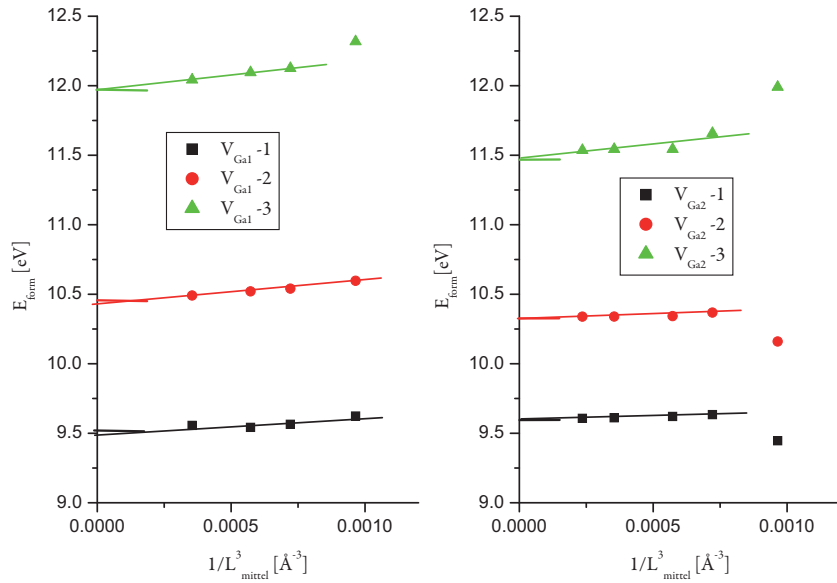


Abbildung 5.12: Energien nach Freysoldt-Korrektur: V_{Ga}

Die horizontalen Linien an der Energieachse zeigen die MK-extrapolierten Werte an.

Die Zustandsdichte (Abb. 5.13) zeigt am Beispiel des Defektes $V_{\text{Ga}1}$ für den Ladungszustand 0 unbesetzte Zustände im Valenzband. Die zusätzlichen Ladungen (für $V'_{\text{Ga}1}$, $V''_{\text{Ga}1}$ und $V'''_{\text{Ga}1}$) lokalisieren an den umgebenden Sauerstoffen.

Die Abweichung der Zustandsdichte vom perfekten bulk-System ist hier beim vollständig geladenen Defekt stärker ausgeprägt als bei den Sauerstoffleerstellen, da sich um die Gallium-Leerstelle *dangling bonds* [104] ausbilden, welche in diesem Fall durch Zustände knapp über dem Valenzband (lokalisierte O-p-Zustände) gekennzeichnet sind. Durch sukzessives Besetzen dieser Zustände (d.h. durch größer werdende Defektladung) spalten diese Zustände in einen weiteren Energiebereich auf, wodurch sich die Fermi-Energie - vor allem im Fall des dreifach geladenen Defekts - relativ stark anhebt ($E_{\text{Fermi}}(-3) = 3.231 \text{ eV}$).

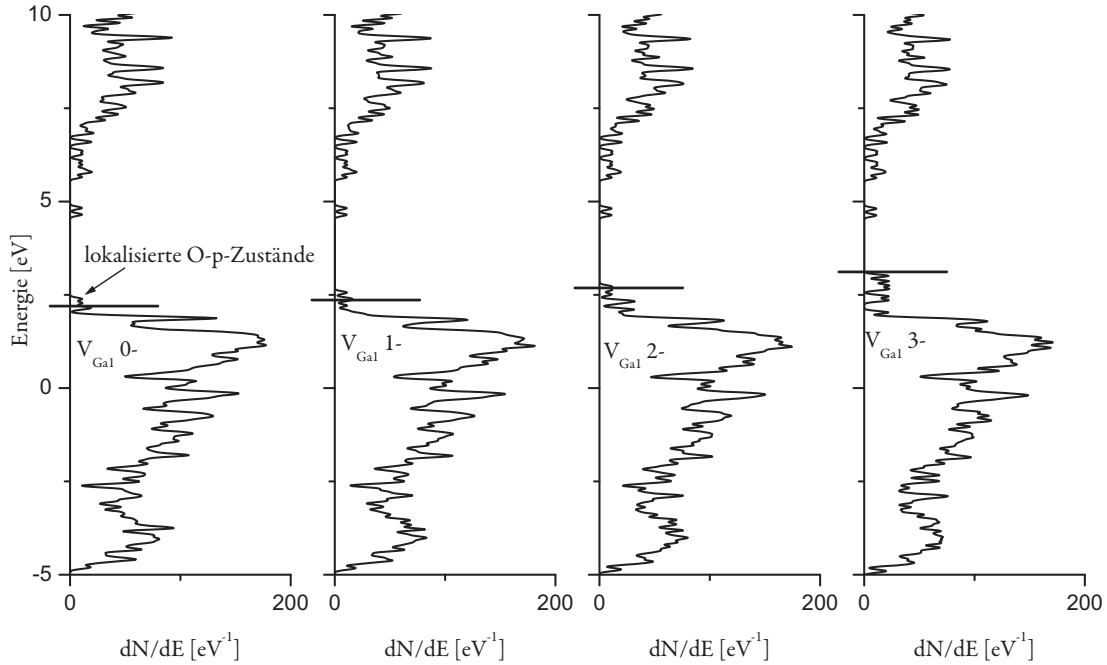


Abbildung 5.13: Zustandsdichten der unterschiedlichen Ladungszustände des Defektes V_{Ga1} .

Man sieht deutlich das Ansteigen der Fermi-Energie (dicke schwarze Linie) mit steigender Defektladung. Die Zustände an der Valenzbandoberkante haben hauptsächlich O-p-Charakter.

Im Vergleich hierzu bleibt die Fermi-Energie für den dreifach negativ geladenen Defekt V_{Ga2} um ca. 0.25 eV niedriger ($E_{\text{Fermi}}(-3) = 2.997 \text{ eV}$). Es treten außerdem magnetische Momente auf, welche an den die Leerstelle umgebenden

Sauerstoffen lokalisiert sind. Diese verschwinden jeweils nur bei der Ladung -3 vollständig, da dort die p-Schale der Sauerstoffe vollständig aufgefüllt ist.

Der Plot der Bildungsenergien gegen die Fermi-Energie zeigt, dass die Bildungsenergien der Galliumleerstellen - zumindest für sauerstoffarme Bedingungen - durchweg groß bleiben: auch bei starker Donator-Dotierung, d.h. hohen Fermi-Energien betragen sie über 5 eV. Es treten bei beiden Leerstellentypen - wie schon erwähnt - alle möglichen Ladungszustände von 0 bis 3- auf. Die Leerstelle V_{Ga2} ist für die Ladung 2- um ca. 0.1 eV, für die Ladung 3- um ca. 0.5 eV günstiger als V_{Ga1} (siehe Tabelle 5.2).

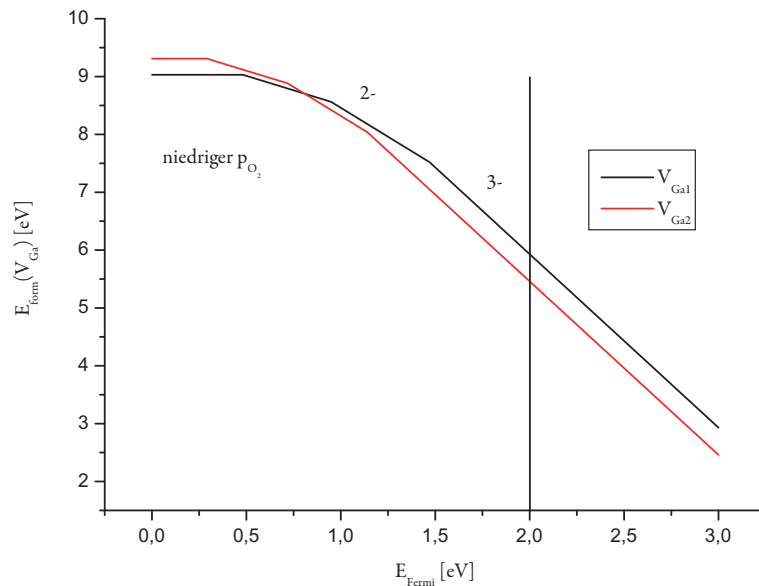


Abbildung 5.14: Galliumleerstellen: Bildungsenergie vs. Fermi-Energie

Es sind sauerstoffarme Bedingungen gewählt. Es sind alle Ladungszustände sichtbar (unterschiedliche Steigungen), für hohe E_{Fermi} sind die Leerstellen jedoch maximal geladen (Ladung -3). Die vertikale Linie bei $E_{\text{Fermi}} = 2$ eV zeigt die Position des Leitungsbandminimums an.

Es werden hier ebenfalls alle berechneten Energiewerte in folgender Tabelle aufgelistet:

	V_{Ga1}				V_{Ga2}			
	0	-1	-2	-3-	0	-1	-2	-3
$E(80)$ [eV]	9.103	9.281	9.638	10.441	9.227	9.157	9.303	10.254
$E(120)$ [eV]	9.112	9.289	9.714	10.460	9.398	9.365	9.556	10.046
$E(160)$ [eV]	9.095	9.304	9.779	10.585	9.349	9.406	9.639	10.117
$E(240)$ [eV]	9.044	9.372	9.900	10.809	9.339	9.443	9.774	10.369
$E(300)$ [eV]	-	-	-	-	9.345	9.470	9.858	10.520
$E(MK)$ [eV]	9.028	9.512	10.461	11.934	9.310	9.601	10.323	11.460
$E(FK)$ [eV]	9.028	9.497	10.426	11.965	9.310	9.593	10.321	11.466

Tabelle 5.2: Ergebnisse: GGA-Bildungsenergien V_{Ga} .

Es sind sauerstoffarme Bedingungen gewählt und E_{Fermi} ist Null gesetzt.
 $E(MK)$ sind die MK-extrapolierten Werte, $E(FK)$ die FK-extrapolierten Werte.

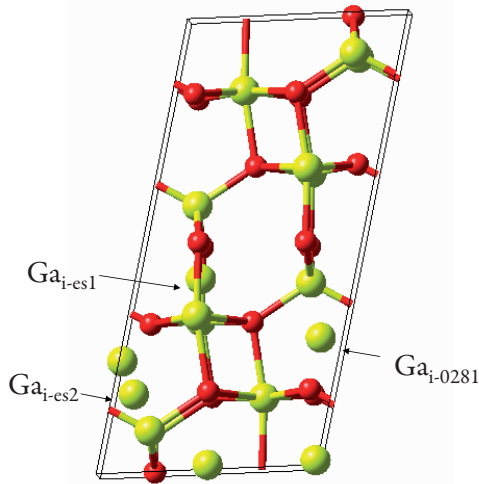
Gallium-Interstitials Ga_i 

Abbildung 5.15: Positionen der Gallium-Interstitials in $\beta - Ga_2O_3$

Aufgrund der niedrigen Symmetrie des Systems, sind die Interstitial-Positionen zunächst nicht eindeutig definiert: es existiert eine Vielzahl an Möglichkeiten, ein zusätzliches Gallium-Atom in die Struktur einzufügen. Deshalb wurden die Energien von 6 verschiedenen Interstitial-Positionen für die 160-Atom-Zelle berechnet, wobei einerseits Vorarbeiten aus der Literatur berücksichtigt wurden ^[31] (Ga_{i-0281} ist eine der vier aus der Literatur entnommenen Positionen: (0.281, 0.0, 0.099) in der Basis der Gittervektoren). Andererseits

wurden mit dem Programm MedeA ^[105] die zwei größten Lücken in der Struktur gesucht und dort Gallium-Atome platziert: die auf diese Art gefundenen Interstitials werden im Folgenden Ga_{i-es1} (0.07, 0.0, 0.2964) und Ga_{i-es2} (0.6826, 0.0, 0.9170) genannt. Anschließend wurde eine Auswahl der drei energetisch günstigsten Konfigurationen getroffen, für welche dann auch weitere Zellgrößen berücksichtigt wurden. Denn zeigt sich für einen bestimmten Defekt, dass er für die 160-Atom-Zelle im Vergleich zu anderen viel höhere Energien aufweist, so kann erwartet werden, dass dieser Trend auch für größere Zellen beibehalten wird. Der Rechenaufwand für eine volle Extrapolation auf unendliche Verdünnung (d.h. mindestens 4 verschiedene Superzellengrößen) ist nämlich groß. Letztlich ist man hier nur an dem energetisch günstigsten Interstitial-Defekt interessiert, da dieser auch die größten Konzentrationen aufweisen wird. In der seitlichen Abbildung 5.15 sind die Positionen der Gallium-Interstitials vor der Relaxation, d.h. die Startpositionen dargestellt. Beschriftet ist nur die

Auswahl der günstigsten Konfigurationen. Es zeigt sich jedoch, dass bei der Relaxation erhebliche Verschiebungen und Verzerrungen auftreten können, so dass die letztendlichen Endkonfigurationen sich teilweise sehr stark von den gezeigten Anfangspositionen unterscheiden. So wird z.B. bei Ga_{i-es2} für den Ladungszustand +3 ein benachbartes Galliumatom ebenfalls aus seiner eigentlichen Kristall-Position herausgestoßen, sodass eine Art Defekt-Komplex entsteht (siehe Abb. 5.16 rechts). Die Analyse der Defektladungen zeigt außerdem, dass nur zwei Ladungszustände mittels GGA stabilisiert werden können: +1 und +3. Dies sieht man z.B. an den Zustandsdichten und der partiellen Ladungsdichte der besetzten Zustände von $Ga_{i-es2}^\times$ (siehe wieder Abb. 5.16).

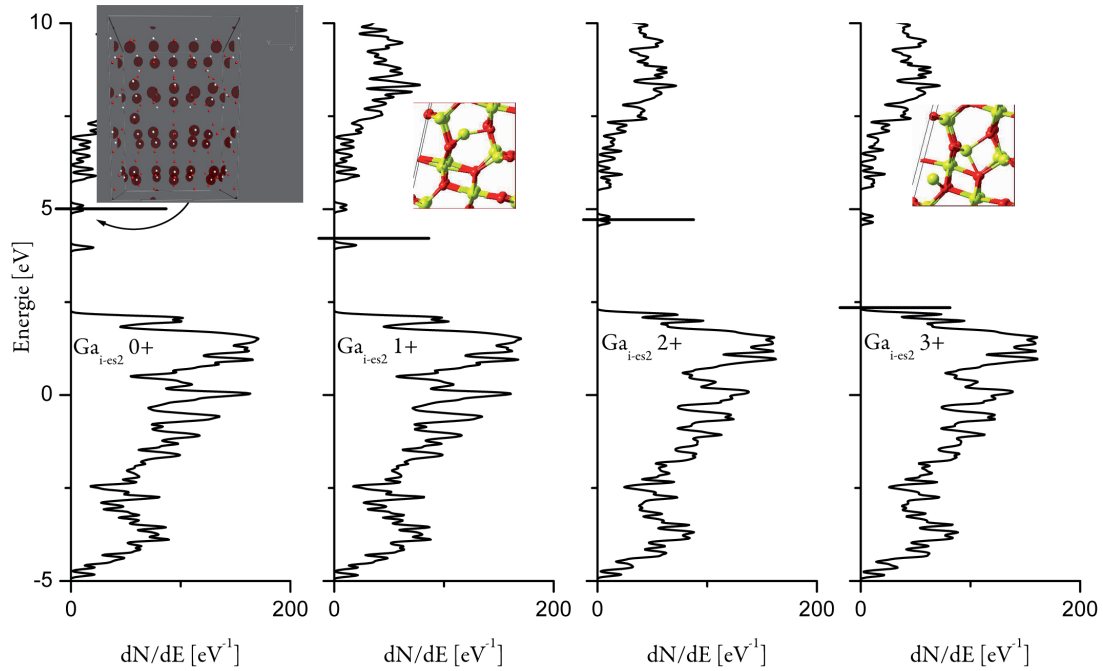


Abbildung 5.16: Zustandsdichten des Defektes Ga_{i-es2}

Die Position der Fermi-Energie ist jeweils bei den verschiedenen Ladungszuständen mit dicken schwarzen Strichen markiert. Für den “neutralen” Defekt wurde die partielle Ladungsdichte der obersten besetzten Zustände berechnet und mittels eines Plots der Oberflächen gleicher Ladung dargestellt: die Zustände sind vollständig delokalisiert. Für die Ladung 3+ ist der sich bildende Defekt-Komplex abgebildet, welcher mit der Struktur des Ladungszustandes 1+ verglichen werden kann.

Die Ladungsdichte eines Elektrons ist im Fall des “neutralen” Defektes vollständig verschmiert, wie man an dem eingefügten Plot der Oberfläche gleicher Ladungsdichte erkennt: jedes Gallium-Atom in der Superzelle trägt zu dieser Ladungsdichte bei. Hierdurch entspricht der Monopol-Beitrag dieses Defektes dem des einfach positiv geladenen $Ga_{i-es2}^{\bullet}$, was in dem finite-size-scaling auch berücksichtigt wurde. Dadurch ist die Superzelle zwar neutral, aber nicht der Defekt. Die obersten besetzten Zustände der Superzelle, in welcher formal der Defekt $Ga_{i-es2}^{\bullet\bullet}$ präpariert werden sollte, sind in gleicher Art verschmiert, wodurch die berechnete Zelle einem $Ga_{i-es2}^{\bullet\bullet\bullet}$ -Defekt mit einem delokalisierten Elektron entspricht. Der Defekt $Ga_{i-0281}^{\bullet\bullet}$ verhält sich vollkommen analog. Es sei noch erwähnt, dass bei keinem Defekt ein magnetisches Moment auftritt.

Das MK-finite-size-scaling weist für Ga_{i-0281} und Ga_{i-es2} das erwartete Verhalten auf (siehe Abb. 5.17 für Ga_{i-es2}).

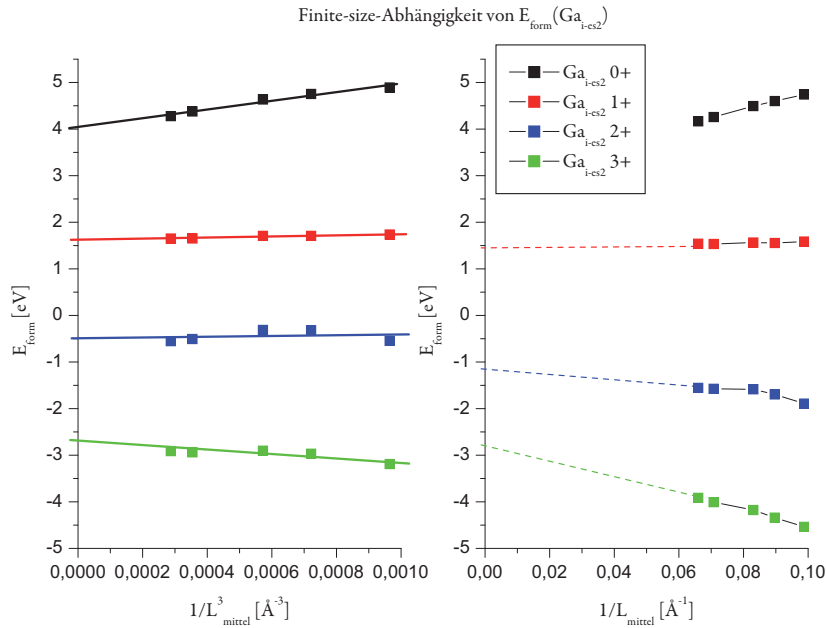


Abbildung 5.17: finite-size-Abhängigkeit der Bildungsenergie des Gallium-Interstitials Ga_{i-es2}

Rechts: unkorrigierte Energien vs. L_{mittel}^{-1} . Die gestrichelten Linien zeigen eine Extrapolation. Links: der Monopolterm ist auf die Energien addiert und es ergibt sich eine L_{mittel}^{-3} -Abhängigkeit, mit der besser extrapoliert werden kann.

Es sind hier der Vollständigkeit halber die Energie-Werte der nicht-stabilisierten Ladungszustände ebenfalls angegeben. Lediglich für den Defekt Ga_{i-es1} zeigen sich Unregelmäßigkeiten für die Ladungszustände 0 und 1+. Dies konnte darauf zurückgeführt werden, dass sich z.B. die Anzahl der lokalisierten Ladungen für den Defekt $Ga_{i-es1}^\bullet$ für unterschiedliche Superzellengrößen ändert: dies ist auch an sehr unterschiedlichen Endkonfigurationen der Relaxationen sichtbar. Dieses neue Phänomen unterstreicht die Wichtigkeit der Überprüfung der Defektladung und die genaue Inspizierung *jeder* einzelnen Defekt-Superzelle.

Die Extrapolation mit Freysoldt-Korrektur zeigt den erwarteten Verlauf (siehe Abb. 5.18: es wurde lediglich der Defekt Ga_{i-es2} genauer betrachtet). Lediglich der formal neutrale Defekt zeigt noch eine starke Abhängigkeit von der Superzellengröße: hier musste jedoch die Ladungskorrektur wie für den einfach positiv geladenen Ladungszustand durchgeführt werden - wie oben bereits erwähnt. Die extrapolierten Werte stimmen sehr gut mit den MK-Werten überein (Abweichungen maximal 0.02 eV).

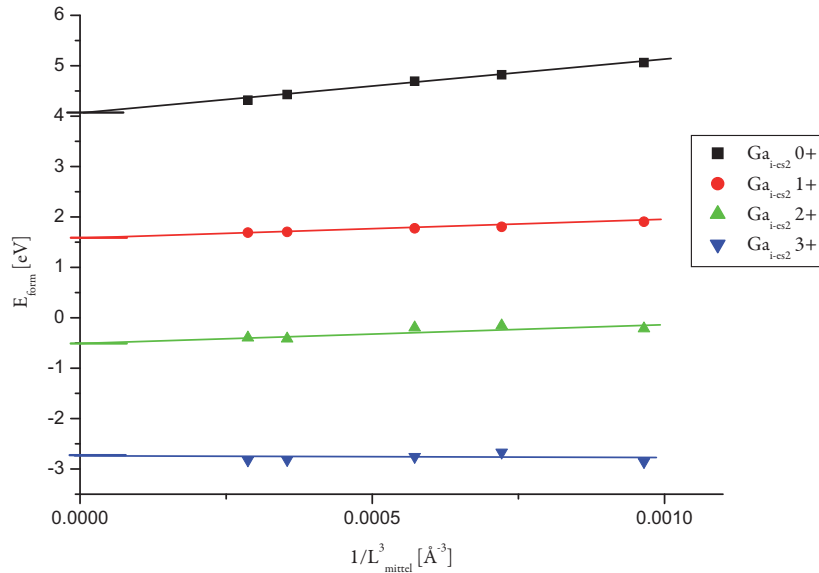


Abbildung 5.18: Energien nach Freysoldt-Korrektur: Ga_{i-es2}
Die horizontalen Linien an der Energieachse zeigen die MK-extrapolierten Werte an.

Im Plot der Bildungsenergien gegen die Fermi-Energie werden nur die stabilen Ladungszustände der Defekte Ga_{i-es2} und Ga_{i-0281} berücksichtigt (Abb. 5.19).

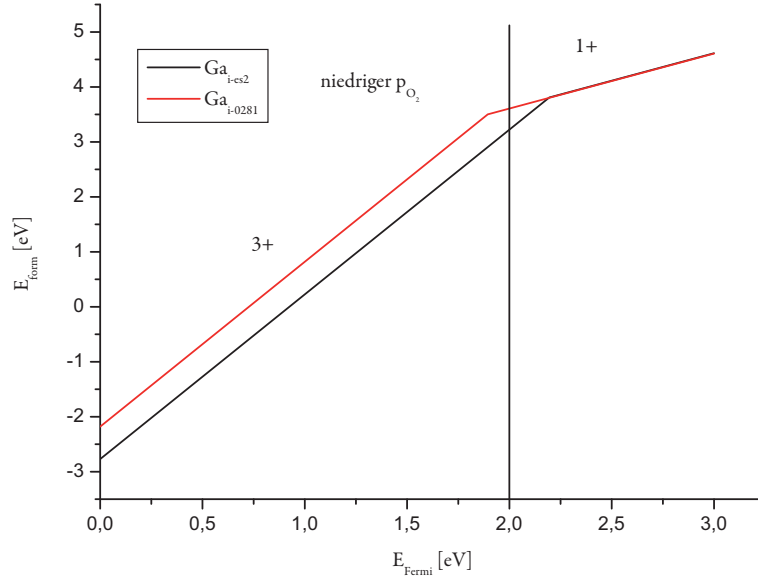


Abbildung 5.19: Gallium-Interstitials: Bildungsenergie vs. Fermi-Energie. Es sind sauerstoffarme Bedingungen gewählt. Der senkrechte Strich bei $E_{Fermi} = 2$ eV zeigt die Position des Leitungsbandminimums an.

Man erkennt, dass der Ladungszustand $+3$ für beide Defekte in großen Bereichen der Fermi-Energie vorherrscht. Ga_{i-es2}^{3+} ist um ca. 0,7 eV energetisch günstiger als Ga_{i-0281}^{3+} . Für kleine Fermi-Energien werden die Bildungsenergien (wie auch im Fall der Sauerstoffleerstellen) negativ: dies ist nicht so zu deuten, dass sich dort die Defekte spontan bilden. Eher ist dies ein Indiz dafür, dass diese Werte der Fermi-Energie unrealistisch sind. Würde man für diese E_{Fermi} die Defektkonzentrationen bestimmen, so würde man feststellen, dass die große Menge an positiver Ladung durch keine anderen intrinsischen Defekte kompensiert werden kann. Hieraus folgt, dass niedrige Fermi-Energien aufgrund der Ladungsneutralität ausgeschlossen sind. Das Übergangslevel von positiver zu negativer Bildungsenergie gibt also eine untere Grenze für erreichbare Fermi-Energien an [106]. Insgesamt lässt sich feststellen, dass die GGA-Bildungsenergien für die Gallium-Interstitials in der Mitte der Bandlücke zumindest vergleichbar mit de-

nen der Sauerstoffleerstellen sind.

Die tabellierten Werte der Energien für die Gallium-Interstitials sind in Tabelle 5.3 aufgeführt. Hierbei werden ebenfalls nur die stabilisierten Ladungszustände +1 und +3 der Defekte Ga_{i-es2} und Ga_{i-0281} gezeigt.

	Ga_{i-es2}		Ga_{i-0281}	
	+1	+3	+1	+3
$E(80)$ [eV]	1.586	-4.539	-	-
$E(120)$ [eV]	1.554	-4.340	1.555	-3.454
$E(160)$ [eV]	1.565	-4.177	1.567	-3.378
$E(240)$ [eV]	1.533	-4.008	1.536	-3.201
$E(300)$ [eV]	1.539	-3.915	-	-
$E(MK)$ [eV]	1.614	-2.776	1.607	-2.180
$E(FK)$ [eV]	1.593	-2.799	(1.706)	(-2.131)

Tabelle 5.3: Ergebnisse: GGA-Bildungsenergien Ga_i .

Es sind sauerstoffarme Bedingungen gewählt und E_{Fermi} ist Null gesetzt. Für die Werte in Klammern wurde keine FK-Extrapolation durchgeführt, sondern lediglich die größte Zelle korrigiert.

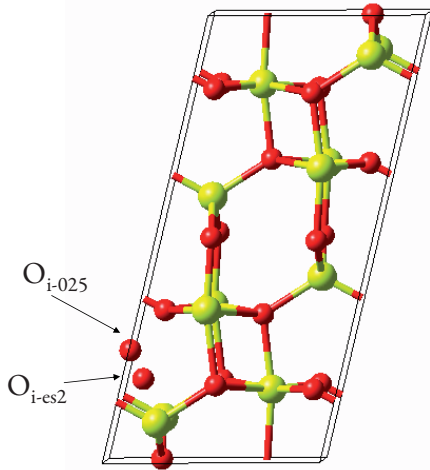
Sauerstoff-Interstitials O_i 

Abbildung 5.20: Positionen der Sauerstoff-Interstitials in $\beta - Ga_2O_3$

Für die Sauerstoff-Interstitials wurden ebenfalls 6 verschiedene Positionen untersucht. Hieraus wurden die zwei energetisch Günstigsten ausgewählt: O_{i-es2} (0.6826, 0.0, 0.9170) und O_{i-025} (0.25, 0.25, 0.0), siehe seitliche Abbildung 5.20. Es wurde anschließend nur für den günstigsten Defekt (O_{i-es2}) ein vollständiges finite-size-scaling durchgeführt (Plots hier nicht explizit gezeigt), für den anderen Defekt wurde eine 160-Atom-Zelle mit Freysoldt-Korrektur berechnet. Für O_{i-es2} ergibt sich eine maximale Abweichung der ex-

trapolierten Energien zwischen MK und FK von 0.08 eV. Mittels Analyse der Zustandsdichte zeigt sich, dass beide Defekte in den Ladungszuständen 0, -1, -2 stabilisiert werden können.

Es bilden sich für den neutralen Defekt lokalisierte unbesetzte Defektzustände in der Bandlücke, welche nachdem sie von den zusätzlichen Elektronen besetzt werden (Ladung -1 und -2) an die Valenzbandoberkante absinken (siehe Abb. 5.22). Es bildet sich für den neutralen bzw. 1-fach negativ geladenen Defekt O_{i-es2} ein magnetisches Moment aus, welches zwei bzw. einem ungepaarten Elektron entspricht. Erst bei dem Ladungszustand -2 verschwindet das magnetische Moment. Zusätzlich lässt sich feststellen, dass die strukturelle Störung auch bei dem Ladungszustand -2 nicht so stark ausfällt wie bei den positiv geladenen Gallium-Interstitials: das zusätzliche Sauerstoffatom rückt lediglich aufgrund der Coulomb-Anziehung näher an benachbarte Galliumatome, welche leicht aus ihren bulk-Positionen ausscheren. Außerdem wird das gegenüberliegende Sauer-

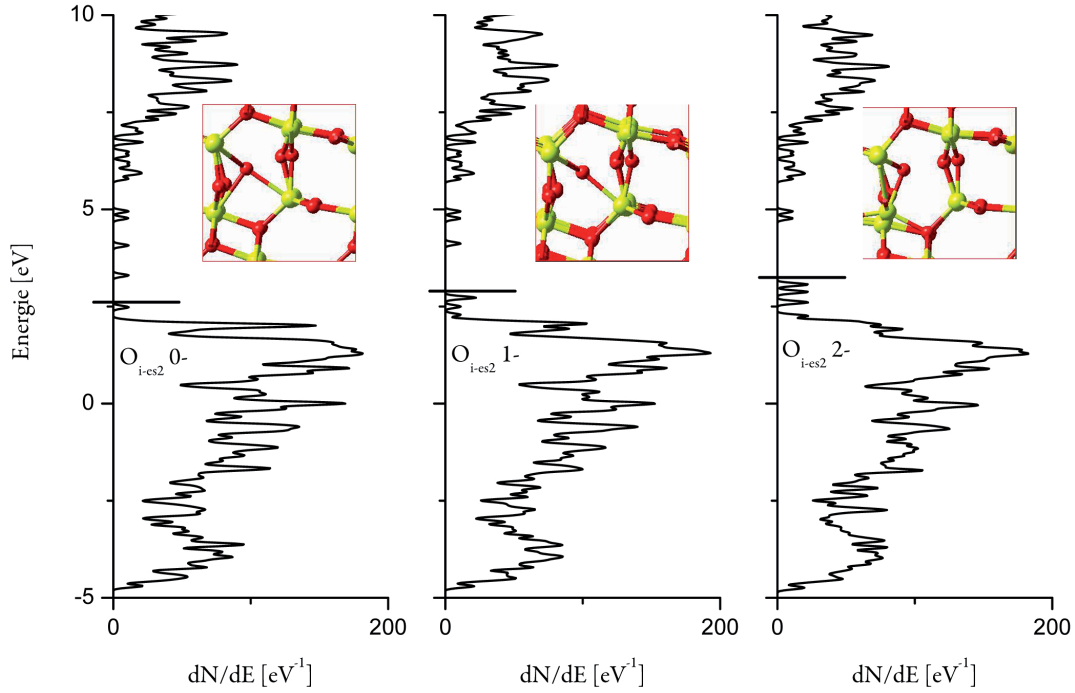


Abbildung 5.21: Zustandsdichten des Defektes O_{i-es2}

Man erkennt das Ansteigen der Fermi-Energie (dicker horizontaler Strich) mit größer werdender Defektladung. Außerdem sind die Interstitial-Positionen für die verschiedenen Ladungszustände gezeigt.

stoffatom abgestoßen (siehe Abb. 5.21). Der Plot der Bildungsenergie gegen die Fermi-Energie (siehe Abb. 5.22) zeigt, dass O_{i-025} über fast die gesamte Bandbreite von Fermi-Energien als neutraler Defekt vorliegt. O_{i-es2} hingegen wechselt seinen Ladungszustand auf -1 bei einer Fermi-Energie von ca. 1.0 eV und wird erst kurz unterhalb des Leitungsbandes energetisch günstiger als O_{i-025} . Dieses Resultat ist unabhängig von der Tatsache, dass nur O_{i-es2} vollständig korrigiert wurde, da die Energiedifferenzen relativ groß sind. Für die Auswahl von O_{i-es2} als günstigsten Defekt ist insbesondere das Verhalten für große Fermi-Energien ausschlaggebend, da die HSE06-Bandlücke um 2.7 eV größer ist und somit dort höhere Fermi-Energien die Regel sein werden. Wie auch bei den Gallium-Interstitials benötigen wir jedoch zumindest für den wahrscheinlichsten Defekt eine komplette finite-size-Korrektur nach der FK-Methode und MK-

Methode, um später die Schottky-, Frenkel- und Anti-Frenkel-Energie (siehe Abschnitt 5.1.4) und die vorherrschende Fehlordnung verlässlich bestimmen zu können.

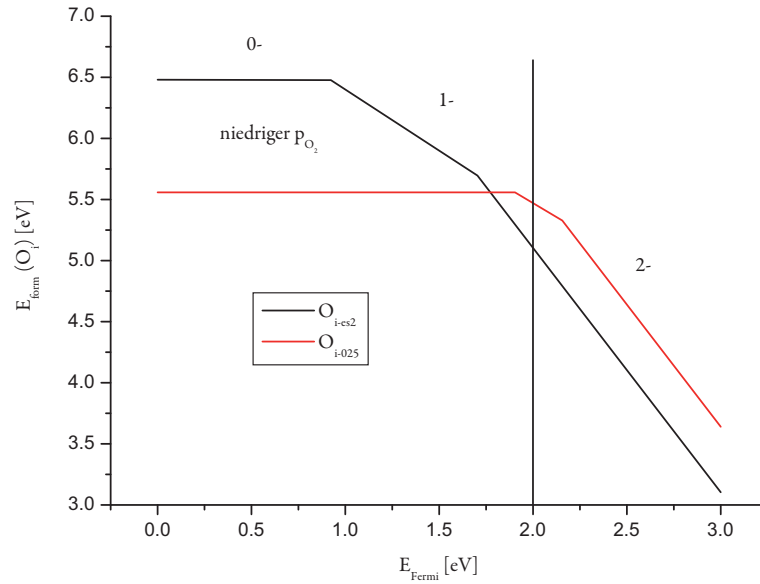


Abbildung 5.22: Sauerstoff-Interstitials: Bildungsenergie vs. Fermi-Energie
Es sind sauerstoffarme Bedingungen gewählt. Der Strich bei $E_{\text{Fermi}} = 2 \text{ eV}$ zeigt die Position des Leitungsbandminimums an. Es treten alle Ladungszustände 0, -1 und -2 auf.

Hier nun ebenfalls die tabellierten Bildungsenergien:

	O_{i-es2}			O_{i-025}		
	0	-1	-2	0	-1	-2
$E(80)$ [eV]	6.715	7.393	8.860	-	-	-
$E(120)$ [eV]	6.600	7.447	8.920	-	-	-
$E(160)$ [eV]	6.562	7.446	8.871	5.559	7.344	9.082
$E(240)$ [eV]	6.538	7.382	8.879	-	-	-
$E(MK)$ [eV]	6.477	7.411	9.182	-	-	-
$E(FK)$ [eV]	6.477	7.399	9.104	(5.559)	(7.484)	(9.642)

Tabelle 5.4: Ergebnisse: GGA-Bildungsenergien O_i .

Es sind sauerstoffarme Bedingungen gewählt und E_{Fermi} ist Null gesetzt. Für das Interstitial O_{i-025} wurde nur die 160-Atom-Zelle berechnet. $E(MK)$ sind die MK-extrapolierten Werte, $E(FK)$ die FK-extrapolierten Werte. Für die Werte in Klammern wurde nur die größte Zelle korrigiert.

Weitere Defekte

Es wurden zusätzlich der Leerstellenkomplex ($V_{\text{Ga}}V_{\text{O}}$) und Wasserstoff- bzw. Magnesium-Verunreinigungen berechnet. Für erstere stellte sich heraus, dass sie für die weiteren Untersuchungen nicht weiter relevant sind. Die Rechnungen zu den Verunreinigungen zeigen dagegen, dass sie potentiell sehr wichtig sein könnten, jedoch stellt sich das Problem, dass für die Bestimmung der Defektbildungsenergie wieder chemische Potentiale verwendet werden müssen (für H bzw. Mg). Diese wiederum sind zusätzliche Parameter, deren Werte von den Herstellungsbedingungen abhängen und die für die einzelnen Experimente nicht bekannt sind. Es wird deswegen in dem späteren Kapitel über die Defektkonzentrationen eine fixe Dotierkonzentration angenommen werden und die Ergebnisse werden somit nicht von den in diesem Teilkapitel vorgestellten Rechnungen abhängen. Es wurde bei den folgenden Defekten auf ein explizites finite-size-scaling verzichtet, es wurden lediglich mit der Freysoldt-Methode die Bildladungswechselwirkungen eliminiert.

Zunächst wenden wir uns dem Leerstellenkomplex zu, von dem ($V_{\text{Ga1}}V_{\text{O2}}$) bzw. ($V_{\text{Ga2}}V_{\text{O2}}$) berechnet wurde. Es sollte an diesen Defekten exemplarisch untersucht werden, in welcher Größenordnung sich die Bildungsenergien bewegen. Jedoch kann natürlich hier kein Anspruch auf Vollständigkeit erhoben werden. Es ist durchaus möglich, dass einer der nicht untersuchten Defekte, z.B. etwa ($V_{\text{Ga2}}V_{\text{O3}}$) energetisch weitaus günstiger ist. Es zeigte sich zunächst, dass für den Defekt ($V_{\text{Ga1}}V_{\text{O2}}$) nur die Ladungszustände 0 und -1 stabil sind. Es wird hier lediglich das Ergebnis für die Bildungsenergien gezeigt (siehe Abb. 5.23). Hierbei erkennt man, dass die Bildungsenergien durchweg groß bleiben, wobei für GGA der Komplex ($V_{\text{Ga1}}V_{\text{O2}}$) im Bereich unterhalb der Bandlücke energetisch bevorzugt ist. Erst bei Fermi-Energien jenseits der Bandlücke wird der dreifach negativ-geladene Defekt ($V_{\text{Ga2}}V_{\text{O2}}$)^{'''} günstiger.

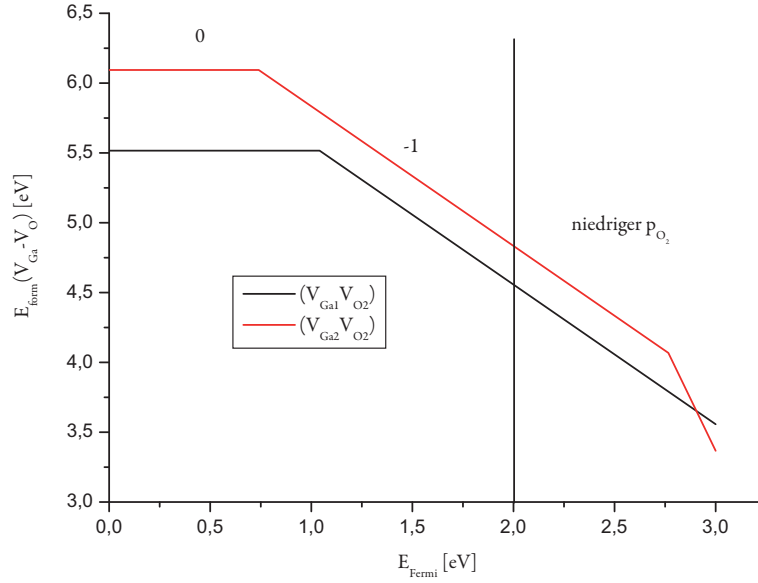


Abbildung 5.23: Leerstellenkomplex $(V_{Ga}V_O)$: Bildungsenergie vs. Fermi-Energie

Es treten nur bei dem Defekt $(V_{Ga2}V_{O2})$ alle Ladungszustände 0, -1 und -2 auf, wobei der Übergang zu letzterem jenseits der GGA-Bandlücke stattfindet. Die vertikale Linie bei $E_{Fermi} = 2$ eV zeigt die Position des Leitungsbandminimums an.

	$(V_{Ga1}V_{O2})$		$(V_{Ga2}V_{O2})$			
	0	-1	0	-1	-2	-3
$E(160)$ [eV]	5.516	6.297	6.094	6.514	9.003	10.796
$E(Frey)$ [eV]	5.516	6.556	6.093	6.834	9.833	12.367

Tabelle 5.5: Ergebnisse: GGA-Bildungsenergien $(V_{Ga}V_O)$.

Hier nur Rechnungen mit 160-Atom-Zelle. Es sind sauerstoffarme Bedingungen gewählt und E_{Fermi} ist Null gesetzt. $E(Frey)$ sind die Freysoldt-korrigierten Energien, wobei hier jedoch nicht für elastische Effekte korrigiert ist.

Es wurden außerdem Verunreinigungen untersucht, welche als Akzeptoren bzw. Donatoren dienen können. Da in der Literatur vermehrt von Wasserstoff-Verunreinigungen die Rede ist, wurde Interstitial-Wasserstoff untersucht. Das zusätzliche Wasserstoffatom wurde zu Beginn der Relaxation an die Position gesetzt,

welche im Fall der Gallium-Interstitials mit dem Index i-es2 bezeichnet wurde. Um die Bildungsenergie (Gleichung (3.39)) zu berechnen wurde das chemische Potential des Wasserstoffs als $\mu_H = 1/2\mu_{H_2(gas)} = 1/2 \cdot E_{VASP}(H_2)$ gesetzt (entspricht wasserstoffreichen Bedingungen). Es zeigt sich, dass lediglich die Ladungszustände +1 und -1 stabil sind. Im Fall des $H_{i-es2}^\bullet$ bildet sich eine $O-H$ -Gruppe mit Bindungsabstand $d_{O-H} = 0.98 \text{ \AA}$, das H'_{i-es2} bindet an zwei Galliumatome mit $d_{Ga-H} = 1.71 \text{ \AA}$. Die Zustandsdichten und H-Positionen sind in Abbildung 5.24 gezeigt.

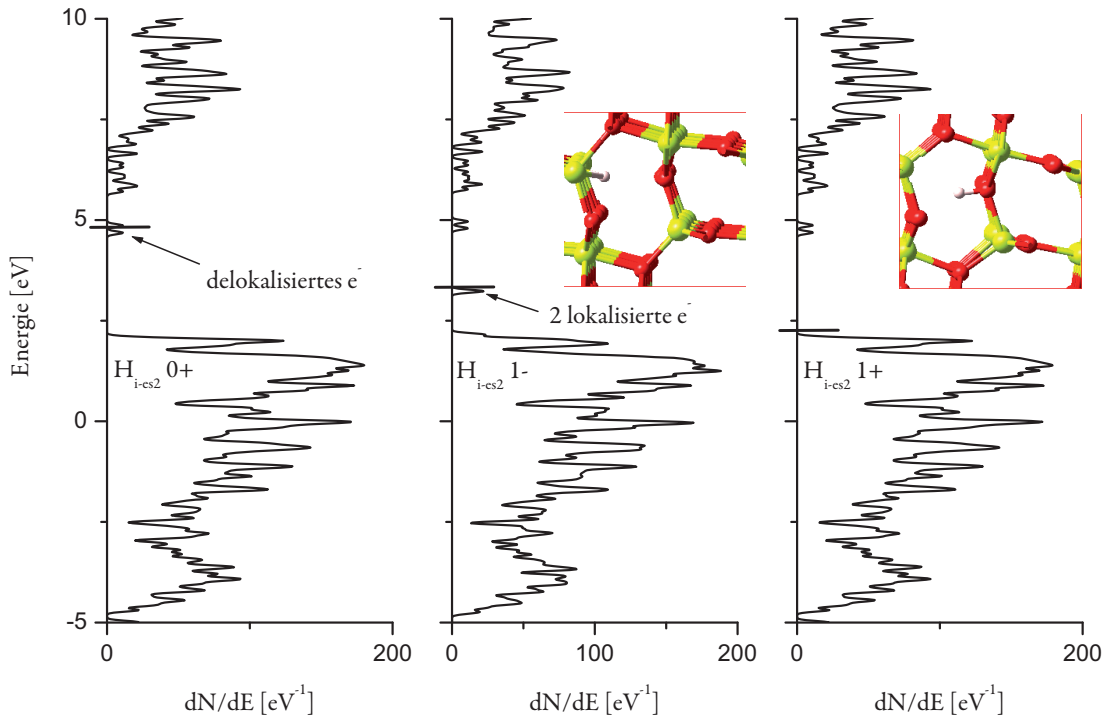


Abbildung 5.24: Zustandsdichten des Defektes H_{i-es2}

Für den “neutralen” Defekt sind die obersten besetzten Zustände delokalisiert: es befindet sich in der Superzelle also ein $H_{i-es2}^\bullet$ mit verschmiertem Elektron. Für den Ladungszustand -1 lokalisieren die Elektronen. Zusätzlich gezeigt sind die Positionen der Wasserstoffe im Gitter für die zwei stabilen Ladungszustände -1 und +1.

Das Magnesium wurde sowohl auf den oktaedrisch koordinierten (Ga2) als auch den tetraedrisch koordinierten (Ga1) Galliumplatz gesetzt. Hierbei wird die Po-

sition Ga2 energetisch klar bevorzugt, was aufgrund der kubischen Struktur von MgO leicht nachvollziehbar ist. Es lokalisiert maximal ein Elektron auf dem Mg-Atom (Zustandsdichte hier nicht gezeigt). Als Referenzzustand für die Berechnung des chemischen Potentials μ_{Mg} wurde MgO verwendet.

Um die Abhängigkeit der Bildungsenergie von dem Fermi-Level E_{Fermi} darstellen zu können, muss zuerst der Wasserstoff-Partialdruck festgelegt werden. Es muss hier jedoch klargestellt werden, dass in den Standard-Experimenten wie z.B. Leitfähigkeits-Messungen lediglich die Abhängigkeit vom Sauerstoff-Partialdruck untersucht wird. Unter diesen experimentellen Gegebenheiten ist - unter der Annahme dass sich keine Assoziate von intrinsischen Defekten wie z.B. Ga_i und den Wasserstoff-Verunreinigungen bilden - *keine* von dem Wasserstoff induzierte p_{O_2} -Abhängigkeit der Leitfähigkeit zu erwarten. Die Konzentration der Wasserstoffe ist unter obiger Annahme als konstant anzusehen und die hier dargestellte Abhängigkeit der Bildungsenergie der Wasserstoff-Interstitials soll lediglich zeigen, dass unter H-reichen Bedingungen Wasserstoff im Prinzip leicht in $\beta - Ga_2O_3$ einzubauen ist (was schon in [17] demonstriert wurde) und dass der vorherrschende Ladungszustand +1 sein wird. Ähnliches gilt für die Magnesium-Verunreinigung. Bei letzterer zeigt sich ein Übergangsniveau von 0 auf -1 bei $E_{Fermi} \approx 0.25$ eV, d.h. die Fermi-Energie wird hier nur das relative Verhältnis von neutralen und einfach negativ geladenen Mg-Verunreinigungen ändern, nicht jedoch die Mg-Gesamtkonzentration. Es kann aus dem Diagramm jedoch abgelesen werden, dass das Magnesium-Atom bevorzugt auf dem oktaedrischen Platz sitzen wird, was aufgrund der kubischen Struktur von MgO auch zu erwarten war.

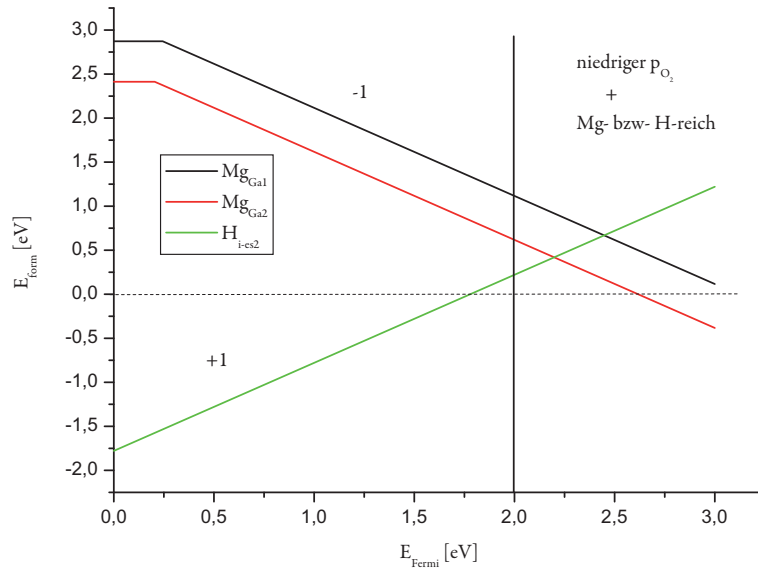


Abbildung 5.25: Mg und H: Bildungsenergie vs. Fermi-Energie. Es wurden wasserstoffreiche bzw. magnesiumreiche und sauerstoffarme Bedingungen gewählt. Die vertikale Linie bei $E_{\text{Fermi}} = 2$ eV zeigt wiederum die Position des Leitungsbandminimums an.

Zum Abschluss die Bildungsenergien der Verunreinigungen:

	Mg_{Ga1}		Mg_{Ga2}		$H_{\text{i-es2}}$	
	0	-1	0	-1	+1	-1
$E(160)$ [eV]	2.872	2.975	2.413	2.477	-1.933	4.182
$E(\text{Frey})$ [eV]	2.872	3.116	2.413	2.617	-1.779	4.309

Tabelle 5.6: Ergebnisse: GGA-Bildungsenergien Mg und H. Hier nur Rechnungen mit 160-Atom-Zelle. Es wurden wasserstoffreiche bzw. magnesiumreiche und sauerstoffarme Bedingungen gewählt. $E(\text{Frey})$ bezeichnet wiederum die Freysoldt-korrigierte Energie ohne explizites finite-size-scaling.

5.1.3 HSE06-Bildungsenergien

Für die aufwändigen HSE06-Rechnungen wurden 80-Atom-Zellen präpariert, wobei dasselbe PAW-Potential verwendet wurde wie in den GGA-Rechnungen: 13 Elektronen für die Galliumatome und 6 Elektronen für den Sauerstoff. Es wurde folgende Strategie verfolgt: für niedrigere k-Punkt-Dichte wurde die Relaxation durchgeführt ($1 \times 2 \times 1$ -k-Punkt-Netz: Abstand der k-Punkte im reziproken Raum: $0.5 \text{ \AA}^{-1}$). In einer abschließenden Rechnung wurde die Gesamtenergie der Zellen mit einem Monkhorst-Pack-k-Punkt-Netz von $2 \times 3 \times 2$ (Abstand $\approx 0.3 \text{ \AA}^{-1}$) berechnet, um genauere Energiewerte zu erhalten. Ein explizites finite-size-scaling ist, was die Rechenzeit, betrifft weit jenseits des Machbaren (schon die Zelle mit 120 Atomen ist mit dem PAW-Potential mit 13 Elektronen am Gallium nicht mehr berechenbar). Deshalb wurde lediglich mittels der Freysoldt-Methode die Bildladungskorrektur durchgeführt und anschließend das GGA-scaling für die elastischen Effekte angewandt. Es muss bei den Bildungsenergien davon ausgegangen werden, dass aufgrund der nur näherungsweisen Korrektur der elastischen Effekte noch relativ große Fehler von bis zu 0.1 eV an den Energiewerten anhaften können. Jedoch ist nun der bei den GGA-Rechnungen inhärente und kaum abschätzbare Bandlückenfehler minimiert, da der exakte Austausch ($a_{\text{exx}} = 0.30$) so gewählt wurde, dass die berechnete Bandlücke fast der experimentellen Bandlücke entspricht. Die mittels HSE06 bestimmten absoluten Werte sind also weit vertrauenswürdiger als die GGA-Energien.

Sauerstoffleerstellen V_O

Die Sauerstoffleerstellen konnten wie im GGA-Fall in allen gewünschten Ladungszuständen berechnet werden, d.h. alle zusätzlichen in die Zelle eingefügten Elektronen lokalisierten am Defekt. Es muss jedoch erwähnt werden, dass die Zelle zu klein war, um die Defektladung an dem Potentialverlauf der Freysoldt-Korrektur erkennen zu können: erst ab einer Zellengröße von 160 Atomen wäre dies zuverlässig gewesen. Deshalb wurde hier - wie auch für die folgenden Defekte - die Bestimmung der Defektladung allein aufgrund der Zustandsdichte und von partiellen Ladungsdichten durchgeführt. In Abb. 5.26 ist die Zustandsdichte und zusätzlich die Ladungsverteilung der besetzten Defektzustände für den Ladungszustand 0 des Defektes V_{O1} gezeigt.

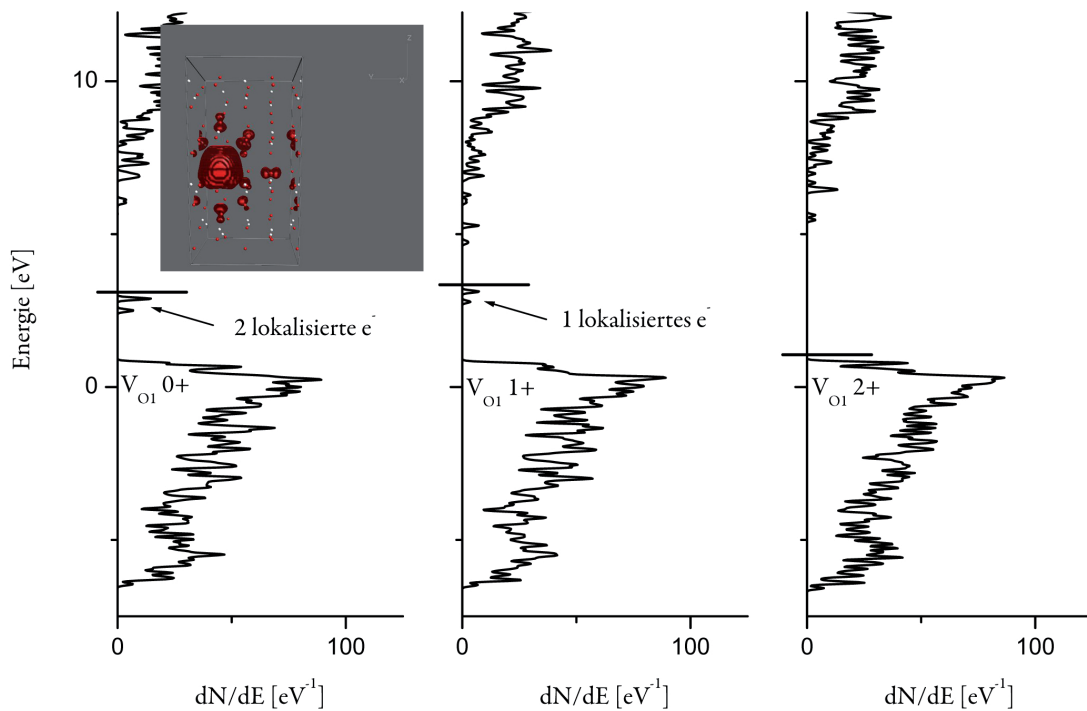


Abbildung 5.26: Zustandsdichten des Defektes V_{O1}
Zusätzlich gezeigt ist die Ladungsdichte der lokalisierten Zustände des neutralen Defektes.

Man erkennt deutlich, dass die Ladung lokalisiert ist. Besagte Zustände liegen

nun ca. 2 eV über dem Valenzband in der Bandlücke. Dass die Absolutwerte der Zustandsdichte um den Faktor 1/2 kleiner sind als bei den GGA-Plots liegt an der Tatsache, dass die betrachtete Zelle mit 80 Atomen nur halb so groß ist wie im GGA-Fall.

Es wird nun - wie auch für die folgenden Defekte - die Bildungsenergie sowohl für sauerstoffreiche als auch sauerstoffarme Bedingungen gezeigt (Abb. 5.27), da sich dies für die spätere Diskussion der Defektkonzentrationen als sehr wichtig erweisen wird.

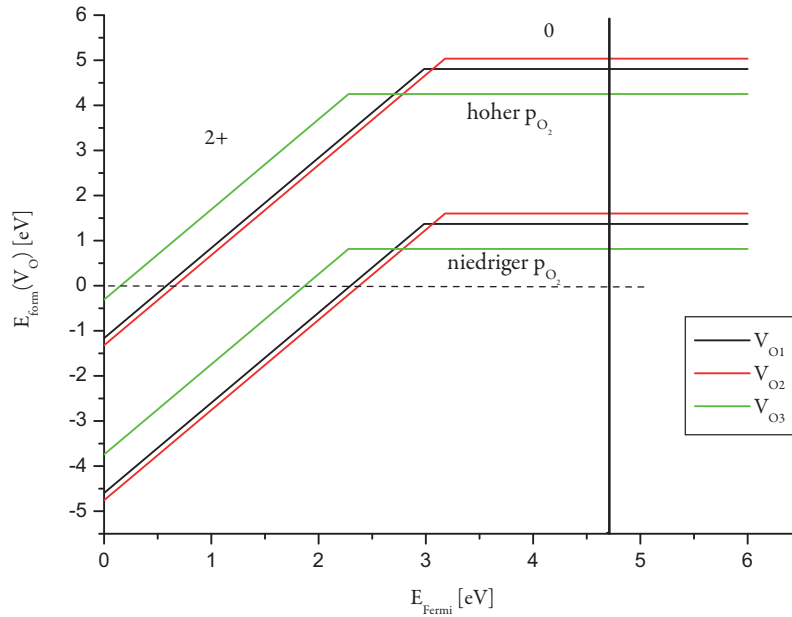


Abbildung 5.27: Sauerstoffleerstellen V_O : Bildungsenergien vs. Fermi-Energie (HSE06) für hohen und niedrigen p_{O_2}

Die vertikale Linie bei $E_{Fermi} = 4.7$ eV zeigt die Position des Leitungsbandminimums für die HSE06-Rechnungen. Die qualitative Kurvenform stimmt gut mit den GGA-Ergebnissen überein.

Im GGA-Fall - wo ein Schwerpunkt in der Analyse auf die finite-size-Korrekturen gelegt wurde - wurden nur sauerstoffarme Bedingungen gezeigt, da dort bereits die Kurvenverläufe zu sehen sind und die Übergangsniveaus der verschiedenen Ladungszustände: die Änderung des chemischen Potentials des Sauerstoffes macht sich nur als konstante Verschiebung der Energiekurven bemerkbar. Da jedoch die

Defektkonzentrationen mit den HSE06-Energien berechnet werden und für eine vollständige Interpretation des Verhaltens der Bildungsenergien die Bandlücke von entscheidender Bedeutung ist, wird hier auf die verschiedenen thermodynamischen Bedingungen eingegangen.

Die Bildungsenergien haben qualitativ denselben Verlauf wie im GGA-Fall, d.h. die Ordnung z.B. der Energien für die neutralen Defekte ist: $E_{O_3} < E_{O_1} < E_{O_2}$. Es fällt hierbei auf, dass diese nur um ca. 0.5 eV höher liegen als bei den GGA-Rechnungen (für niedrigen p_{O_2}), wohingegen die Energien des zweifach positiv geladenen Defektes um teilweise mehr als 2 eV niedriger sind. Dieser Trend wird in der Zusammenfassung weitergehend erläutert werden. Für sauerstoffreiche Bedingungen sind die Energien um 3.43 eV nach oben verschoben (siehe Abschnitt 2.3.2 zu den Stabilitätsgrenzen), d.h. Sauerstoffleerstellen sind dort nur für niedrige Fermi-Energien, d.h. starke Akzeptor-Dotierung energetisch günstig. Es sind bereits HSE06-Bildungsenergien für Sauerstoffleerstellen veröffentlicht [17]. Es ergibt sich qualitativ eine gute Übereinstimmung mit den hier vorgestellten Ergebnissen, was die Form der Kurven und die relative Ordnung der Leerstellen anbelangt. Die Absolutwerte unterscheiden sich jedoch. Dies liegt wohl zum einen an dem unterschiedlichen Anteil von exaktem Austausch (hier: 0.3, in der Literatur: 0.325) und an den unterschiedlichen Potentialen. Hier wird ein PAW-Potential mit 13 Elektronen (inklusive 10 d-Elektronen) für die Galliumatome verwendet, bei der erwähnten Studie wurden die d-Elektronen vernachlässigt, um größere Zellen rechnen zu können. In dieser Arbeit wurde jedoch darauf Wert gelegt, dieselben Potentiale wie für die GGA-Rechnungen zu verwenden, um eine konsistentere Übertragung der elastischen Effekte auf den HSE06-Fall vornehmen zu können.

	V_{O1}			V_{O2}			V_{O3}		
	0	+1	+2	0	+1	+2	0	+1	+2
$E(80)$ [eV]	1.461	-1.353	-4.897	1.711	-1.215	-5.087	1.126	-1.211	-3.433
$E(\text{Frey})$ [eV]	1.461	-1.283	-4.447	1.711	-1.155	-4.677	1.126	-1.091	-3.433
$E(\text{corr})$ [eV]	1.371	-1.410	-4.597	1.601	-1.245	-4.757	0.816	-1.141	-3.743

Tabelle 5.7: Ergebnisse: HSE06-Bildungsenergien V_O .

$E(80)$ steht für die Bildungsenergien der 80-Atom-Zelle, $E(\text{Frey})$ für die nach Freysoldt korrigierten Werte und $E(\text{corr})$ für die vollständig finite-size-korrigierten Energien (elastische Korrekturen). Alles für sauerstoffarme Bedingungen (niedriger p_{O_2}) und $E_{\text{Fermi}}=0$.

Galliumleerstellen V_{Ga}

Die Galliumleerstellen sind auch bei HSE06 in allen Ladungszuständen berechenbar. Hier ist deutlich der p-Charakter (Hantelform der Ladungsdichte) der besetzten Orbitale der der Leerstelle benachbarten Sauerstoffe zu sehen (siehe Abb. 5.28).

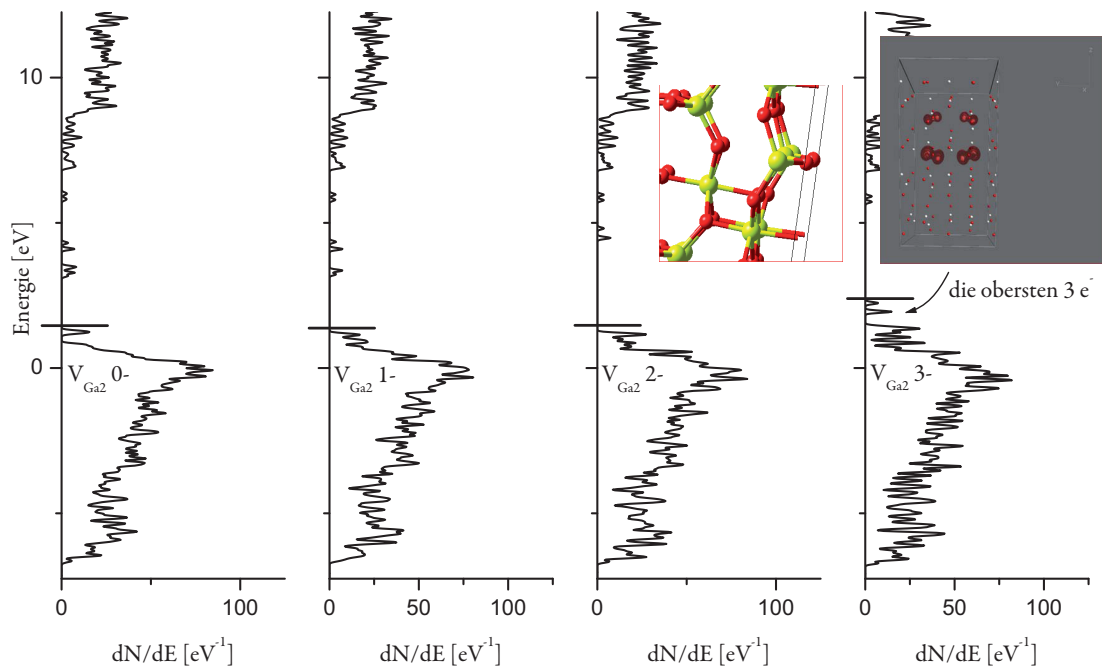


Abbildung 5.28: Zustandsdichten des Defektes V_{Ga2}

Zusätzlich gezeigt ist die Ladungsdichte der lokalisierten Zustände des Zustandes -3 (O-p-Zustände) und die Atompositionen für den Ladungszustand -2.

Im Vergleich zu den Zustandsdichte der GGA-Rechnungen fällt auf, dass sich die unbesetzten Zustände z.B. für den Ladungszustand 0 nun nicht mehr an der Oberkante des Valenzbandes befinden, sondern in die Bandlücke rutschen. Die magnetischen Momente verhalten sich analog zum GGA-Fall. Ebenfalls ist ein Ansteigen des Fermi-Niveaus mit größer werdender Defektladung sichtbar, wobei der Unterschied zwischen den Ladungen 0 und 3- hier 0.96 eV (für V_{Ga1} : 1.1 eV) beträgt (für GGA ebenfalls ≈ 1 eV für beide Galliumleerstellen). D.h. die

besetzten Zustände rutschen hier mit HSE06 nicht tiefer in die Bandlücke, was aber für alle anderen Defekte der Fall ist. Es zeigt sich bei den Bildungsenergien natürlich das gegensätzliche Verhalten wie bei den Sauerstoffleerstellen. Die Energien werden für sauerstoffreiche Bedingungen um 5.15 eV nach unten verschoben und die Galliumleerstellen erweisen sich als energetisch günstige Defekte für sehr hohe Fermi-Energien, was Donator-Dotierung entspricht. In diesem Fall werden die Bildungsenergien für $E_{\text{Fermi}} \approx 4$ eV negativ (Abb. 5.29).

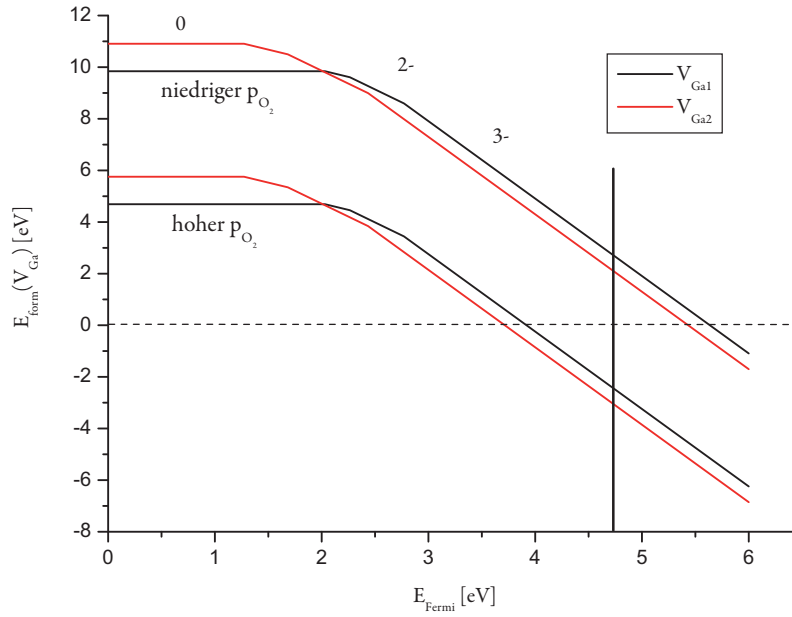


Abbildung 5.29: Galliumleerstellen V_{Ga} : Bildungsenergien vs. Fermi-Energie (HSE06) für hohen und niedrigen p_{O_2}

Die vertikale Linie bei $E_{\text{Fermi}} = 4.7$ eV zeigt die Position des Leitungsbandminimums für die HSE06-Rechnungen. Wie im GGA-Fall treten auch alle Ladungszustände auf: 0, -1, -2 und -3.

Es ergibt sich wiederum eine qualitative Übereinstimmung mit den GGA-Resultaten, was die relative Ordnung der Energien betrifft: $E_{\text{form}}(V_{\text{Ga1}}^{\times}) < E_{\text{form}}(V_{\text{Ga2}}^{\times})$ und $E_{\text{form}}(V_{\text{Ga1}}^{\prime\prime\prime}) > E_{\text{form}}(V_{\text{Ga2}}^{\prime\prime\prime})$ (ähnlich wie im GGA-Fall beträgt die Differenz ca. 0.6 eV). Varley et al. [107] haben auch Galliumleerstellen in Galliumoxid berechnet, jedoch zeigt sich hier - neben leichten Unterschieden in den Energien - auch eine andere Ordnung. Dies kann wiederum an den unterschiedlichen Re-

chenparametern liegen (siehe Sauerstoffleerstellen). Die gute Übereinstimmung der voll finite-size-korrigierten GGA-Energien mit den HSE06-Energien (bezogen auf die qualitative Kurvenform) in der vorliegenden Arbeit und die Tatsache, dass mehr Elektronen explizit berechnet wurden, deutet allerdings darauf hin, dass unsere Werte als verlässlicher einzustufen sind.

	V_{Ga1}				V_{Ga2}			
	0	-1	-2	-3	0	-1	-2	-3
$E(80)$ [eV]	9.941	11.642	13.256	15.077	10.797	11.670	12.713	14.798
$E(\text{Frey})$ [eV]	9.941	11.992	14.306	17.227	10.797	12.029	13.683	16.798
$E(\text{corr})$ [eV]	9.841	11.872	14.136	16.907	10.907	12.180	13.863	16.298

Tabelle 5.8: Ergebnisse: HSE06-Bildungsenergien V_{Ga} .

Es wurden sauerstoffarme Bedingungen gewählt und E_{Fermi} Null gesetzt. $E(\text{Frey})$ sind die Freysoldt-korrigierten Werte der 80-Atom-Zelle, in $E(\text{corr})$ sind zusätzlich die elastischen Effekte der GGA-Rechnungen berücksichtigt.

Gallium-Interstitials Ga_i

Bei den Gallium-Interstitials zeigt sich, dass im Vergleich zu den GGA-Rechnungen ein zusätzlicher Ladungszustand stabilisiert werden kann. Die Interstitials $Ga_i^{\bullet\bullet}$ (+2) weisen nun einen zusätzlichen besetzten lokalisierten Zustand in der Bandlücke auf. Dieser Zustand liegt im GGA-Fall über dem Leitungsband-Minimum, weshalb dort zuerst delokalisierte Zustände im Leitungsband besetzt werden. Es wurden lediglich die beiden Defekte Ga_{i-es2} und Ga_{i-0281} betrachtet, da nur diese in den GGA-Rechnungen sowohl niedrige Energien, als auch problemloses finite-size-scaling aufwiesen. In Abb. 5.30 ist die Zustandsdichte des Defektes Ga_{i-es2} für verschiedene Ladungszustände gezeigt.

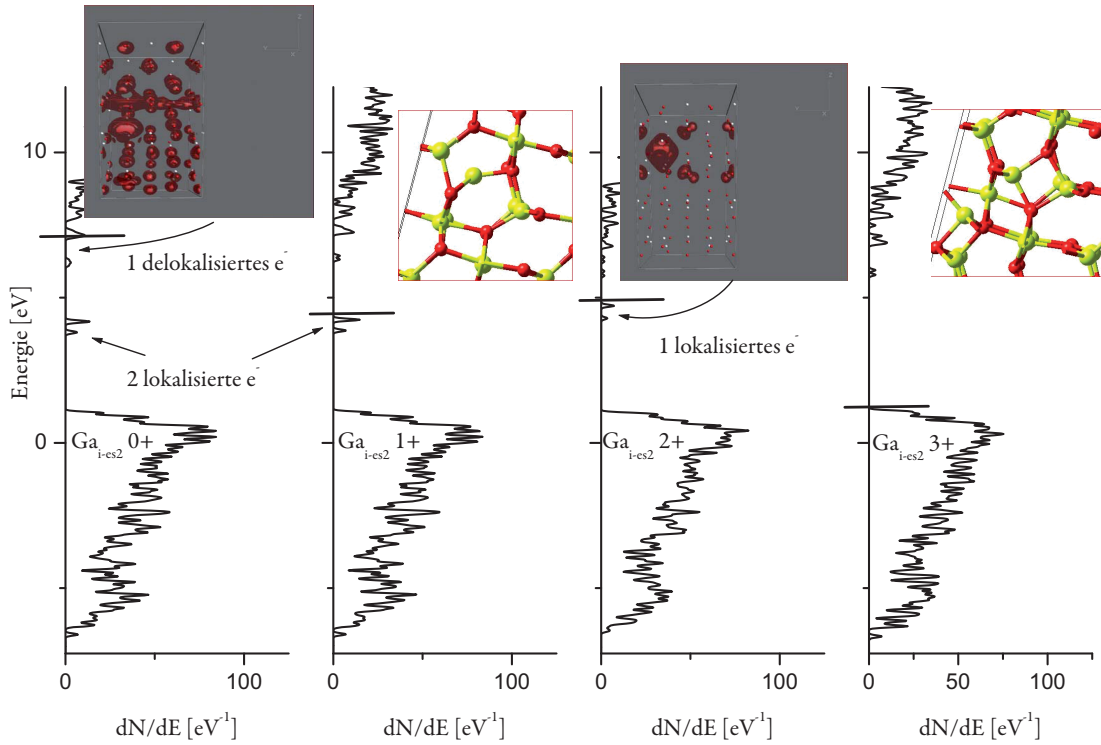


Abbildung 5.30: Zustandsdichten des Defektes Ga_{i-es2}

Zusätzlich gezeigt ist einerseits die Ladungsdichte des lokalisierten Zustandes für +2 und die delokalisierte Ladung des obersten besetzten Zustandes bei 0. Der Defektkomplex mit jeweils tetraedrischer Koordination der Galliumatome ist für den Ladungszustand +3 gezeigt.

Man erkennt an den Plots der Ladungsdichte, dass $Ga_{i-es2}^{\bullet\bullet}$ nun ebenfalls in der Bandlücke lokalisierte Zustände aufweist. Zusätzlich ist zu bemerken, dass trotz der immer noch auftretenden Delokalisierung eines der drei Elektronen des nicht-stabilisierten Ladungszustandes 0 (die Ladungsdichte des delokalisierten Elektrons ist gezeigt), diese Delokalisierung weniger stark ausgeprägt ist als im GGA-Fall: an dem Ort des Interstitials ist deutlich mehr Ladungsdichte zu erkennen, als an den übrigen Galliumatomen. In der GGA-Rechnung zeigte sich noch eine vollkommene Verschmierung der Ladung (siehe Abb. 5.16). Dies lässt darauf schließen, dass der Zustand dieses zusätzlichen Elektrons, durch ein leichtes Vergrößern der Bandlücke evtl. lokalisiert werden könnte. Insgesamt zeigt sich jedoch klar die Tendenz von HSE06 die Zustände stärker zu lokalisieren. Die relaxierten Konfigurationen sind ähnlich wie im GGA-Fall: ab dem Ladungszustand 2+ zeigt sich eine Art Defektkomplex: das Interstitial-Gallium stößt ein benachbartes oktaedrisch koordiniertes Galliumatom aus seiner bulk-Position, sodass schließlich beide Atome in einem stark verzerrten Sauerstoff-Tetraeder sitzen.

Bei den Bildungsenergien fällt einerseits auf, dass beide betrachteten Defekte sich kaum unterscheiden (Abb. 5.31). Lediglich Ga_{i-es2} hat einen kleinen Bereich der Fermi-Energie, in welchem der Zustand +2 günstig ist, wohingegen für Ga_{i-0281} dieser Zustand immer höhere Energie aufweist als +1 und +3. Es zeigt sich, dass die kleine Energiedifferenz der einfach positiv geladenen Defekte lediglich durch die Korrektur der elastischen Effekte zustande kommt (siehe Tabelle 5.9), welche nur für den leicht günstigeren Defekt Ga_{i-es2} durchgeführt wurde. Die Energien für hohen p_{O_2} und niedrigen p_{O_2} unterscheiden sich um 5.15 eV. Wie im Fall der Sauerstoffleerstellen verschieben sich die Energien für hohen p_{O_2} zu höheren Werten. Dies kann leicht nachvollzogen werden, da das chemische Potential des Sauerstoffs hohe Werte aufweist, woraus aus der Stabilitätsbedingung $2\mu_{Ga}^{Ga_2O_3} + 3\mu_O^{Ga_2O_3} = \mu_{Ga_2O_3}$ folgt, dass das chemische Potential des Gallium niedriger wird.

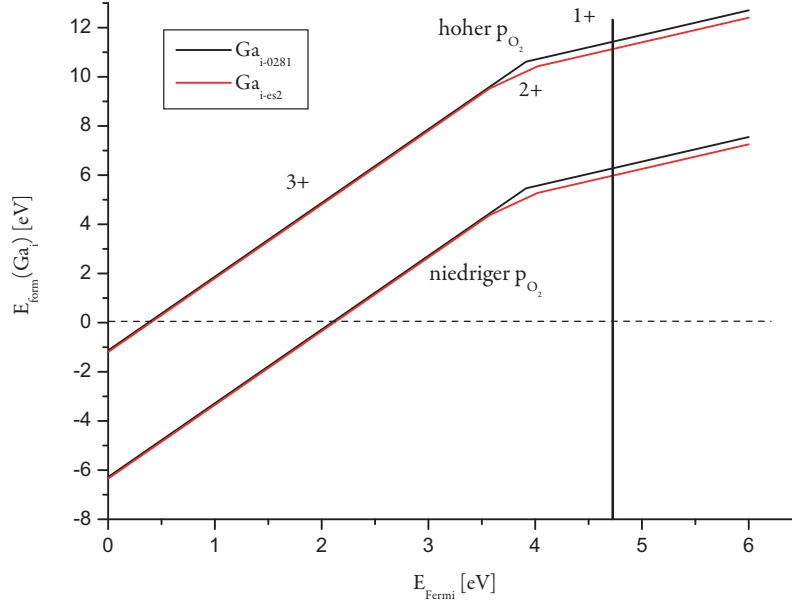


Abbildung 5.31: Gallium-Interstitials Ga_i : Bildungsenergien vs. Fermi-Energie (HSE06) für hohen und niedrigen p_{O_2}

Die vertikale Linie zeigt wiederum die Position des Leitungsbandminimums an. Beide Defekte verhalten sich ähnlich, der Energieunterschied für hohe Fermi-Energien ist darauf zurückzuführen, dass nur bei einem der beiden (Ga_{i-es2}) die elastischen Korrekturen berücksichtigt wurden.

Es muss für die Bildungsenergie der Gallium-Interstitials jedoch nach Formel (3.39) das chemische Potential eines Galliumatoms abgezogen werden. Da letzteres nun kleiner ist, werden die Energien größer.

	Ga_{i-es2}			Ga_{i-0281}		
	+1	+2	+3	+1	+2	+3
$E(80)$ [eV]	1.193	-3.490	-8.256	1.190	-2.995	-8.255
$E(\text{Frey})$ [eV]	1.553	-2.500	-6.286	1.550	-1.985	-6.285
$E(\text{corr})$ [eV]	1.253	-2.770	-6.346	-	-	-

Tabelle 5.9: Ergebnisse: HSE06-Bildungsenergien Ga_i

Es wurden sauerstoffarme Bedingungen gewählt und E_{Fermi} Null gesetzt. Lediglich für Ga_{i-es2} wurden die vollen elastischen Korrekturen aus den GGA-Rechnungen verwendet ($E(\text{corr})$).

Sauerstoff-Interstitials O_i

Wie im GGA-Fall konnten alle Ladungszustände der Defekte O_{i-es2} und O_{i-025} problemlos berechnet werden.

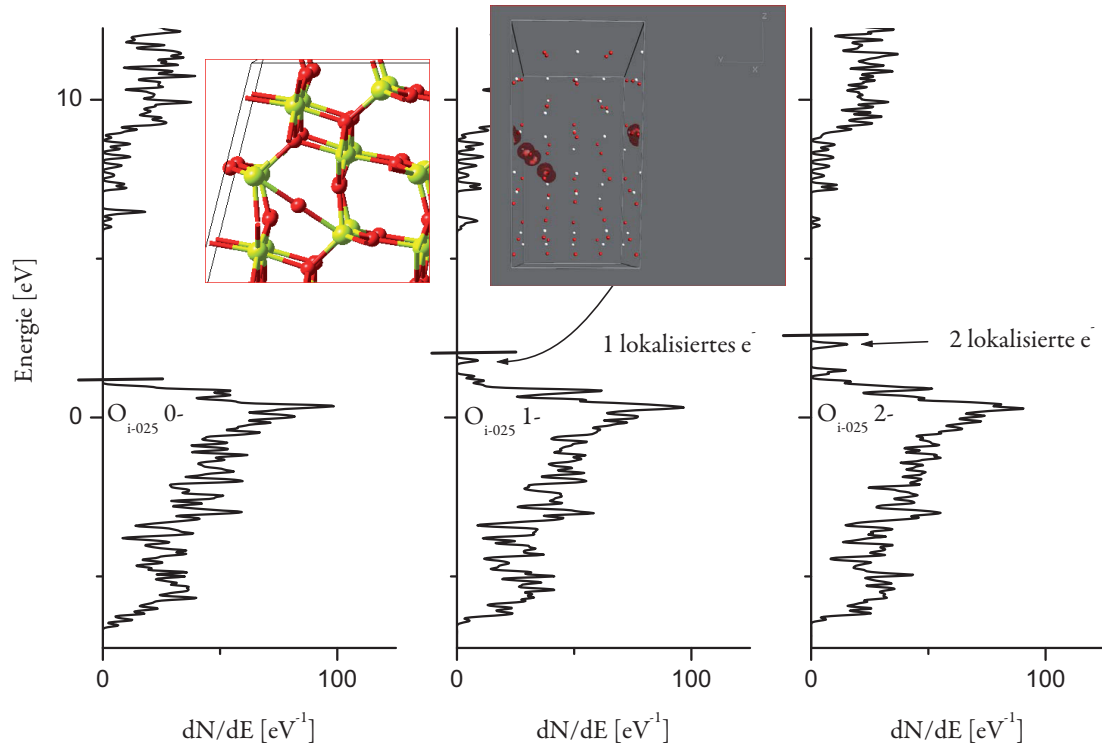


Abbildung 5.32: Zustandsdichten des Defektes O_{i-025}

Ebenfalls gezeigt ist die Ladungsdichte der lokalisierten Elektronen des Ladungszustandes -1, sowie die Position des Interstitials beim neutralen Defekt.

Wie an Abb. 5.32 zu sehen ist, lokalisieren die zusätzlichen Elektronen sowohl an benachbarten Sauerstoffatomen als auch dem Interstitial-Defekt selbst (die vollständige Hantel am linken Rand der Zelle entspricht den p-Zuständen des Interstitial-Sauerstoffs). Die Fermi-Energie erhöht sich von 1.20 eV (neutral) auf 2.53 eV (2-fach geladen), was einer Differenz von 1.33 eV entspricht, welche wiederum größer ist als die Differenz im GGA-Fall (1.04 eV). Die Defektzustände liegen also weiter in der Bandlücke, was ein genereller Trend für die HSE06-Rechnungen ist (außer für die Galliumleerstellen).

Bei den Bildungsenergien fällt im Vergleich zu den GGA-Rechnungen auf, dass wiederum die qualitative Kurvenform übereinstimmt (siehe Abb. 5.33), d.h. z.B. die Ordnung $E_{O_{i-es2}} > E_{O_{i-025}}$ für den neutralen Ladungszustand und $E_{O_{i-es2}} < E_{O_{i-025}}$ für den doppelt negativ geladenen Defekt. Die Übergänge der verschiedenen Ladungszustände finden jedoch bei höheren Energien statt. Für sauerstoffarme Bedingungen sind die Bildungsenergien durchgehend groß: sie betragen noch über 3 eV an der unteren Kante des Leitungsbandes. Wird der p_{O_2} maximal, so werden die Energien für hohe Fermi-Energien (sehr starke Donator-Dotierung) kleiner als 1 eV.

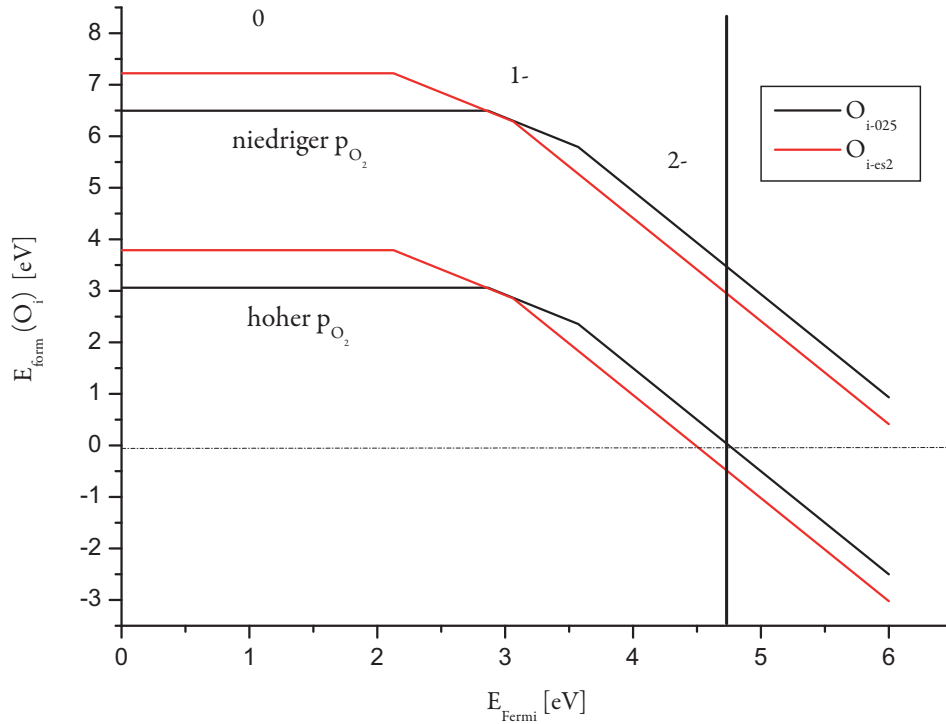


Abbildung 5.33: Sauerstoff-Interstitials O_i : Bildungsenergien vs. Fermi-Energie (HSE06) für hohen und niedrigen p_{O_2} .

Es treten alle möglichen Ladungszustände auf und der Defekt O_{i-es2} ist für hohe Fermi-Niveaus günstiger.

	O_{i-es2}			O_{i-025}		
	0	-1	-2	0	-1	-2
$E(80)$ [eV]	7.456	9.319	12.062	6.495	9.192	12.173
$E(\text{Frey})$ [eV]	7.456	9.399	12.512	6.495	9.362	12.933
$E(\text{corr})$ [eV]	7.223	9.350	12.412	-	-	-

Tabelle 5.10: Ergebnisse: HSE06-Bildungsenergien O_i .
 Es wurden sauerstoffarme Bedingungen gewählt und E_{Fermi} Null gesetzt. Es
 wurden hier ebenfalls nur für O_{i-es2} die vollen elastischen Korrekturen
 verwendet (zur Bestimmung von $E(\text{corr})$).

Weitere Defekte

Wie bei den GGA-Rechnungen wurden hier ebenfalls Rechnungen zu weiteren Defekten durchgeführt, die der Vollständigkeit halber noch kurz zusammengefasst werden sollen. Dabei werden keine Zustandsdichten gezeigt, sondern lediglich die Abhängigkeit der Bildungsenergien vom Sauerstoffpartialdruck.

Es wurde bei dem Leerstellenkomplex ($V_{Ga}V_O$) lediglich der Defekt ($V_{Ga2}V_{O2}$) ausführlich betrachtet, da sich dieser bei Voruntersuchungen im HSE06-Fall als wichtiger herausstellte: für alle Ladungszustände war er energetisch günstiger als ($V_{Ga2}V_{O1}$). Man sieht, dass nun ebenfalls der Übergang 1-/3- innerhalb der Bandlücke stattfindet - im Gegensatz zu den GGA-Energien. Für hohe Fermi-Energien ist der Defekt also dreifach negativ geladen.

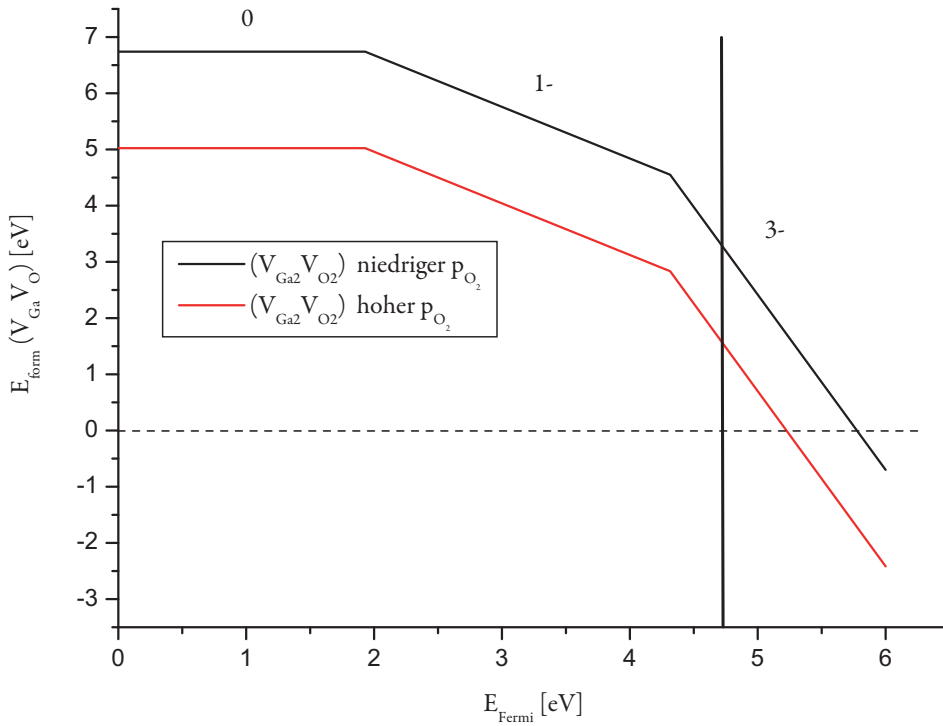


Abbildung 5.34: Leerstellenkomplex ($V_{Ga2}V_{O2}$): Bildungsenergie vs. Fermi-Energie (HSE06)

Man erkennt, dass sich hier sauerstoffarme und sauerstoffreiche Bedingungen nicht so stark unterscheiden, da sowohl eine Gallium- als auch eine Sauerstoffleerstelle involviert sind. Der Ladungszustand -2 kommt nicht vor.

Als Verunreinigungen wurden dieselben Elemente gewählt, wie im GGA-Fall: Wasserstoff H_i und Magnesium Mg . Beim Wasserstoff zeigt sich ebenfalls, dass der neutrale Defekt nicht stabilisiert werden kann, der Übergang von 1+ zu 1- ist nun jedoch innerhalb der Bandlücke bei ca. 4.5 eV anzutreffen (Abb. 5.35). Die Abstände des Wasserstoff zu dem nächsten Gallium-Atom (für H'_{i-es2}) bzw. zu dem nächsten Sauerstoff (für $H^\bullet_{i-es2}$) beträgt $d_{H-Ga} = 1.70 \text{ \AA}$ und $d_{H-O} = 0.97 \text{ \AA}$. Dies ist jeweils $0.01 \text{ \AA}$ kleiner als bei den GGA-Rechnungen. Für das Magnesium wurde ausschließlich der Mg_{Ga2} -Defekt betrachtet, da er sich bei den GGA-Rechnungen als günstig erwies. Es ergibt sich ein Übergang von Ladungszustand 0 zu 1- bei $E_{Fermi} = 0.75 \text{ eV}$ (bei GGA: 0.2 eV).

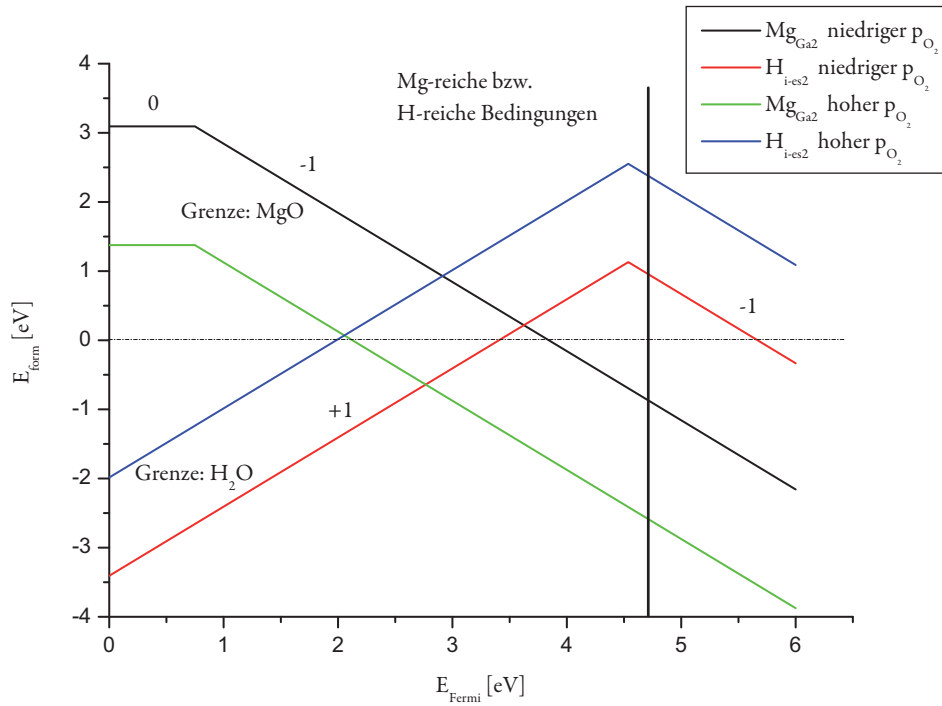


Abbildung 5.35: Verunreinigungen: H_{i-es2} und Mg_{Ga2} : Bildungsenergien vs. Fermi-Energie (HSE06)

Es wurden hierbei Mg-reiche bzw. H-reiche Bedingungen gewählt. Die möglichen chemischen Potentiale sind im Falle des Wasserstoff durch die Phase H_2O begrenzt, im Fall des Mg-Atoms durch MgO .

	$(V_{Ga2}V_{O2})$				H_{i-es2}		Mg_{Ga2}	
	0	-1	-2	-3	+1	-1	0	-1
$E(80)$ [eV]	6.736	8.205	11.932	15.119	-3.597	5.497	3.466	4.068
$E(\text{Frey})$ [eV]	6.736	8.675	13.182	17.299	-3.407	5.667	3.466	4.215

Tabelle 5.11: Ergebnisse: HSE06-Bildungsenergien von $(V_{Ga2}V_{O2})$, H_{i-es2} und Mg_{Ga2}

Es wurde niedriger p_{O_2} und Mg-reiche bzw. H-reiche Bedingungen gewählt.

E_{Fermi} wurde Null gesetzt und es wurden lediglich die Bildladungseffekte korrigiert.

5.1.4 Zusammenfassung und Vergleich GGA vs. HSE06

Es sollen noch einmal die Ergebnisse der vorherigen Abschnitte zusammengefasst werden. Hierfür sind die wichtigsten Defektarten mit deren Bildungsenergien in Abhängigkeit von der Fermi-Energie dargestellt - sowohl die GGA- als auch die HSE06-Resultate. Generell kann bei Betrachten der Abbildungen 5.36 und 5.37 festgestellt werden, dass der größte Unterschied zwischen den HSE06- und GGA-Bildungsenergien das Wechseln des Ladungszustandes bei höheren Fermi-Energien ist, was auf die Ausweitung der Bandlücke durch das HSE06-Funktional zurückzuführen ist. Die **thermodynamic transition levels** (TTLs) sind für beide Funktionale in Abb. 5.38 und 5.39 dargestellt. Im HSE06-Fall sind alle berechneten Übergänge innerhalb der Bandlücke positioniert (auch der Interstitial-Wasserstoff), wohingegen die GGA-Levels teilweise über dem CBM liegen. Diese Tendenz ist auch für andere Systeme wie z.B. ZnO gezeigt worden [21].

Es fällt außerdem auf, dass sich z.B. für die Sauerstoffleerstellen, bei denen Zustände in der Bandlücke besetzt sind (z.B. $V_{O1}^{\times}$), die Werte für die zwei Funktionale nicht sehr unterscheiden. Hingegen werden die Bildungsenergien für Defekte, welche nur Zustände im Valenzband besetzen, mit HSE06-Funktional um bis zu 2 eV günstiger ($V_{O1}^{\bullet\bullet}$). Dies liegt zum Teil an der Absenkung des absoluten Wertes des Valenzband-Maximums aufgrund der Selbstwechselwirkungskorrektur in dem HSE06-Funktional [108]. Diese fälschlich in GGA enthaltene Wechselwirkung erhöht also die GGA-Energiewerte: $E_{VBM}(V_{O1}^{\bullet\bullet})_{HSE06} = 1.041$ eV vs. $E_{VBM}(V_{O1}^{\bullet\bullet})_{GGA} = 2.284$ eV. Dadurch wird auch die Korrektur ($E_{VBM} + E_{Fermi}$) für die Elektronen in Formel (3.39) größer, was ebenfalls die Bildungsenergie erhöht. Im Gegenzug werden die in der Bandlücke liegenden besetzten Defektzustände mittels des HSE06-Funktional nach oben verschoben, da die Bandlücke vergrößert wird. Diese Korrektur tendiert z.B. für $V_{O1}^{\times}$ dazu, die Verschiebung des VBM auszugleichen. Dadurch gleichen sich die Energien für GGA und HSE06 wieder an.

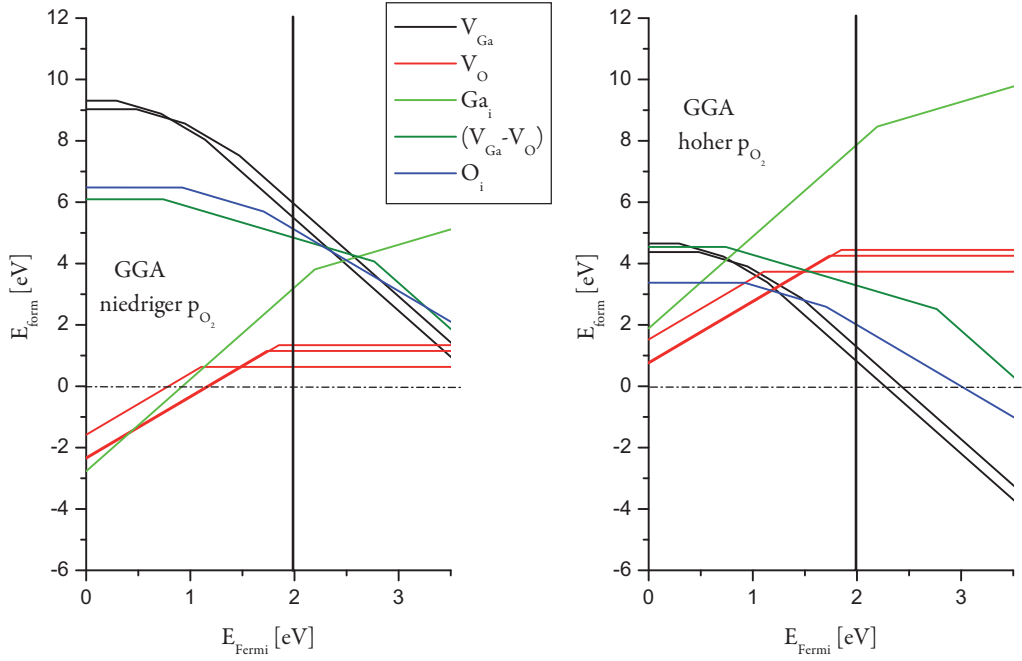


Abbildung 5.36: GGA-Defektbildungsenergien in Abhängigkeit der Fermi-Energie (für hohen und niedrigen p_{O_2}).

Das Leitungsbandminimum ist wiederum durch einen vertikalen Strich bei $E_{\text{Fermi}} = 2.0$ eV (GGA) und 4.7 eV (HSE06) dargestellt.

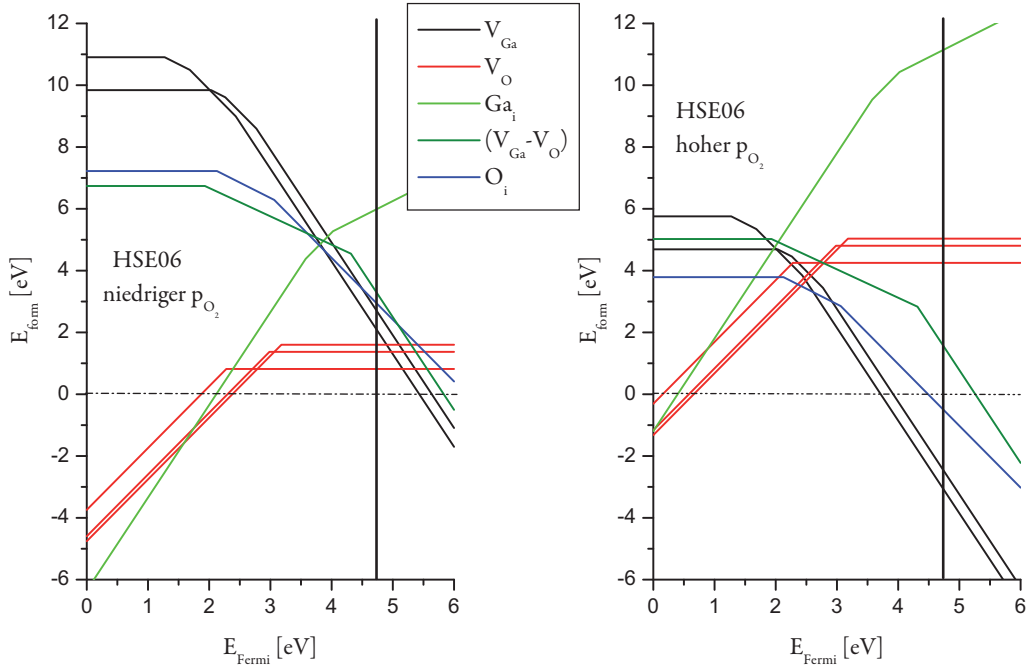


Abbildung 5.37: HSE06-Defektbildungsenergien in Abhängigkeit der Fermi-Energie (für hohen und niedrigen p_{O_2}).

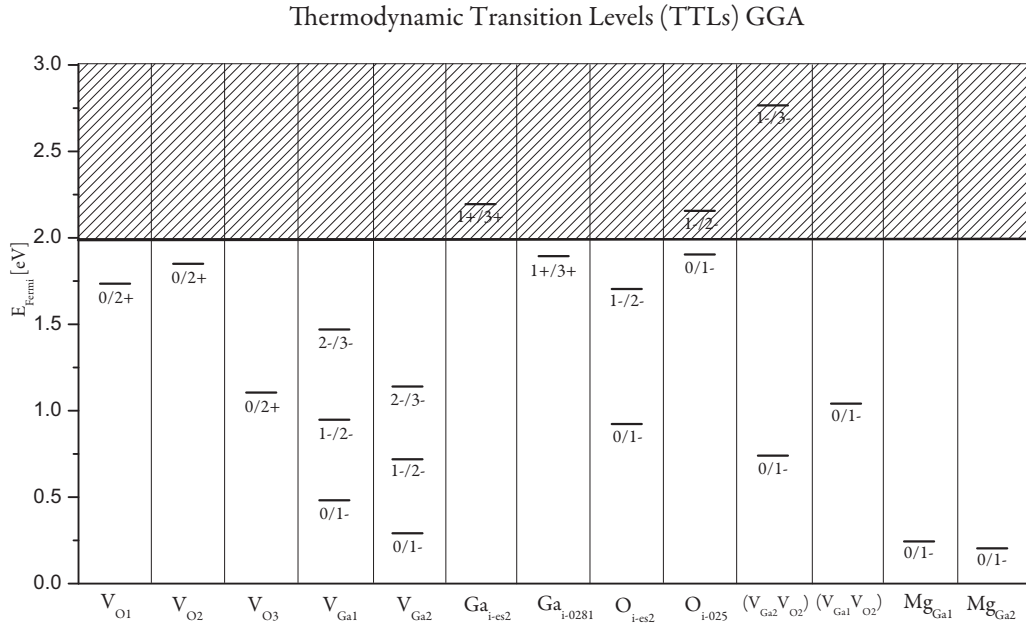


Abbildung 5.38: thermodynamic transition levels: GGA

Die Übergänge sind durch horizontale Striche mit den entsprechenden Ladungen darunter dargestellt. Im GGA-Fall liegen einige Übergänge jenseits der Bandlücke (schraffierter Bereich), für HSE06 sind alle in der Bandlücke.

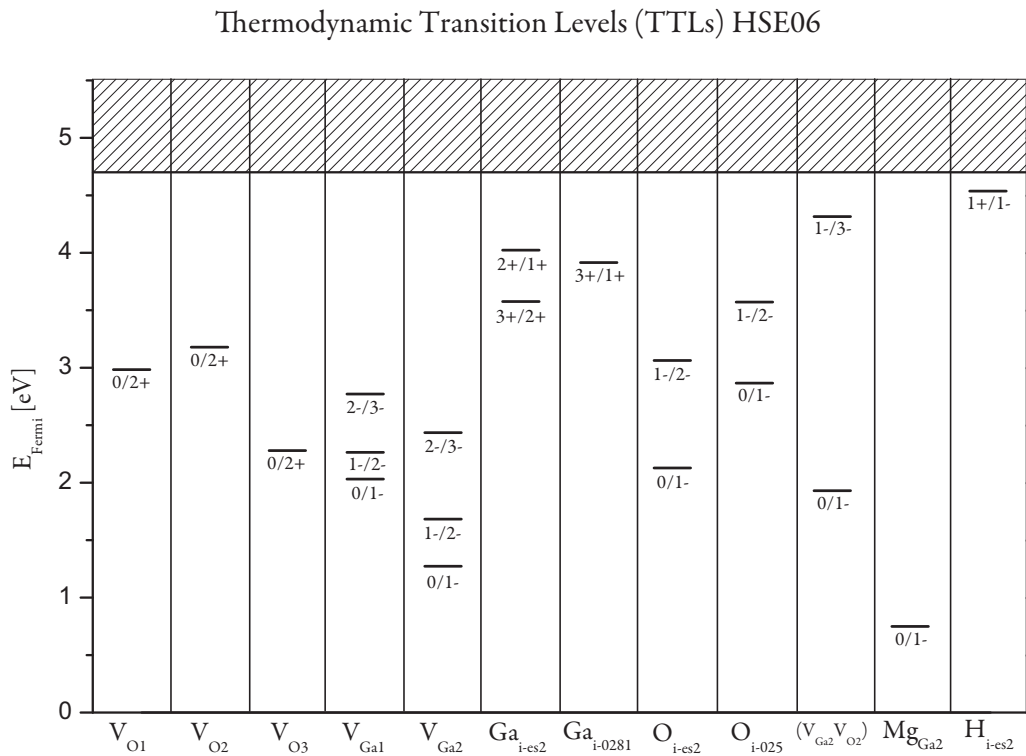
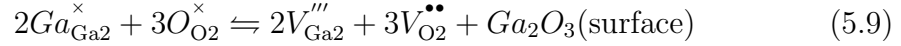


Abbildung 5.39: thermodynamic transition levels: HSE06

Dieses Verhalten wurde schon von Àgoston et al. für Sauerstoffleerstellen anderer TCOs (In_2O_3 , SnO_2 und ZnO) beschrieben [109]. Àgoston et al. untersuchen auch die unterschiedlichen Relaxationsenergien, welche für Hybridfunktionale für den Ladungszustand +2 ebenfalls größer sind, d.h. Absenkung des VBM und stärkere Relaxation sind die Hauptfaktoren für das Verringern der Bildungsenergie von z.B. $V_{O1}^{\bullet\bullet}$. Eine ähnliche Argumentation ist auch für die Gallium-Interstitials möglich: sie zeigen dasselbe Verhalten wie die Sauerstoffleerstellen. Die Galliumleerstellen und Sauerstoff-Interstitials zeigen derartiges Verhalten nicht. Hier sind die HSE06-Bildungsenergien durchweg höher als die entsprechenden GGA-Werte. Dies liegt an einer Erhöhung der Fermi-Energie, d.h. die obersten besetzten Zustände der Defekte mit der kleinsten Elektronenanzahl ($V_{Ga}^{\times}$ und $O_i^{\times}$) liegen mit 1.4 - 1.5 eV über den Werten für z.B. die zweifach positiv geladenen Sauerstoffleerstellen (ca. 1.0 eV). Außerdem wird es bei Galliumleerstellen und Sauerstoff-Interstitials im HSE06-Fall im Vergleich zu den GGA-Rechnungen nicht viel stärkere Relaxationen geben, was aber hier nicht näher untersucht wurde.

Ein weiterer Faktor, welcher beim Vergleich der GGA- und HSE06-Bildungsenergien wichtig ist, ist die unterschiedliche Beschreibung der Referenzmaterialien, d.h. Ga-Metall und O_2 -Molekül, da diese ja durch Formel (3.39) maßgeblich in die Energien einfließen. Die Energie des O_2 -Moleküls beträgt -18.464 eV (HSE06) bzw. -9.232 eV (GGA): dies entspricht (in der in Kapitel 3.3.2 dargestellten Näherung) dem Doppelten des chemischen Potentials μ_O des Sauerstoff bei sauerstoffreichen Bedingungen. Die Energie des Gallium-Metalls beträgt -4.013 eV (HSE06) bzw. -3.038 eV (GGA), was wiederum dem chemischen Potential μ_{Ga} des Gallium-Atoms bei sauerstoffarmen Bedingungen entspricht. Entsprechend ist jedoch auch die Energie des perfekten bulk-Materials verschieden: -46.027 eV (HSE06) vs. -30.174 eV (GGA), jeweils pro Formeleinheit. Man erkennt, dass sich all diese Werte durchaus stark unterscheiden, woraus auch Unterschiede in den Bildungsenergien resultieren.

Als Ergebnis der Aufklärung der Defektstruktur eines Materials steht in der Defektchemie für gewöhnlich die Angabe einiger weniger Zahlen: der Schottky-, Anti-Frenkel und Frenkel-Energien. Die Schottky-Energie entspricht z.B. der folgenden Defektgleichung:



In der Frenkel-Fehlordnung wird das Erzeugen einer Kation-Leerstelle durch das gleichzeitige Auftreten eines Interstitials kompensiert:



Als Anti-Frenkel-Fehlordnung wird die analoge Defektreaktion für das Anion bezeichnet:



Hierbei muss natürlich erwähnt werden, dass aufgrund der vielen unterschiedlichen Defektarten des Systems (z.B. 3 verschiedene Gallium-Leerstellen), auch viele verschiedene Frenkel-, Anti-Frenkel- bzw. Schottky-Fehlordnungsreaktionen niedergeschrieben werden können. Es wurden jedoch im Folgenden lediglich die energetisch günstigsten Kombinationen ausgewählt, da diese natürlich auch die wahrscheinlichsten sind. Die günstigsten Kombinationen wurden bereits in den Gleichungen (5.9), (5.10) und (5.11) ausgewählt. Anhand der Energiewerte (siehe Tabelle 5.12) kann dann entschieden werden, welches die dominierende Fehlordnung in dem Material ist.

Man erkennt zunächst, dass sich die Energien pro Defekt für GGA und HSE06 unterscheiden: die GGA-Energien sind durchweg um ca. 0.6 eV niedriger. Es ergibt sich aber, dass sowohl für die GGA-Rechnungen, als auch für die HSE06-Rechnungen die Schottky-Fehlordnung pro Defekt am günstigsten ist. Die Anti-Frenkel-Energie ist jedoch nur 0.16 eV (HSE06) bzw. 0.2 eV (GGA) höher.

	Frenkel (5.10)	Anti-Frenkel (5.11)	Schottky (5.9)
GGA Reaktion [eV]	8.67	6.69	15.69
GGA pro Defekt [eV]	4.33	3.34	3.14
HSE06 Reaktion [eV]	9.95	7.74	18.565
HSE06 pro Defekt [eV]	4.98	3.87	3.71

Tabelle 5.12: Schottky-, Frenkel- und Anti-Frenkel-Energien für die Funktionale GGA und HSE06.

Alles mit voller finite-size-Korrektur. Man beachte, dass hier das Fermi-Niveau keine Variable mehr ist, da die Defektreaktionsgleichungen bereits ladungsneutral sind.

Für die HSE06-Energien wurde grob ein Fehler von 0.1 eV abgeschätzt. Dieser konnte aber nicht rechnerisch bestimmt werden, da 80-Atom-Zellen für HSE06 die größte berechenbare Superzelle ist und somit das elastische scaling auch nicht exemplarisch für einen Defekt durchgeführt werden konnte. Aus diesem Grund wurde er als 20 Prozent der größten elastischen GGA-Korrektur angenommen. Der Fehler der GGA-Energiewerte durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung ist wohl um einen Faktor 2 kleiner (d.h. ≈ 0.05 eV), jedoch ist der Fehler aufgrund der falschen Bandlücke nicht bekannt. Dieselben Fehler pflanzen sich auf die Defektreaktionsenergien fort. Deshalb muss die vorherrschende Schottky-Fehlordnung mit einem kleinen Fragezeichen versehen werden. Obwohl es durchaus als Indiz für Schottky-Fehlordnung zu werten ist, dass sie für GGA und HSE06 kleinere Energien aufweist.

Es kann jedoch festgestellt werden, dass z.B. für die Berechnung der Schottky-Energie wiederum eine Art *cancellation of errors* bei GGA auftritt, welche etwas verschleiert, dass die GGA-Bildungsenergien der einzelnen Defekte sich durchaus stark von den HSE06-Bildungsenergien unterscheiden. So wird - wie oben erwähnt - die Bildungsenergie der Sauerstoffleerstellen $V_O^{\bullet\bullet}$ durch HSE06 i. A. stark abgesenkt, jedoch werden die Energien der Galliumleerstellen V_{Ga}''' erhöht. Insgesamt ändert sich die Summe also nicht so stark. Dasselbe gilt für Anti-

Frenkel- und Frenkel-Fehlordnung.

Vergleicht man die Werte von Tabelle 5.12 mit denen von guten Sauerstoffionenleitern wie z.B. CeO_2 [110], so fällt auf, dass die Energien in Galliumoxid um mehr als 1 eV höher liegen (pro Defekt), woraus folgt, dass nur relativ kleine intrinsische Punktdefektkonzentrationen erwartet werden können. Nimmt man nun die experimentelle Bandlücke (4.9 eV) als Reaktionsenergie für die Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares an:



so ist die Energie pro Defekt für die elektronische Fehlordnung (Gleichung (5.12)) mit 2.45 eV geringer als die der ionischen Fehlordnungen. Dies bedeutet, dass - was die Punktdefekte betrifft - das Material (für $T = 0 \text{ K}$ und mit Vernachlässigung der entropischen Beiträge) zwar Schottky- oder Anti-Frenkel-fehlgeordnet ist, insgesamt jedoch eine dominierende elektronische Fehlordnung festzustellen ist.

5.2 Defektkonzentrationen

Für die Berechnung der Defektkonzentrationen werden die finite-size-korrigierten HSE06-Energien verwendet. Es wird nun folgende Strategie angewandt: zunächst werden die Konzentrationen für *rein intrinsische* Fehlordnung berechnet. Anschließend wird Akzeptor- bzw. Donator-Dotierung berücksichtigt. Durch Vergleich mit dem Experiment wird dann die wahrscheinlichste der drei Alternativen ausgewählt. Die erste Frage, die aber noch vorher behandelt werden soll, ist welche chemischen Potentiale μ_O welchen experimentellen Partialdrücken p_{O_2} entsprechen.

5.2.1 Zusammenhang zwischen μ_O und p_{O_2}

Um die berechneten Defektkonzentrationen direkt mit dem Experiment vergleichen zu können, muss das chemische Potential des Sauerstoffs μ_O in experimentell gemessene Partialdrücke (in bar) umgewandelt werden. Es gilt für das chemische Potential des Sauerstoffs ^[11]:

$$\mu_O(T, p_{O_2}) = \frac{1}{2} E_{\text{VASP}}(O_2) + \Delta\mu_O(T, P_0) + \frac{1}{2} k_B T \cdot \ln\left(\frac{p_{O_2}}{P_0}\right) \quad (5.13)$$

mit

$$\Delta\mu_O(T, P_0) = \frac{1}{2} \left[[H_0 + C_p (T - T_0)] - T \left[S_0 + C_p \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \right] \right] \quad (5.14)$$

Hier bezeichnet $E_{\text{VASP}}(O_2)$ die Gesamtenergie des O_2 -Moleküls, $T_0 = 298.15$ K und $P_0 = 1$ bar die Referenztemperatur, bzw. den Referenzdruck, $H_0 = 8.6$ kJ/mol und $S_0 = 205.15$ J/(mol K) die Enthalpie bzw. die Entropie bei den obigen Standardbedingungen (alle Werte entnommen aus ^[12]). Wählt man $C_p = 35$ J/(mol K) (die Konstanz des Wertes ist für hohe Temperaturen $T > 800$ K gut gewährleistet) so hat man also das vollständige Temperatur- und Druckverhalten des chemischen Potentials des Sauerstoffs. Dadurch, dass man die VASP-Energie für $T = 0$ K und $p = 0$ bar benutzt und jede weitere Temperatur- bzw. Druckänderung mit experimentellen Tabellenwerten bestimmt, hat man Rechnung und

Experiment auf konsistente Weise verknüpft. Jedoch ist dies noch nicht alles. Sowohl das elementare Gallium, als auch $\beta - Ga_2O_3$ haben temperatur- und druckabhängige chemische Potentiale, welche durch Formel (3.39) in die Energien eingehen. Es ist nun erforderlich, deren chemische Potentiale in derselben Art zu beschreiben, wie μ_O (Gleichung (5.13) und (5.14)). Es ist hierbei zu beachten, dass elementares Gallium bei den für uns relevanten Temperaturen in flüssiger Form vorliegt, d.h. man hat einen Phasenübergang, dessen Schmelzenthalpie aber experimentell gut bekannt ist ^[113]. Diese Abhängigkeiten haben zur Folge, dass die Bildungsenergie, welche maßgeblich für den erlaubten Bereich des chemischen Potentials μ_O ist, ebenfalls temperaturabhängig wird. Je höher die Temperatur, desto kleiner wird die Gibbs-Bildungsenergie. Der Grund, die Abhängigkeiten der chemischen Potentiale aus Tabellen zu entnehmen, liegt einerseits darin, dass es bekannte Schwierigkeiten bei der Berechnung des Sauerstoffmoleküls mit DFT gibt, andererseits ist es ebenfalls schwierig die flüssige Phase des elementaren Gallium zu berechnen. Deswegen wurde konsequent *jede* Abhängigkeit aus den Tabellen entnommen. Vergleicht man die erhaltenen Werte der Gibbsschen Bildungsenergie mit den rein experimentellen Werten ^[5, 112], so ergibt sich eine Abweichung von maximal 0.4 eV in dem interessanten Temperaturbereich von $T=800K$ - $T=1300 K$, welche kleiner ist als die Abweichungen der Bildungsenergien in Abschnitt 4.1 (GGA) und 4.2 (HSE06).

5.2.2 Rein intrinsische Fehlordnung

Es sollen zunächst nur intrinsische Defekte betrachtet werden. Die Defektkonzentrationen wurden über die Bedingung der Ladungsneutralität und Variieren der Fermi-Energie mittels eines MATLAB-Skriptes berechnet (siehe Abschnitt 3.3.3 für alle relevanten Formeln). Die Konzentrationen sind nur für den phasenstabilen p_{O_2} -Bereich für $T= 1000^\circ C$ gezeigt: dieser erstreckt sich von $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-17}$ bar bis $p_{O_2} = 1$ bar.

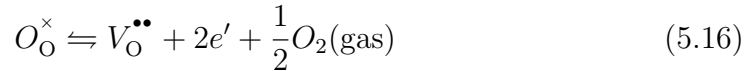
Die experimentelle Größe, mit welcher wir unsere Konzentrationen in einem ersten Schritt qualitativ vergleichen können, sind *Leitfähigkeiten*. Diese zeigen

- wie schon in Kapitel 2 erwähnt - eine p_{O_2} -Abhängigkeit mit Exponent $-1/4$ (gemessen von $p_{O_2} = 0.2$ bar bis $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-15}$ bar [114]). Die Konzentrationen sollten unter der Annahme einer p_{O_2} -unabhängigen Beweglichkeit dieselbe Abhängigkeit aufweisen. Denn für die Leitfähigkeit gilt:

$$\sigma = |q| \cdot e \cdot u \cdot c \quad (5.15)$$

wobei q die Ladung der zur Leitfähigkeit beitragenden Spezies bezeichnet, e die Elementarladung, u die Beweglichkeit und c die Konzentration.

Man sieht zunächst an Abb. 5.40, dass sich eine p_{O_2} -Abhängigkeit der Elektronenkonzentration $[e']$ von $[e'] \sim p_{O_2}^{-1/6}$ ergibt - im Widerspruch zum Experiment. Dies folgt daraus, dass die Elektronen die zweifach geladenen Sauerstoffleerstellen $V_O^{\bullet\bullet}$ kompensieren, wie man anhand folgender Überlegungen leicht nachvollziehen kann. Zuerst wird der Sauerstoffeinbau/ausbau durch Ändern des Partialdruckes p_{O_2} berücksichtigt:



Hieraus folgt mit dem Massenwirkungsgesetz:

$$[V_O^{\bullet\bullet}] \cdot [e']^2 \cdot p_{O_2}^{1/2} = K_O(T), \quad (5.17)$$

wobei $K_O(T)$ die Gleichgewichtskonstante obiger Reaktion bezeichnet und einerseits die Aktivitäten der Sauerstoffleerstellen bzw. Elektronen durch deren Konzentrationen angenähert wurden. Die Elektronen können hier als nicht-entartetes Elektronengas angesehen werden, da die Fermi-Energie in der Mitte der Bandlücke liegt und somit weit genug vom Leitungsbandminimum entfernt ist, woraus kleine Konzentrationen folgen (siehe Abb. 5.40). Andererseits wurde die Aktivität der Sauerstoffe im Gitter $a(O_O^{\times}) = 1$ gesetzt (verdünnte Defekte). Nimmt man nun an, dass Sauerstoffleerstellen und Elektronen die Majoritätsdefekte sind (siehe Abb. 5.40) und die Ladungsneutralität erfüllen müssen, d.h. $2[V_O^{\bullet\bullet}] = [e']$, so erhält man durch Einsetzen für konstante Temperatur T:

$$\frac{1}{2}[e'] \cdot [e']^2 \cdot p_{O_2}^{1/2} = \frac{1}{2}[e']^3 \cdot p_{O_2}^{1/2} = \text{const}, \quad (5.18)$$

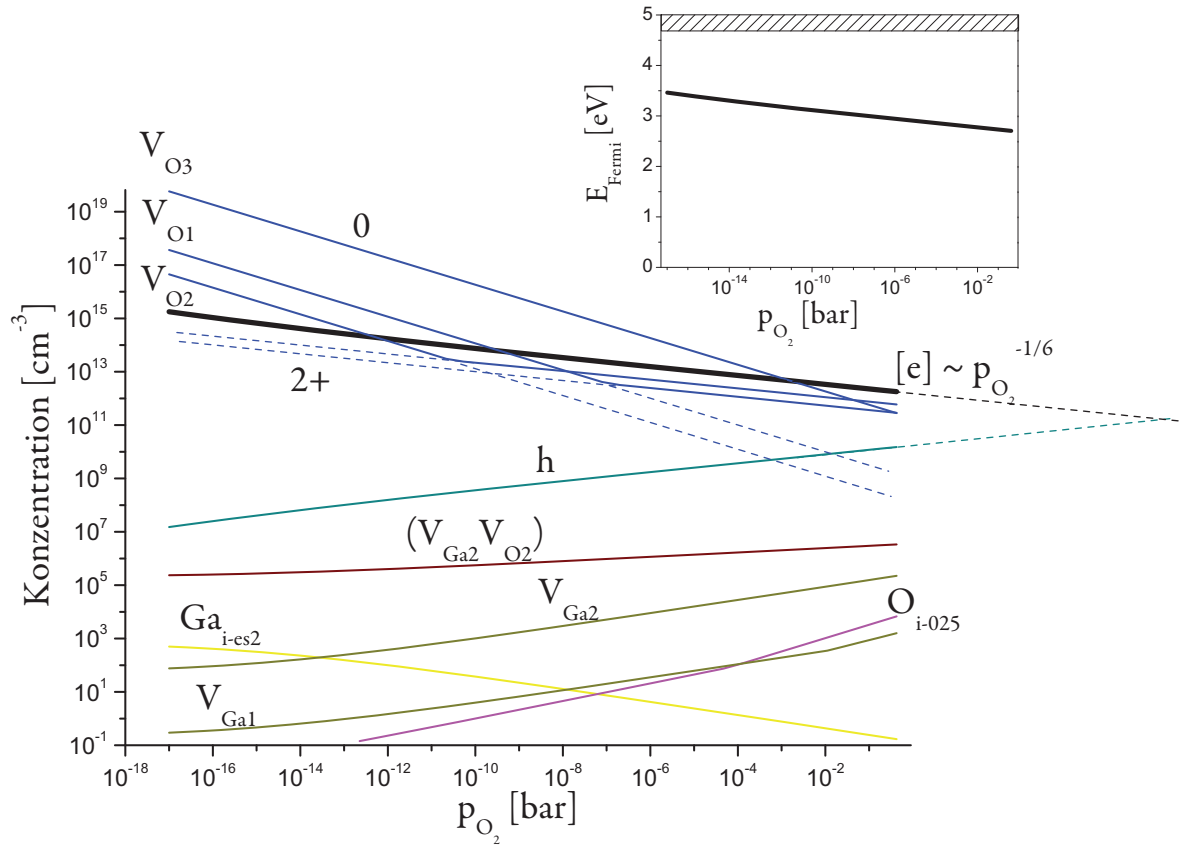


Abbildung 5.40: Die rein intrinsischen Defektkonzentrationen in Galliumoxid. Die Temperatur beträgt $T = 1000^\circ\text{C}$. Zusätzlich ist die Abhängigkeit der Fermi-Energie E_{Fermi} vom Sauerstoffpartialdruck gezeigt. Die Sauerstoffleerstellen (blau) kompensieren die Elektronen (schwarz). Die durchgezogenen blauen Linien sind die V_{O} -Konzentrationen des dominierenden Ladungszustandes (0 für niedrigen p_{O_2} , 2+ für hohen p_{O_2}), die gestrichelten blauen Linien geben die Konzentration des ungünstigeren Ladungszustandes an. Ebenfalls gezeigt sind Elektronenlöcher (grau), Leerstellenkomplexe (braun), Galliumleerstellen (dunkelgelb), Gallium-Interstitials (gelb) und Sauerstoff-Interstitials (magenta).

woraus wiederum folgt, dass $[e'] \sim p_{\text{O}_2}^{-1/6}$. Wären für einen bestimmten Partialdruck die einfach positiv geladenen Sauerstoffleerstellen die günstigsten Defekte, so könnten diese ebenfalls die Ladung der Elektronen kompensieren und es resultierte eine p_{O_2} -Abhängigkeit mit Exponent $-1/4$. Jedoch zeigt sich - wie bei

sehr vielen anderen Materialien (z.B. ZnO) - ein negatives U-Verhalten für die Sauerstoffleerstellen $^{[21,109,115]}$ wodurch die $V_{\text{O}}^{\bullet}$ vernachlässigt werden können. In der Abbildung 5.40 ist für die Sauerstoffleerstellen die Defektkonzentration des dominierenden Ladungszustandes mit einer durchgezogenen Linie dargestellt. Die gestrichelten Linien zeigen die Konzentrationen der neutralen Defekte (Ladungszustand 0) für hohen p_{O_2} und der geladenen ($2+$) für niedrigen p_{O_2} . Der Knick in dem Konzentrationsverlauf von zwei der drei verschiedenen Sauerstoffleerstellen ist darauf zurückzuführen, dass für niedrigen Partialdruck die Anzahl der *neutralen* Sauerstoffleerstellen die der geladenen überholt. Lediglich die Leerstelle $V_{\text{O}3}$ liegt über den gesamten p_{O_2} -Bereich als neutrale Leerstelle vor, weshalb diese Kurve auch vollkommen entkoppelt vom Verlauf der Elektronenkonzentration ist. Auch für niedrigere Partialdrücke kompensieren die geladenen Sauerstoffleerstellen die Elektronen (durch die gestrichelten Linien dargestellt), jedoch liegen die Leerstellen mehrheitlich neutral vor. Die anderen ionischen Defekte ($\text{Ga}_{\text{i-es}2}$ (gelb), $\text{O}_{\text{i-025}}$ (magenta), die Galliumleerstellen $V_{\text{Ga}1}$ und $V_{\text{Ga}2}$ (dunkelgelb) und der Defektkomplex $V_{\text{Ga}2}\text{V}_{\text{O}2}$ (braun) kommen nur in sehr kleinen Konzentrationen vor.

In dem Fall von Galliumoxid wurde experimentell stets *n-leitendes* Verhalten gemessen, d.h. für hohe Temperaturen sind hauptsächlich die Elektronen für den Ladungstransport verantwortlich. In Abbildung 5.40 sieht man, dass die theoretisch ermittelte Elektronenkonzentration ebenfalls stets größer ist als die Lochkonzentration. Der stöchiometrische Punkt, an dem die Konzentrationen *aller* Defekte gerade so sind, dass Gallium und Sauerstoff *genau* in dem Verhältnis 2:3 vorliegen (hier nur angedeutet durch den Schnittpunkt der Elektronen- und Lochkonzentration) ist in dem Diagramm bei $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^7$ bar: weit jenseits der berechneten Stabilitätsgrenze. Die n-Leitung spiegelt sich ebenfalls in dem Plot E_{Fermi} vs. p_{O_2} wieder: die Fermi-Energie variiert von 2.7 eV bis 3.5 eV und liegt damit stets oberhalb der Mitte der Bandlücke.

Man erkennt außerdem, dass die Defektkonzentrationen äußerst gering sind. Dies ist ein Hinweis darauf, dass innerhalb unseres Modells (d.h. mit den von uns be-

trachteten Defekten) eine rein intrinsische Fehlordnung sehr unwahrscheinlich ist. Denn schon sehr geringe Konzentrationen von Verunreinigungen ($1 \text{ ppm} = 1 \cdot 10^{17} \text{ Teilchen pro cm}^3$) können das Defektverhalten vollkommen dominieren, da die maximale Konzentration von geladenen Sauerstoffleerstellen bei niedrigem p_{O_2} nur ca. $1 \cdot 10^{15} \text{ Teilchen pro cm}^3$ beträgt.

5.2.3 Akzeptor-Dotierung

Für eine Akzeptor-Dotierung von $c(\text{Akzeptor}) = 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (10 ppm) sind die Defektkonzentrationen in Abbildung 5.41 gezeigt. Hierbei wurde vorausgesetzt, dass der Akzeptor immer im Ladungszustand -1 vorliegt und es wurde obige Konzentration als fest vorgegeben betrachtet. Es zeigt sich zwar das gewünschte p_{O_2} -Verhalten (Exponent -1/4), jedoch erhält man im Fall des extrinsischen Akzeptors für mittlere Werte des chemischen Potentials des Sauerstoffs μ_{O} bereits dominierende p-Leitung, was bisher in *keinem* Experiment beobachtet wurde. Deshalb kann von unserem Modell her effektive Akzeptordotierung ausgeschlossen werden. Dies bedeutet nicht, dass dies im realen Material nicht möglich sein sollte: es ist denkbar, dass durch Untersuchungen weiterer Defekte (z.B. Defektkomplexe, welche in dieser Arbeit bis auf eine Ausnahme nicht betrachtet wurden) auch eine Akzeptordotierung mit n-leitendem Verhalten möglich ist. Aber mit den einfachsten in dieser Arbeit untersuchten Punktdefekten ist dies nicht zu leisten. Es scheint jedoch durchaus auch experimentell bestätigt, dass Akzeptorverunreinigungen in $\beta - \text{Ga}_2\text{O}_3$ eine geringere Löslichkeit aufweisen, als Donatoren [15,27].

Vom theoretischen Standpunkt aus ist zu erwarten, dass sich Galliumoxid ähnlich verhält wie die klassischen TCO-Materialien ZnO , In_2O_3 und SnO_2 , für welche gezeigt wurde, dass sie im Vergleich zu anderen Materialien aufgrund ihrer energetisch sehr niedrig-liegenden Valenzbandkante (auf einer Absolutskala relativ zum Vakuumlevel, bestimmt über die Austrittsarbeit (work function) eines Elektrons) kaum p-dotierbar sind (Robertson et al. [106]).

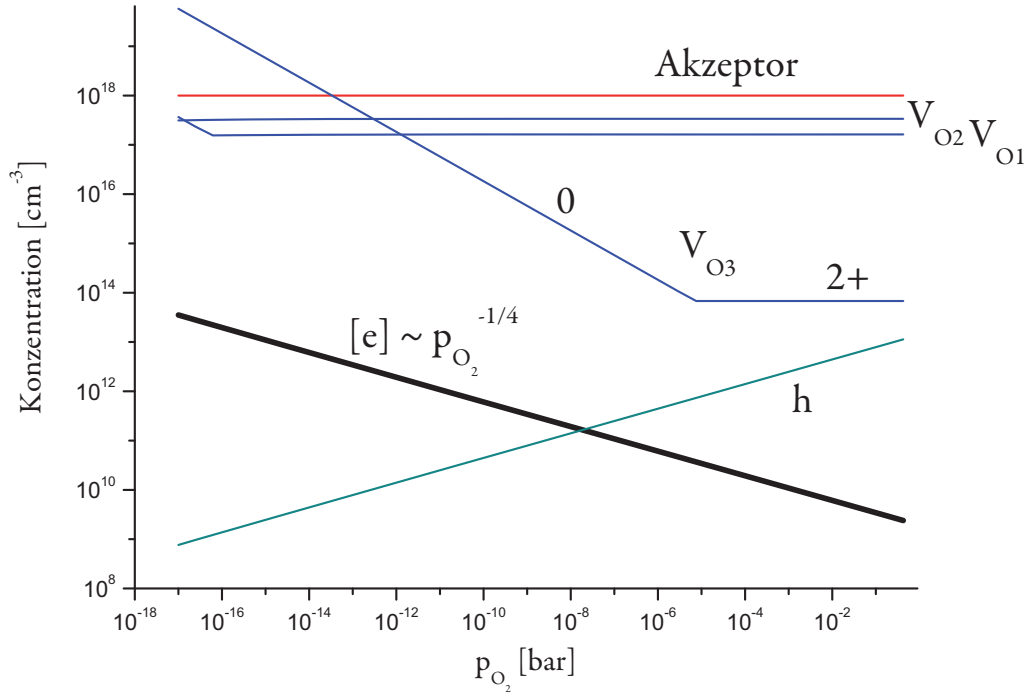


Abbildung 5.41: Die Defektkonzentrationen in Galliumoxid für 10 ppm Akzeptordotierung ($T = 1273K$).

Die Elektronen (schwarz) sind nur für kleine Partialdrücke zahlreicher als die Elektronenlöcher (grau). Die zweifach positiv geladenen Sauerstoffleerstellen (blau) kompensieren den Akzeptor. Lediglich die Leerstelle V_{O3} liegt für niedrigen p_{O_2} hauptsächlich als neutrale Leerstelle vor (0).

Es soll hier stellvertretend auch für die Donatordotierung auf den wichtigen Punkt eingegangen werden, warum die Elektronenkonzentration eine p_{O_2} -Abhängigkeit mit Exponent $-1/4$ zeigt, wenn die Elektronen Minoritätsdefekte sind. Es gilt wie oben:

$$[V_O^{\bullet\bullet}] \cdot [e']^2 \cdot p_{O_2}^{1/2} = K_O(T) \quad (5.19)$$

Nun sind es jedoch lediglich die Sauerstoffleerstellen, welche den Akzeptor kompensieren ($2[V_O^{\bullet\bullet}] = [A']$, siehe Abb. 5.41) und deren Konzentrationen bleiben zusätzlich konstant, d.h. es muss nun gelten:

$$[e']^2 \cdot p_{O_2}^{1/2} = \text{const}, \quad (5.20)$$

woraus wiederum $[e'] \sim p_{O_2}^{-1/4}$ folgt.

5.2.4 Donator-Dotierung

Verunreinigungen können also in $\beta - Ga_2O_3$ eine große Rolle spielen, da - nach unserem Modell - nur äußerst geringe intrinsische Konzentrationen geladener Defekte auftreten. Ungewollte Dotierung in der Größenordnung von 10 ppm, was experimentell kaum verhindert werden kann (99.999% reines Galliumoxid ist schon als äußerst rein zu bezeichnen), haben somit bereits einen entscheidenden Einfluss auf die Defektstruktur - wie bereits am Beispiel der Akzeptor-Dotierung gezeigt wurde. Dort stellte sich heraus, dass der experimentelle Befund der n-Leitung nicht reproduziert werden kann, weshalb nun die Donator-Dotierung näher untersucht werden soll. Eine zusätzliche Motivation, den Blick in diese Richtung zu wenden, sind gemessene Konzentrationen in 99.99% purem Galliumoxid von z.B. 100 - 200 ppm Si (Donator) und nur 50 - 100 ppm Mg (Akzeptor)^[27] und andere Berichte von ungewollter Si-Dotierung^[24], welche andeuten, dass viele nominell undotierte Galliumoxid-Proben letztlich effektiv Donator-dotiert sein könnten. Es werden nun die Defektkonzentrationen für eine Donatordotierung von $c(\text{Donator}) = 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ vorgestellt (entspricht 10 ppm). Es wurde hierbei angenommen, dass der Donator für alle Fermi-Energien in dem Ladungszustand +1 vorliegt, was aufgrund der Ergebnisse in der Literatur^[17] auch berechtigt ist. In Abb. 5.42 sind die Ergebnisse gezeigt. Man erkennt, dass die Elektronenkonzentration $[e']$ für sauerstoffreiche Bedingungen, d.h. auf der rechten Hälfte der Abbildung, eine p_{O_2} -Abhängigkeit von $[e'] \sim p_{O_2}^{-1/4}$ aufweist. Dies ist charakteristisch für den Fall - wie oben schon erwähnt - dass die Elektronen *Minoritätsdefekte* sind. Denn nun können die Galliumleerstellen, insbesondere die dreifach negativ geladene Leerstelle V_{Ga}''' , den Donator für größere Sauerstoffpartialdrücke kompensieren. Für sehr kleine Partialdrücke sind es jedoch die Elektronen, die die Donatorladung ausgleichen: die Elektronenkonzentration bleibt dort konstant, was offensichtlich nicht dem Experiment entspricht. Zusätzlich werden immer mehr *neutrale* Sauerstoffleerstellen gebildet, welche letztlich die dominierenden Defekte werden, die aber natürlich *keine*

Rolle in der Ladungsneutralität spielen.

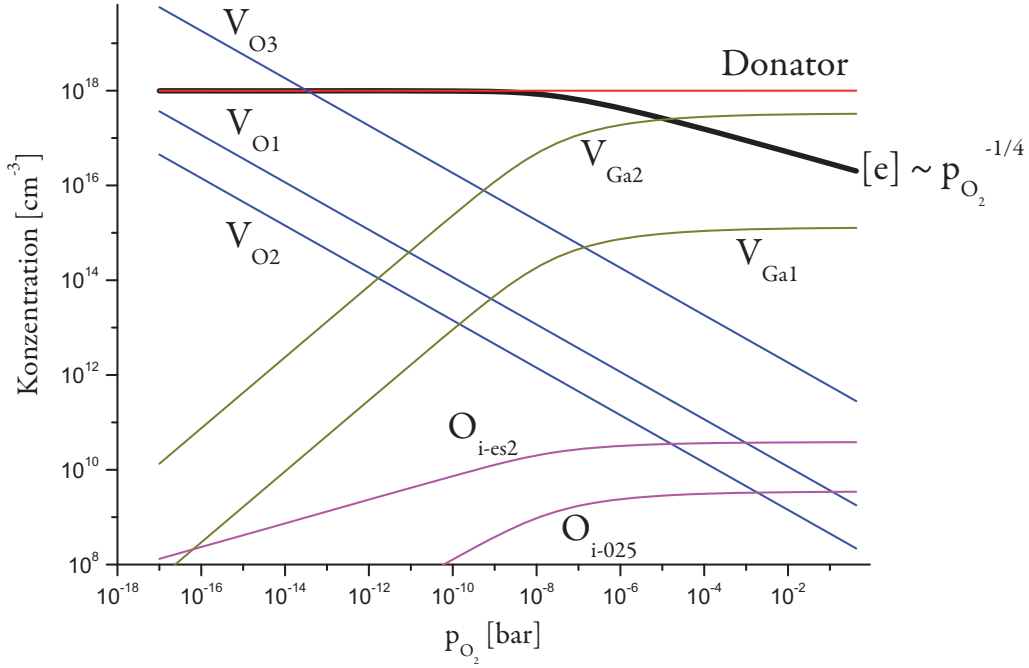


Abbildung 5.42: Die Defektkonzentrationen in Galliumoxid für 10 ppm Donator-dotierung ($T = 1273K$).

Die dreifach negativ geladenen Galliumleerstellen V_{Ga2}''' (dunkelgelb) kompensieren den Donator für hohen p_{O_2} . Die Elektronen sind für niedrigen p_{O_2} Majoritätsdefekte und zeigen dort *keine* p_{O_2} -Abhängigkeit. Für hohen p_{O_2} hat die Elektronenkonzentration eine p_{O_2} -Abhängigkeit mit Exponent $-1/4$. Die Sauerstoffleerstellen (blau) sind neutral, die zweifach negativ geladenen Sauerstoff-Interstitials (magenta) haben nur kleine Konzentrationen.

Im Gegensatz zum Akzeptor-Fall liefert die Donator-Dotierung das Bild eines n-Leiters über den *kompletten* betrachteten Stabilitätsbereich von p_{O_2} . Aus diesem Grund und der Tatsache, dass z.B. der Donator Si bereits mehrmals als wichtigste Verunreinigung in $\beta - Ga_2O_3$ -Proben nachgewiesen wurde, werden wir uns in der Folge näher mit dem Fall der Donator-Dotierung beschäftigen.

5.2.5 Phononen

Es zeigte sich nun, dass trotz sorgfältiger finite-size-Korrektur und Verwenden des HSE06-Funktional zum Minimieren des Bandlückenfehlers das experimentelle Verhalten, insbesondere das beobachtete p_{O_2} -Verhalten mit Exponenten $-1/4$ über den gesamten p_{O_2} -Bereich, unter Annahme einer Donatordotierung nicht erklärt werden kann. Deswegen soll nun ein fehlender Beitrag zu den Bildungs-Freien-Energien betrachtet werden, der für die bei uns relevanten Temperaturen ($T > 800$ K) wichtig werden kann: die Vibrationsentropie aufgrund der Änderung der Phononenfrequenzen durch Einführen eines Defektes in das System und die damit verbundene Energieänderung $-TS_{\text{form}}$. Defektbildungsentropien S_{form} werden hier in derselben Art und Weise berechnet, wie die reinen Energien (3.39). Es wird die Entropie des bulk-Systems von der Entropie des Systems *mit* Defekt abgezogen. Es werden dadurch jedoch zwei Superzellen mit unterschiedlicher Anzahl von Vibrationsfreiheitsgraden verglichen, was korrigiert werden muss. Im Falle der reinen Defektbildungsenergien geschieht die Korrektur durch Abziehen/Addieren von chemischen Potentialen, bei den Entropien wird nun die partielle Entropie des z.B. entfernten Atoms addiert [116]. Für den Fall einer Galliumleerstelle ergibt sich also:

$$S_{\text{form}}^{\text{vib}}(V_{\text{Ga}}) = S_{\text{vib}}(V_{\text{Ga}}) - S_{\text{vib}}(\text{bulk}) + S_{\text{vib}}^{\text{part}}(\text{Ga}) \quad (5.21)$$

Ebenso kann ein Beitrag der inneren Energie der Phononen $U_{\text{form}}^{\text{vib}}(V_{\text{Ga}})$ zur Defektbildungs-Freien-Energie bestimmt werden. Es stellt sich jedoch heraus, dass dieser Beitrag zu vernachlässigen ist (typische Energiewerte: 0.05 eV). Eine Besonderheit ist nun noch zu beachten. Die über die in dieser Arbeit verwendete Methode berechneten Entropien sind Entropien bei *konstantem Volumen*. Im Experiment wird jedoch immer bei *konstantem Druck* $p = 1$ bar gearbeitet, was im Kontext unserer Rechnungen in sehr guter Näherung als $p = 0$ bar angesehen werden kann. Für die Energien ergibt sich - nach Extrapolation auf unendliche Verdünnung - derselbe Grenzwert für $p = 0$ oder $V = \text{const}$ [117]. Um die Entropien in Entropien bei konstantem Druck umzuwandeln, muss jedoch

ein zusätzlicher Beitrag addiert werden:

$$S_{\text{form}}(p = \text{const} = 0, V_{\text{Ga}}) = S_{\text{form}}(V = \text{const} = V_0, V_{\text{Ga}}) + \alpha(T)B_T \cdot V_{\text{rel}}(V_{\text{Ga}}) \quad (5.22)$$

Diese Relation erhält man leicht, wenn man die Maxwell-Relation

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (5.23)$$

benutzt. Durch die isochore Prozessführung auf der rechten Seite $\frac{dV}{dT} = 0 = \frac{\partial V}{\partial T} + \frac{\partial V}{\partial p} \cdot \frac{\partial p}{\partial T}$ folgt:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (5.24)$$

Setzt man anschließend die Definitionen des isobaren Ausdehnungskoeffizienten $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ und des isothermen Kompressionsmoduls $B_T = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ ein ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \alpha(T)B_T \quad (5.25)$$

Anschließend wird eine Taylorentwicklung um das Zellvolumen V_0 , welches in den Rechnungen festgesetzt war, ausgeführt und man erhält:

$$\begin{aligned} S_{\text{form}}(V(p=0), V_{\text{Ga}}) &= S_{\text{form}}(V_0, V_{\text{Ga}}) + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \cdot \Delta V \\ &= S_{\text{form}}(V_0) + \alpha(T)B_T \cdot V_{\text{rel}}(V_{\text{Ga}}) \end{aligned} \quad (5.26)$$

Hier ist $V_{\text{rel}}(V_{\text{Ga}})$ das Relaxationsvolumen des Defektes. Es wird berechnet mit $V_{\text{rel}} = V(\text{Defekt}) - V(\text{perfekt})$, wobei $V(\text{Defekt})$ das Volumen der Defekt-Zelle unter Bedingung $p=0$ und $V(\text{perfekt})$ das Volumen der perfekten Zelle unter derselben Bedingung bezeichnet. Für die Defektbildungs-Freie-Energie erhält man also in guter Näherung:

$$F_{\text{form}}(V_{\text{Ga}}) = E_{\text{form}}(V_{\text{Ga}}) - T \cdot S_{\text{form}}^{\text{vib}}(p = \text{const} = 0, V_{\text{Ga}}) \quad (5.27)$$

Bestimmt man die Relaxationsvolumina, so sieht man, dass insbesondere das Relaxationsvolumen der Galliumleerstellen und der Sauerstoff-Interstitials große

positive Werte annimmt (Tabelle 5.13). Zusätzlich haben die positiv geladenen Defekte durchweg *negative* Relaxationsvolumina - wie auch in dem Fall von In_2O_3 [116]. Die anderen in der Tabelle angegebenen Werte $\alpha B_T V_{\text{rel}}$ entsprechen dem Beitrag des Relaxationsvolumens zur Bildungsentropie bei *konstantem* Druck (das Produkt αB_T ist aus den bulk-Phononen-Rechnungen bekannt).

	$V_{\text{O}_2}^\times$	$V_{\text{O}_2}^\bullet$	$V_{\text{O}_2}^{\bullet\bullet}$	V_{Ga_2}'''	$O_{\text{i-es}2}''$	$Ga_{\text{i-es}2}^{\bullet\bullet\bullet}$
$V_{\text{rel}} [\text{\AA}^3]$	-1.93	-7.2	-12.64	31.38	32.03	-11.24
$\alpha B_T V_{\text{rel}} (T = 1000\text{K}) [k_B]$	-0.57	-2.11	-3.71	9.20	9.39	-3.29

Tabelle 5.13: Relaxationsvolumina ausgewählter Defekte.

Nimmt man nun typische Werte für die Bildungsentropie bei konstantem Volumen an (3 - 6 k_B [116]), so erkennt man folgenden wichtigen Punkt: die Freien Energien (für $p = \text{const} = 0$) der positiv geladenen Defekte werden durch den Entropie-Term nur leicht abgesenkt oder bleiben gar unberührt davon. Große Effekte hingegen ergeben sich für die negativ geladenen Defekte. Die beiden Entropiebeiträge in Gleichung (5.22) gehen in dieselbe Richtung und es resultiert in grober Abschätzung eine Bildungsentropie bei konstantem Druck von bis zu 13 -16 k_B . Dies hat eine Erniedrigung der Freien Energie bei Temperaturen ($T > 800 \text{ K}$) von mehr als 1 eV zur Folge und kann somit entscheidende Auswirkungen auf die Defektkonzentrationen haben. Bei näherer Betrachtung wird aber klar, dass sich die Erkenntnisse über die rein intrinsischen Konzentrationen und die Akzeptor-Dotierung *qualitativ* nicht ändern werden: weiterhin sind im intrinsischen Fall die zweifach positiv geladenen Sauerstoffleerstellen die dominierenden Defekte mit dem daraus folgenden p_{O_2} -Verhalten der Konzentrationen und deren niedrigen Absolutwerten (die Bildungsenergien der $V_{\text{O}_2}^{\bullet\bullet}$ bleiben über fast den gesamten p_{O_2} -Bereich kleiner als die der Galliumleerstellen). Ebenso bei der Akzeptordotierung: aufgrund des niedrigen Fermi-Niveaus bleiben die Galliumleerstellen vernachlässigbar. Jedoch ergeben sich merkliche Änderungen im Fall der Donatordotierung, wo ohnehin die Galliumleerstellen (deren Energie

nun erheblich gesenkt wird) die externen Donatoren kompensieren. Im Folgenden sollen deshalb die Ergebnisse für die Bildungsentropie der Galliumleerstelle V_{Ga2}''' gezeigt werden.

Zunächst muss in diesem Zusammenhang erwähnt werden, dass für Phononen-Rechnungen an Defekten noch höhere Konvergenzkriterien ($1 \cdot 10^{-9}$ eV) angelegt werden müssen als für die bulk-Rechnungen ($1 \cdot 10^{-6}$ eV). Zusätzlich wurden die Auslenkungen der einzelnen Atome zur Bestimmung der Kraftkonstanten und der dynamischen Matrix von 0.02 Å auf 0.003 Å verringert, wodurch ausgeschlossen werden soll, dass höhere Ordnungen als die quadratische in der Taylorentwicklung um das Potentialminimum wichtig werden.

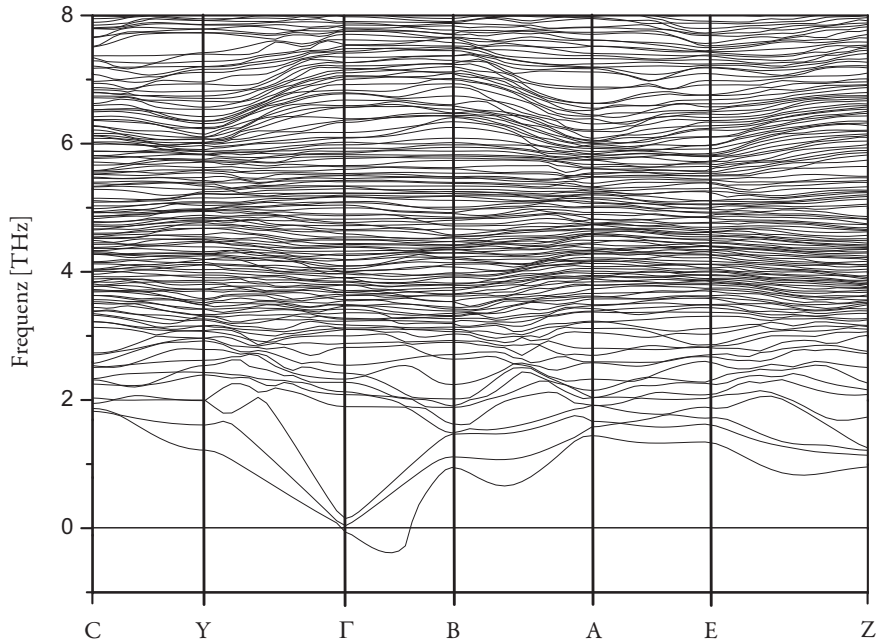


Abbildung 5.43: Die Phononen-Dispersion der Supercelle mit V_{Ga2}''' .

Trotz dieser Maßnahmen gelang es jedoch nicht eine Phononendispersion ohne imaginäre Frequenzen (in Abb. 5.43 durch negative Frequenzen dargestellt) zu berechnen. Einer der akkustischen Phononenzweige wird in einem kleinen Volumen der ersten Brillouin-Zone um den Γ -Punkt imaginär (siehe Abb. 5.43).

Dies könnte auf generelle strukturelle Instabilitäten hindeuten, jedoch ist auch möglich, dass für die korrekte Beschreibung der Vibrationen eine größere Superzelle verwendet werden müsste ^[118]. Die berechnete Superzelle enthält jedoch bereits 120 Atome und es müssen fast 500 Einzel-Rechnungen durchgeführt werden, um die dynamische Matrix zu konstruieren. Da auch mit der erhaltenen Dispersion die qualitativ richtigen Schlussfolgerungen gezogen werden können, wurde aufgrund des erheblichen Rechenaufwandes auf das Rechnen mit größeren Zellen verzichtet. Die so erhaltene Defektentropie kann als eine untere Grenze für die korrekte Entropie (ohne imaginäre Frequenzen in der Dispersion) betrachtet werden, denn zu ihrer Berechnung werden die imaginären Frequenzen gleich null gesetzt. In der Realität müssen diese jedoch größer als null sein, womit auch die Entropie größer werden würde. Da 0.06 % des Volumens der ersten Brillouin-Zone mit imaginären Frequenzen versehen sind, wird der Fehler der Defektentropie in grober Näherung als 0.06 % des Gesamtwertes angenommen.

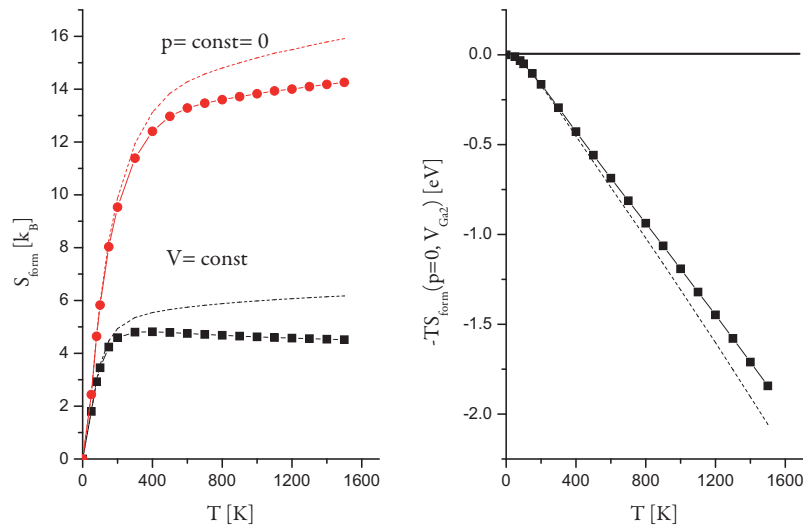


Abbildung 5.44: Die Bildungsentropie von V_{Ga2}''' für $p = \text{const} = 0$ und $V = \text{const}$ (links) und der resultierende Beitrag zur freien Energie $-TS_{\text{form}}$ (rechts). Die gestrichelten Linien zeigen die Werte für den abgeschätzten maximalen Fehler an.

Mit der Defektentropie lässt sich nun mit Gleichung (5.22) die Defektbildungs-

entropie bei konstantem Druck berechnen. Man erhält z.B. einen Wert von ca. $14 k_B$ ($+2 k_B$) für $T = 1200$ K (siehe Abb. 5.44 auf der linken Seite). Wie schon bei den Defektbildungsentropien in In_2O_3 beobachtet wurde ^[116], ergibt sich ab ca. $T = 400$ K insbesondere für den $V = \text{const}$ -Fall ein konstanter Wert. Die Entropie für $p = \text{const}$ variiert nur noch leicht, aufgrund der Änderung des Terms αB_T mit steigender Temperatur. Trotz des kleinen relativen Fehlers der Defektentropie ist der relative Fehler von $S_{\text{form}}^{\text{vib}}(V_{Ga2})$ erheblich größer, da zu deren Bestimmung zwei sehr große Zahlen voneinander subtrahiert werden. Insgesamt resultiert eine erhebliche Energiekorrektur $-TS_{\text{form}}$ von bis zu -1.5 eV bei $T = 1200$ K (Abb. 5.44 auf der rechten Seite).

Die Bildungs-Freie-Energie der Galliumleerstelle $F_{\text{form}} = E_{\text{form}} - TS_{\text{form}}$ kann nun wiederum verwendet werden, um ebenfalls Defektkonzentrationen zu bestimmen (Abb. 5.45). Es zeigt sich nun, dass die Galliumleerstellen bereits bei sehr kleinen Sauerstoffpartialdrücken die Donatoren kompensieren können: bis $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-14}$ bar. Dadurch werden die Elektronen fast über den gesamten p_{O_2} -Bereich Minoritätsdefekte mit einer p_{O_2} -Abhängigkeit der Konzentration mit dem Exponenten $-1/4$. Die Korrektur geht also in die richtige Richtung und das berechnete Verhalten stimmt viel besser mit dem Experiment überein. Es soll hier nochmal explizit erwähnt werden, dass in den Untersuchungen von Varley et al. ^[107] die Galliumleerstellen nur in Form von Defektkomplexen mit Wasserstoffatomen niedrige Bildungsenergien aufweisen. Wir konnten nun also zeigen, dass aufgrund der entropischen Beiträge, keine Defektkomplexe benötigt werden, um die Galliumleerstellen zu Majoritätsdefekten zu machen.

Die berechnete Phasenstabilitätsgrenze ist für $T = 1273$ K bei $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-17}$ bar. Für niedrigere Partialdrücke wird Phasenseparation zwischen $\beta - Ga_2O_3$ und flüssigem Ga auftreten. Experimentell wurde bei $T = 1273$ K für Partialdrücke $< 1 \cdot 10^{-15}$ bar ein abrupter Zusammenbruch der Leitfähigkeit beobachtet, welcher einem Phasenübergang zugeschrieben wurde ^[114]. Da der experimentelle Druck gut mit unserem berechneten Wert übereinstimmt, scheint jedoch eher die Phasenseparation der Grund für das Leitfähigkeitsverhalten zu sein. Dafür spricht

auch der Befund, dass bei gequenchten Proben nach Abfall der Leitfähigkeit mittels Röntgendiffraktometrie *keine* andere Phase anhand von Bragg-peaks nachgewiesen werden konnte. Dies würde man bei Vorhandensein von Regionen flüssigen oder amorphen Galliums auch nicht erwarten.

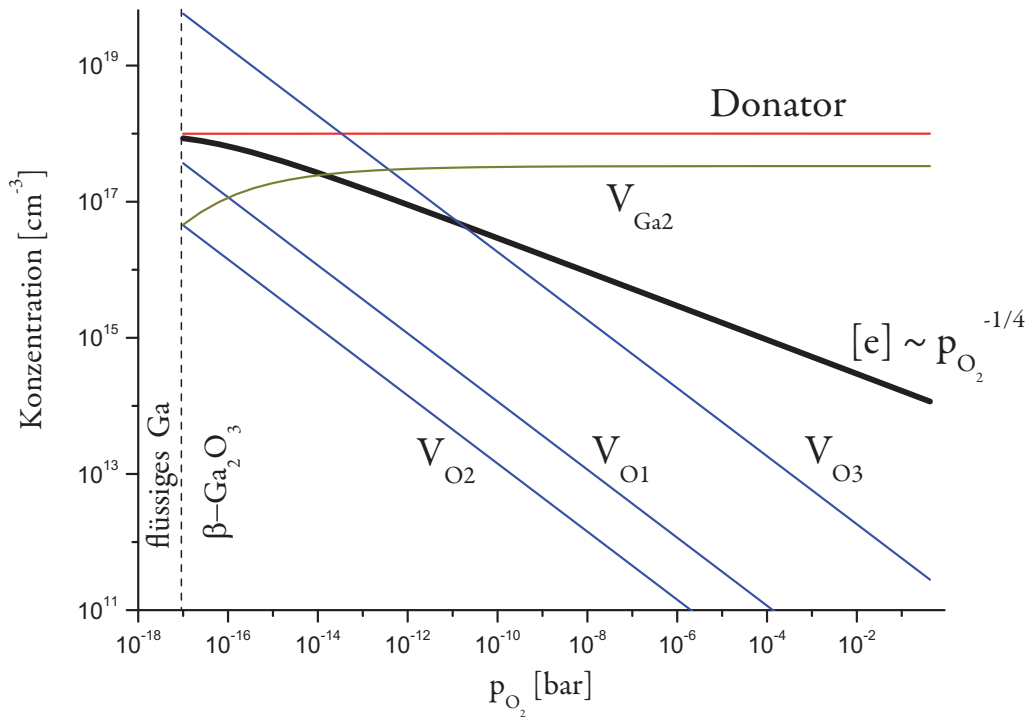


Abbildung 5.45: Defektkonzentrationen unter Berücksichtigung der Entropiebeiträge (T= 1273 K).

Die dreifach negativ geladenen Galliumleerstellen V_{Ga2}''' (dunkelgelb) kompensieren den Donator bereits bei kleinen p_{O_2} . Die Elektronen (schwarz) sind nun über den gesamten p_{O_2} -Bereich Minoritätsdefekte und zeigen dort die p_{O_2} -Abhängigkeit mit dem Exponenten -1/4. Die Sauerstoffleerstellen (blau) sind neutral.

5.2.6 Vergleich mit der Literatur und Zusammenfassung

Es zeigt sich, dass entropische Beiträge zu Bildungs-Freien-Energie von entscheidender Bedeutung sein können. Erst durch diese Korrekturen kann in unserem Modell die experimentell beobachtete p_{O_2} -Abhängigkeit der Elektronenkonzentration über den gesamten erlaubten p_{O_2} -Bereich erzielt werden. Es bleibt nun

noch zu überprüfen, ob auch die Absolutwerte der experimentell gemessenen Leitfähigkeiten σ mit den berechneten Konzentrationen konsistent sind. Hierzu wird die Standardformel (5.15) zur Berechnung der Leitfähigkeit verwendet. Da ein erheblicher Aufwand betrieben werden müsste, um theoretische Werte der Beweglichkeit u der Elektronen zu erhalten, werden hierfür experimentell gemessene Werte verwendet ^[119]. Es ergeben sich dort Werte von 5 - 20 cm²/Vs, wobei eine thermische Aktivierung von u (Aktivierungsenergie $E_A = 0.65$ eV) auf Polaronen-Leitung hindeutet. In unserem Modell wird von Bandleitung ausgegangen: es wurden keine Polaronen, d.h. auf Gallium-Atomen lokalisierte Elektronen, für $\beta - Ga_2O_3$ berechnet. Jedoch können unsere Ergebnisse für die Defektkonzentrationen trotzdem auf den Polaronenfall übertragen werden, wenn davon ausgegangen wird, dass die Elektronen durch thermische Anregung zunächst ins Leitungsband gehoben werden und erst später durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung lokalisieren. Somit wäre das Generieren von Elektronen und somit die Elektronenkonzentration rein durch die Bandstruktur gegeben, die Elektronenleitung und damit die Leitfähigkeit jedoch durch lokalisierte Elektronen bzw. Polaronen. Außerdem ist zu erwarten, dass die Polaronenzustände nahe der Unterkante des Leitungsbandes liegen, woraus ähnliche Bildungsenergien für das Polaron und das Bandlektron folgen. Dadurch werden die Elektronenkonzentrationen auch für den Fall, dass obige Annahme betreffend der Erzeugung der mehr oder weniger freien Elektronen nicht zutrifft, nicht stark davon abhängen, ob Bandlektronen oder Polaronen für die Ladungsneutralitätsbedingung verwendet werden.

Nimmt man nun die Werte für u aus der Literatur, so zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit Messungen an einer Dünnschicht, sowohl was die Absolutwerte der Leitfähigkeit angeht, als auch das Temperatur-Verhalten, welches durch die Aktivierungsenergie gegeben ist (siehe Abb. 5.46).

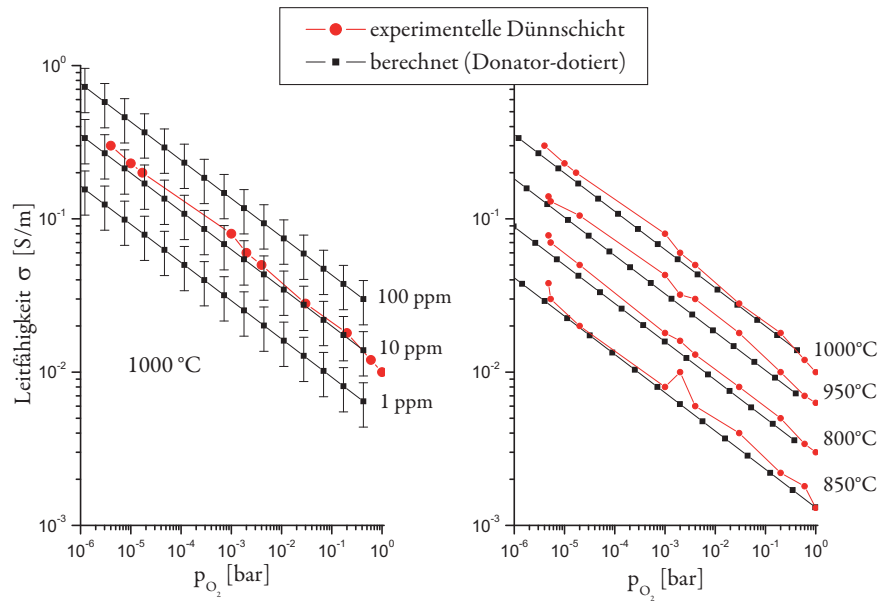


Abbildung 5.46: Vergleich der berechneten Leitfähigkeiten mit gemessenen Leitfähigkeiten.

Experimentelle Daten einer Dünnschicht [7]. Die Fehler (der Übersichtlichkeit halber nur links gezeigt) resultieren aus dem Fehler auf die Bildungsentropie. Links: berechnete Leitfähigkeiten für verschiedene Donator-Dotierungen: 1 ppm, 10 ppm, 100 ppm. Rechts: Temperaturabhängigkeit für 10 ppm Donator-Dotierung.

Die Dünnschicht besteht aus 99.999 % reinem Galliumoxid, was einer Verunreinigungskonzentration von max. 10 ppm entspricht. Die Leitfähigkeit stimmt erstaunlich gut mit den berechneten Werten für 10 ppm Donator-Dotierung überein. Die berechnete Aktivierungsenergie beträgt 1.7 eV (ergibt sich aus der Aktivierungsenergie der Konzentration von 1.05 eV und der Aktivierungsenergie der Beweglichkeit von 0.65 eV), die experimentelle 1.9 eV. Es sind jedoch noch weitere experimentelle Messungen von Leitfähigkeiten in Galliumoxid veröffentlicht. Ein Vergleich mit einer größeren Anzahl von Literaturwerten zeigt, dass letztere eine beträchtliche Streuung aufweisen (siehe Abb. 5.47). Jedoch liegen die berechneten Leitfähigkeiten inmitten der weit gestreuten Werte. Die Aktivierungsenergien sind in den meisten Fällen sehr nahe an dem berechneten Wert (1.7 eV vs. 1.3 - 2.1 eV). Lediglich die experimentelle Aktivierungsenergie eines

Monokristalls ist wesentlich höher mit 3.3 eV, was mit dem vorgeschlagenen Modell nicht erklärt werden kann.

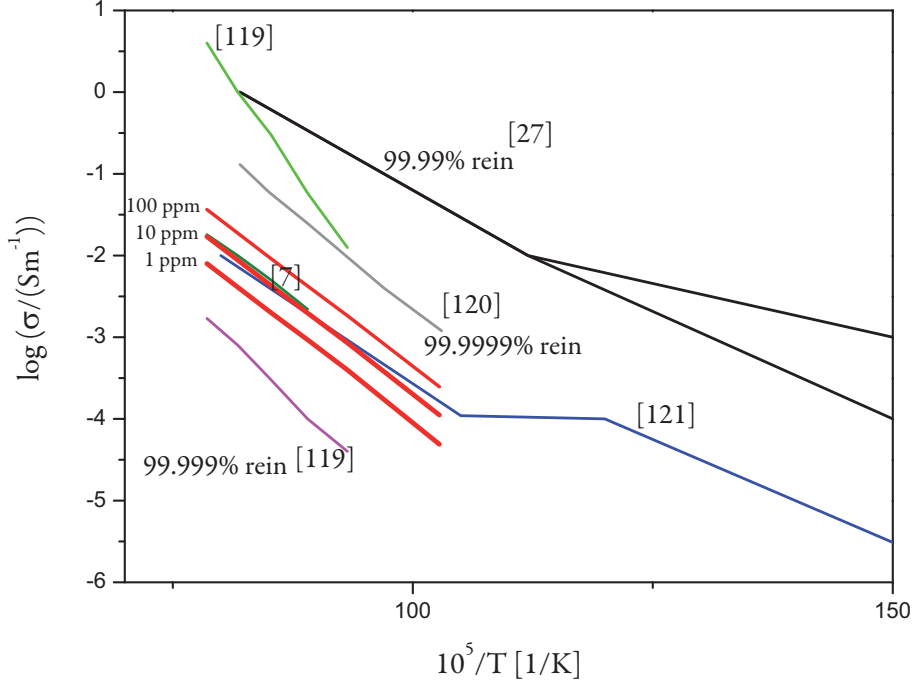


Abbildung 5.47: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der berechneten Leitfähigkeiten mit weiteren Literaturwerten.

Dünnschicht ($E_A = 1.9$ eV) [7], Monokristall ($E_A = 3.3$ eV) und Keramik ($E_A = 2.1$ eV) [119], Keramik ($E_A = 1.9$ eV) [120], Keramik ($E_A = 1.3$ eV) [27] und Keramik ($E_A = 1.8$ eV) [121]. Die dicken roten Linien sind die berechneten Werte für unterschiedliche Dotierungen.

Es soll noch eine qualitative Bemerkung zur Schottky- und Anti-Frenkel-Energie für $T > 0$ K gemacht werden. In Abschnitt 5.1.4 wurde gezeigt, dass für $T = 0$ K die elektronische Fehlordnung um mehr als 1 eV günstiger ist als die Schottky- bzw. Anti-Frenkel-Fehlordnung. Durch die Entropiebeiträge werden aber die Freien Bildungsenergien der Galliumleerstellen und Sauerstoff-Interstitials stark abgesenkt, wohingegen die Bildungsenergien der Sauerstoffleerstellen nur leicht variieren werden. Für die Galliumleerstellen wurde explizit gezeigt, dass die Korrektur $-TS_{\text{form}}$ bei $T = 1200$ K bis zu -1.5 eV betragen kann. Dadurch wird natürlich auch die Schottky bzw. Anti-Frenkel-Fehlordnung wahrscheinli-

cher. Für hohe Temperaturen ist demnach zu erwarten, dass die ionischen Fehlorderungen günstiger sind als die rein elektronische Fehlordnung. Leider konnten die Defektentropien z.B. der Sauerstoffleerstellen aufgrund von imaginären Phononen-Frequenzen nicht genau genug bestimmt werden, um hier eine quantitative Analyse abgeben zu können.

Zusammenfassend kann festgestellt werden:

- Die Bildungsentropie liefert für negativ geladene Defekte für hohe Temperaturen ($T = 1200$ K) Energiebeiträge $-TS_{\text{form}}$ von bis zu -1.5 eV, was nicht vernachlässigt werden kann.
- Die experimentelle p_{O_2} -Abhängigkeit mit dem Exponenten $-1/4$ kann unter Annahme leichter Donator-Dotierung (10 ppm) für den gesamten p_{O_2} -Bereich reproduziert werden.
- Die berechnete Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit (1.7 eV) stimmt gut mit den meisten experimentellen Werten überein (1.3 - 2.1 eV).
- Die Absolutwerte der berechneten Leitfähigkeiten liegen innerhalb der weit gestreuten experimentellen Daten.

6 Migrationsenergien in $\beta - Ga_2O_3$

Um die Relevanz eines Defektes unter verschiedenen experimentellen Gegebenheiten beurteilen zu können, gibt es nicht nur *eine* wichtige Kennziffer, sondern es werden im Allgemeinen eine Vielzahl von Informationen benötigt. Zum einen ist die Konzentration und der Ladungszustand des Defektes sehr wichtig, welche in dem vorigen Kapitel untersucht wurden. Des weiteren sind die Beweglichkeiten der unterschiedlichen Defekte von Interesse, da z.B. die Situation vorstellbar ist, dass der Majoritätsdefekt hohe Migrationsbarrieren aufweist und somit ein Minoritätsdefekt das diffusive Verhalten des Materials dominieren kann. Deshalb sollen im Folgenden einige Migrationsbarrieren von Sauerstoff- bzw. Galliumleerstellen mittels der NEB-Methode berechnet und verglichen werden. Dabei werden für ausgewählte Defekttypen und Migrationspfade auch Defektladungen berücksichtigt. Alle Rechnungen werden mit dem GGA-Funktional durchgeführt.

6.1 Sauerstoff-Migration

Obwohl die Defektkonzentrationen und die daraus abgeleitete Defektstruktur (bei leichter Donatordotierung) ergeben, dass die Sauerstoffleerstellen unter den üblichen experimentellen Bedingungen nicht dominieren (sie werden erst bei niedrigen Partialdrücken als neutrale Leerstellen wichtig), sollen trotzdem verschiedene Sauerstoffsprünge untersucht werden. Zum einen, um ausschließen zu können, dass diese energetisch so niedrig liegen, dass sie - was die Kinetik betrifft - doch wieder wichtig werden. Zum anderen um im Vergleich mit den Galliumleerstellen generelle Tendenzen (anhand des Vergleichs mit der Literatur) für

TCO-Materialien ableiten zu können.

6.1.1 Supercellengrößenabhängigkeit

Als erstes soll jedoch exemplarisch für einen Defekt die Abhängigkeit der Migrationsbarriere von der Supercellengröße bestimmt werden. Dies wird in der Literatur oft vernachlässigt, wobei jedoch eigene Untersuchungen an anderen Systemen gezeigt haben, dass Migrationsbarrieren von Zellen mit z.B. 60 Atomen noch starke finite-size-Effekte zeigen und die Energien dadurch über- bzw. unterschätzt werden. Von einer zuverlässigen DFT-Migrationsbarriere kann erst gesprochen werden, wenn diese nicht mehr stark von der Größe der Supercelle abhängt. Ansonsten kann nach Belieben der gerechnete Wert an den experimentellen Wert mittels Variation der Supercellengröße angepasst werden, wodurch jegliche Aussagekraft der Energien verloren geht. Im Folgenden werde alle Rechnungen mit dem GGA-Funktional durchgeführt, da eine NEB-Rechnung - was die Computerressourcen betrifft - noch aufwändiger ist als gewöhnliche Relaxationen. Insbesondere müssen im Prinzip mehrere Bilder gleichzeitig gerechnet werden, um dem tatsächlichen Migrationspfad nahe zu kommen. Aus diesem Grund sind Rechnungen mit HSE06 in diesem Zusammenhang ausgeschlossen. Als Beispiel wurde hier die Migration einer neutralen Sauerstoffleerstelle $V_{O1}^\times$ entlang der b-Achse von $\beta - Ga_2O_3$ betrachtet (siehe Abb. 6.1). Es wurden die Migrationsenergien für ungeladene Supercellen mit 80, 120, 160 und 240 Atomen berechnet.

Die Migrationsenergie für die 80-Atom-Supercelle beträgt 1.43 eV, für die 120-er Zelle 2.02 eV, für die 160-er Zelle 1.99 eV und für die größte betrachtete Zelle mit 240 Atomen hat diese den Wert 1.90 eV. Die beiden mittleren Zellengrößen weisen also eine Abweichung von der größten Zelle von weniger als 0.1 eV auf, wohingegen die 80-er Zelle eindeutig zu klein ist: die Energiedifferenz beläuft sich hier auf ca. 0.5 eV. Da einerseits bei dem Bestimmen der Migrationsenergien bereits zwei Zellen - im Falle geladener Defekte - mit derselben Zellladung abgezogen werden und somit der Monopolterm der Bildladungswechselwirkung

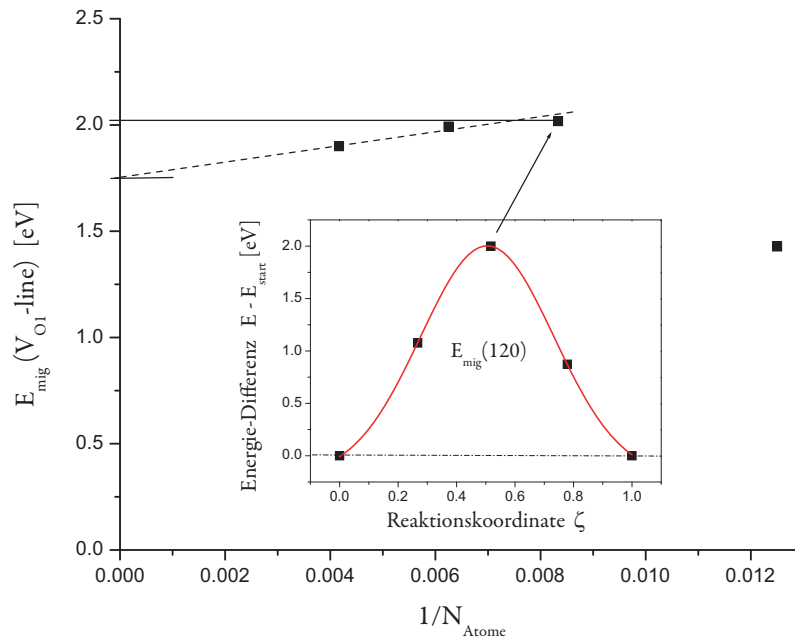


Abbildung 6.1: Superzellengrößenabhängigkeit der Migrationsenergie des Sprunges V_{O1} -line

Es ist außerdem der Verlauf der Gesamtenergie für die Superzelle mit 120 Atomen in Abhängigkeit von der Reaktionskoordinate dargestellt. Bei 3 betrachteten Zwischenbildern ergibt sich die typische Gaußkurvenform.

eliminiert ist und andererseits die elastischen Effekte und höhere Ordnungen der Bildladung mit L_{sc}^{-3} skalieren, trägt man - um auf unendliche Verdünnung der Defekte zu extrapolieren - die Migrationsenergien gegen L_{sc}^{-3} (mittlerer Defektabstand) auf oder wie hier äquivalent gegen $1/N_{\text{Atome}}$ (reziproke Anzahl der Atome). Es stellt sich heraus, dass ab 120 Atomen näherungsweise das erwartete lineare Verhalten erreicht ist (siehe Abb. 6.1: die Werte für die größten drei Zellen liegen auf einer Geraden). Mit größeren Zellen zu rechnen ist aufgrund der Notwendigkeit (insbesondere in Materialien mit niedriger Symmetrie, in denen gekrümmte Migrationspfade zu erwarten sind) mehrere Bilder zu betrachten, mit den vorhandenen Computern nicht möglich. Extrapoliert man anhand der drei Punkte ergibt sich ein Wert von 1.75 eV. Es wurde im Folgenden jedoch nur mit Superzellen mit 120 Atomen gerechnet, um einerseits hinreichend genaue

Energien zu bekommen und andererseits die benötigte Rechenzeit in Grenzen zu halten. Es muss hier aber nochmals herausgestellt werden, dass eine volle finite-size-Korrektur für die restlichen Defekte nicht durchgeführt wurde und deshalb noch ein relativ großer Fehler an den Energien haftet. Realistischerweise beträgt letzterer in etwa 0.2 - 0.3 eV, was die rein elastischen Effekte anbelangt (abgeschätzt durch das finite-size-scaling in Abb. 6.1). Im geladenen Fall können die Bildladungswechselwirkungen wieder mit der Freysoldt-Methode eliminiert werden. Größere Fehler in Ausnahmefällen sind jedoch nicht ausgeschlossen. Insbesondere da nicht klar ist, wie unterschiedlich die elastischen Korrekturen für den Übergangszustand und die normale Defektzelle ausfallen. Trotzdem werden die relativen Energiedifferenzen aussagekräftig bleiben, d.h. es kann bestimmt werden, welche Defekte die niedrigste Migrationsenergie besitzen.

6.1.2 Verschiedene Sauerstoffleerstellen

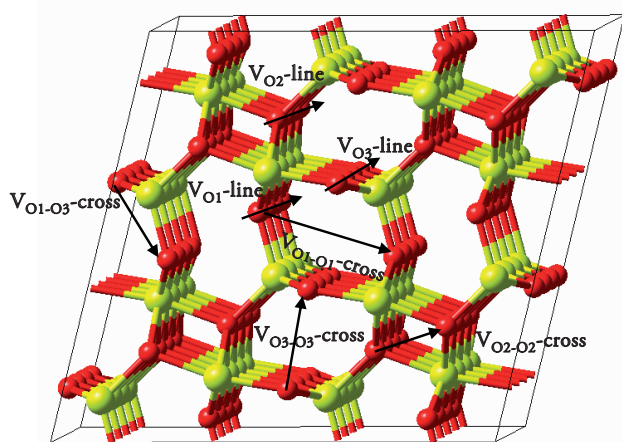


Abbildung 6.2: Verschiedene Sprungtypen von Sauerstoffleerstellen

Es werden unterschiedliche Sprungtypen der Sauerstoffleerstelle berücksichtigt, welche in der Tabelle 6.1 mit dem Namen, der Sprunglänge und der entsprechenden Migrationsenergie aufgelistet sind. Zusätzlich sind die Sprungtypen in Abb. 6.2 dargestellt. Grundsätzlich werden hier zwei Arten

von Sprüngen unterschieden: zum einen Sprünge entlang der b-Achse (V_{O1} -line, V_{O2} -line und V_{O3} -line), die am offensichtlichsten einen Diffusionsweg durch den Kristall bieten: nach jedem dieser Sprünge ist derselbe Sprung wieder möglich, sodass die Kristallstruktur ohne Unterbrechung durchquert werden kann. Zum

anderen werden Sprünge durch die größeren Löcher der monoklinen Struktur betrachtet: V_{O1-O1} -cross, V_{O2-O2} -cross, V_{O3-O3} -cross und V_{O1-O3} -cross. Der Schwerpunkt wird hier nicht auf die Vollständigkeit gelegt, was die verschiedenen Sprungtypen betrifft. Es sind noch einige Sprünge mit ähnlicher Sprunglänge möglich. Es soll lediglich eine halbwegs repräsentative Auswahl vorgestellt werden, um allgemeine Tendenzen des Diffusionsverhaltens extrahieren zu können. Beim Betrachten der Migrationsenergien der neutralen Defekte fällt zum einen

Typ	Länge [Å]	neutral [eV]	geladen (2+) [eV]	F-korr. [eV]
V_{O1} -line	3.35 (3.32)	2.02	1.32	1.08
V_{O2} -line	3.28	2.44	-	-
V_{O3} -line	3.13	3.78	-	-
V_{O1-O1} -cross	4.14	4.91	-	-
V_{O2-O2} -cross	2.64	2.66	-	-
V_{O3-O3} -cross	3.01	3.14	-	-
V_{O1-O3} -cross	3.17 (2.90)	2.03	1.53	1.53

Tabelle 6.1: Migrationsenergien für verschiedene Sauerstoffsprünge (120-Atom-Zelle). F-korr. bezeichnet die Freysoldt-korrigierten Werte. Die Sprunglängen in Klammern sind die Längen für die geladenen Spezies.

auf, dass diese für Sauerstoffmigration relativ groß sind (zum Vergleich: der klassische Ionenleiter CeO_2 besitzt eine Sauerstoffmigrationsenergie von 0.5 - 0.6 eV [122, 123]), jedoch wurden bei TCO-Materialien, z.B. InO_2 , ähnliche Energien berechnet (neutral: 1.53 - 3.93 eV [124]). Für Sprünge entlang der b-Achse ist der Typ V_{O1} -line am günstigsten (siehe Abb. 6.3 links). Es wurden zusätzlich die Sprünge der doppelt-positiv geladenen Defekte $V_{O1}^{\bullet\bullet}$ -line und $V_{O1-O3}^{\bullet\bullet}$ -cross berechnet, da diese die niedrigsten Energien im neutralen Fall aufweisen. Die Energie sinkt nun für $V_{O1}^{\bullet\bullet}$ -line deutlich ab (siehe Abb. 6.3 rechts).

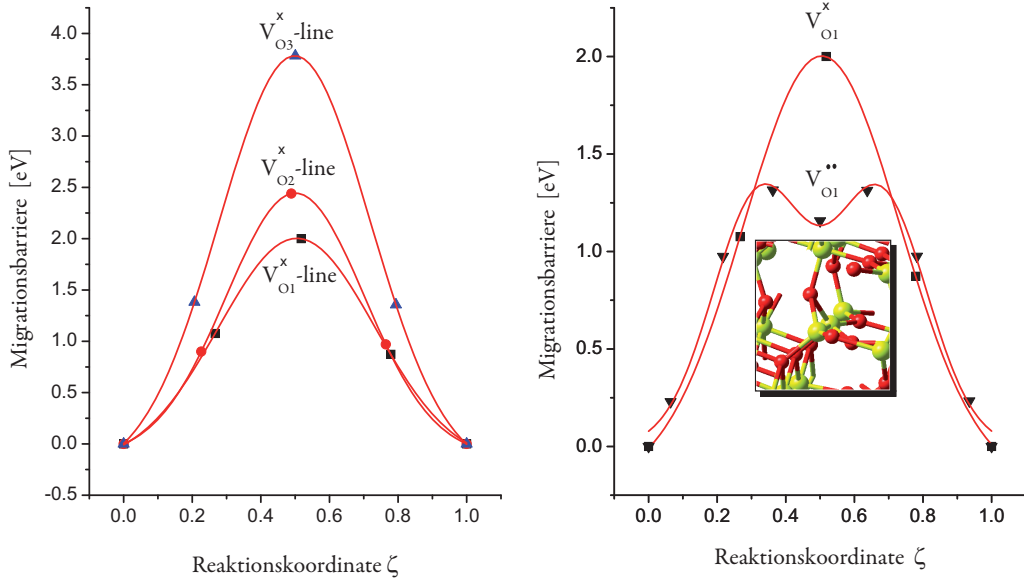


Abbildung 6.3: Migrationsbarrieren verschiedener Sauerstoffsprünge. Links: V_{O1}^x -line, V_{O2}^x -line, V_{O3}^x -line; Rechts: Verlauf der Migrationsbarriere des Sauerstoffsprungs V_{O1}^x -line im geladenen und ungeladenen Fall.

Jedoch ist hier noch die Bildladungswechselwirkung zu berücksichtigen, da höhere Terme als der Monopolterm noch in den Energien enthalten sind. Deswegen wurde eine Freysoldt-Korrektur für die Start- bzw. Übergangszustands-Konfiguration durchgeführt. Dabei wird angenommen, dass sich die Lage des Übergangszustandes durch die Korrektur der Bildladung nicht ändert, was zumindest in dem symmetrischeren Fall des $V_{O1}^{x\bullet}$ -line als gerechtfertigt gelten kann. Da sich nun durch die Korrektur in letzterem Fall die Energie des Start-Zustandes um 0.24 eV mehr anhebt als im Übergangszustand, sinkt die Migrationsenergie um diesen Betrag ab. Die verbleibenden finite-size-Korrekturen sind rein elastischer Natur und können nicht genau angegeben werden (0.2 - 0.3 eV). Zusätzlich fällt auf, dass beim Sprung des geladenen Defektes der Übergangszustand nun ein metastabiler Zustand ist. In Abbildung 6.3 ist auf der rechten Seite die Konfiguration des Übergangszustandes gezeigt: durch eine Art symmetrischer Bindung des migrierenden Sauerstoffions mit den unteren zwei Galliumatomen wird die Energie abgesenkt. Es muss erwähnt werden, dass trotz

der niedrigeren Migrationsenergien der geladenen Defekte, die neutralen Defekte in dem von uns vorgeschlagenen Defektmodell mit Donatordotierung und hoher Fermi-Energie, viel höhere Konzentrationen besitzen (die Bildungsenergie ist um bis zu 2 eV (siehe Abb. 5.27) geringer als für die geladenen Defekte), sodass die Beiträge der geladenen Leerstellen zur Sauerstoffionendiffusion vernachlässigbar sind. Der Vorsprung in der Bildungsenergie der Leerstelle $V_{O3}^{\times}$ gegenüber $V_{O1}^{\times}$ und $V_{O2}^{\times}$ wird jedoch durch die höhere Migrationsenergie mehr als kompensiert, sodass letztlich der Sprung $V_{O1}^{\times}$ -line der wahrscheinlichste Sauerstoffsprung innerhalb unseres Defektmodells bleibt. Dieser Sprungtyp ermöglicht - wie bereits erwähnt - auch eine langreichweitige Diffusion durch das Material.

6.2 Gallium-Migration

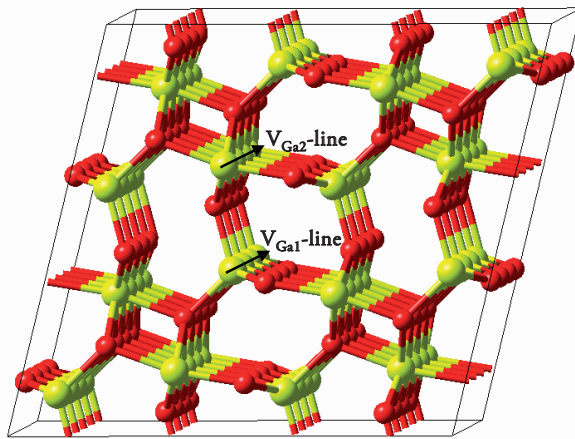


Abbildung 6.4: Verschiedene Sprungtypen von Galliumleerstellen

Da sich anhand der Berechnung der Defektkonzentrationen die Galliumleerstellen als der wichtigste intrinsische Defekt herausstellen, soll nun die Gallium-Migration näher untersucht werden. Hier werden wiederum die Migrationspfade der zwei Galliumleerstellen entlang der b-Achse betrachtet

(siehe Abb. 6.4). Es wurde die Migrationsbarriere sowohl für den geladenen als auch den ungeladenen Defekt berechnet. Es wurde auch versucht andere Pfade zu berechnen, jedoch ergaben sich dort Konvergenzprobleme, sodass nur diese beiden Sprünge eingehender betrachtet wurden. Hierbei stellt sich heraus, dass die Sprünge der Kationenleerstellen bemerkenswert kleine Migrationsbarrieren

besitzen (siehe Tabelle 6.2). Durch Berücksichtigen der Defektladung steigen nun die Migrationsbarrieren an. Die niedrigsten Barrieren haben die Sprünge der Leerstelle $V_{\text{Ga}1}$, jedoch hat die Leerstelle $V_{\text{Ga}1}$ - zumindest in dem für Donatordotierung auftretenden Fall hoher Fermi-Energien, d.h. die Defekte sind voll geladen - eine um 0.6 eV kleinere Bildungsenergie, wodurch dieser Defekt auch in der Diffusion durch die höheren Konzentrationen dominieren sollte.

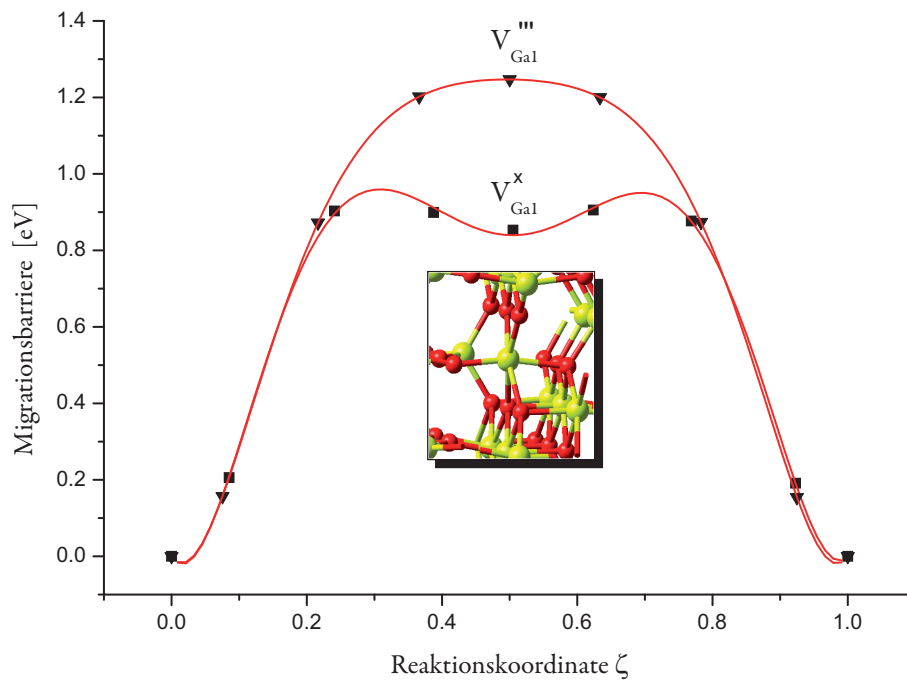


Abbildung 6.5: Verlauf der Migrationsbarriere des Galliumsprungs $V_{\text{Ga}1}$ -line im geladenen und ungeladenen Fall. Das vordere Galliumatom (gelb) ist im Übergangszustand nun oktaedrisch von Sauerstoffen koordiniert. Dahinter ist ein Galliumatom mit typischer tetraedrischen Koordination sichtbar.

Es zeigt sich sowohl für $V_{\text{Ga}1}$ -line (siehe Abb. 6.5) als auch für $V_{\text{Ga}2}$ -line für den neutralen Defekt, dass der Übergangszustand wieder in einem lokalen Energieminimum sitzt. Dies liegt an der oktaedrischen bzw. tetraedrischen Sauerstoff-Koordination des migrierenden Galliumatoms im Übergangszustand (siehe Abb. 6.5 für $V_{\text{Ga}1}$ -line).

Typ	Länge [Å]	neutral [eV]	geladen (3-) [eV]	F-korr. [eV]
V_{Ga1} -line	3.47 (3.25)	0.95	1.25	1.01
V_{Ga2} -line	3.40 (3.11)	1.31	1.46	1.22

Tabelle 6.2: Migrationsenergien für verschiedene Galliumsprünge (120-Atom-Zelle). F-korr bezeichnet die Freysoldt-korrigierten Werte. Die Sprunglängen in Klammern sind die Längen für die geladenen Spezies.

6.3 Vergleich der Migrationsenergien und Zusammenfassung

Beim Vergleich von Gallium- und Sauerstoff-Migration erkennt man einerseits, dass das Laden des Defektes unterschiedliche Effekte für die Galliumleerstellen und die Sauerstoffleerstellen hat. Bei den letzteren ist die Migrationsbarriere der neutralen Defekte sehr groß (> 2 eV) und für die betrachteten geladenen Defekte sinkt sie um ca. 0.5 - 0.9 eV auf 1.53 eV ($V_{\text{O1-O3}}^{\bullet\bullet}$ -cross) bzw. 1.08 eV ($V_{\text{O1}}^{\bullet\bullet}$ -line) ab. Diese Tendenz, dass geladene Sauerstoffleerstellen $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ niedrigere Migrations-Energien haben als die neutralen Spezies, wurde ebenfalls in In_2O_3 beobachtet (neutral: 1.73, 1.53 oder 2.00 eV, geladen: 0.99, 1.28 oder 0.71 eV [124]). Die Galliumleerstellen zeigen den umgekehrten Trend, wie teilweise in In_2O_3 . Es ist jedoch zu betonen, dass eigentlich die Migrationsbarrieren für denselben Sauerstoffpartialdruck oder dieselbe Fermi-Energie verglichen werden müssen, oder noch allgemeiner die Summe der Migrations-Energie und der Bildungsenergie des Defektes für bestimmte thermodynamische Bedingungen. Z.B. sind bei dem vorgeschlagenen Defektmodell (hohe Fermi-Energien aufgrund Donatordotierung) die Galliumleerstellen dreifach negativ geladen und die meisten Sauerstoffleerstellen neutral. In diesem Bild haben die Galliumleerstellen also nicht nur höhere Konzentrationen, sondern auch kleinere Migrationsbarrieren bzw. höhere Beweglichkeiten. Realistische temperaturabhängige Beweglichkeiten könnten z.B. durch eine kinetische Monte Carlo Simulation bestimmt wer-

den [122], in der die berechneten Migrationsenergien als Input dienen könnten (natürlich müsste der Sprungkatalog vervollständigt werden). Dies ist jedoch nicht Ziel dieser Arbeit. Es soll lediglich in einer vorläufigen Analyse die Migration von Sauerstoff- und Galliumleerstellen verglichen werden. Nach den Erkenntnissen aus Abschnitt 6.1.1 muss aber wohl angenommen werden, dass Migrationsenergien für Zellengrößen mit 100- 200 Atomen im Allgemeinen noch nicht auskonvergiert sind und grob abgeschätzt mit einem Fehler von ca. 0.2 - 0.3 eV behaftet sind (elastische Korrekturen). Deshalb sind Vergleiche verschiedener Migrationsenergien auf gleichem Konvergenzlevel (Superzellengröße) definitiv aussagekräftig bezüglich der relativen Ordnung der Energien, jedoch Absolutwerte sollten mit Vorsicht zur Kenntnis genommen werden.

Experimentell bestimmte Aktivierungsenergien der ionischen Leitfähigkeit haben Werte von $E_A^{\sigma_{ion}}(\text{exp}) = 0.63 \text{ eV}$ [27], welche zwar kleiner sind als die hier bestimmten Energien, jedoch liegen die Barrieren der Galliumleerstellen nicht weit davon entfernt. Zusätzlich sind durchaus auch korrelierte Bewegungen der Galliumleerstellen vorstellbar, welche die effektive Barriere und damit die Aktivierungsenergie absinken lassen können. In diesem Kontext ist es wichtig, dass die Konzentration der Galliumleerstellen in unserem Defektmodell *unabhängig* von der Temperatur ist: sie hängt lediglich von der extrinsischen Donatorkonzentration ab. Mit $\sigma_{ion} = |q|euc$ und der Nernst-Einstein-Beziehung $u = qD/(k_B T)$ ist klar, dass durch die Diffusionskonstante D die Migrationsbarriere in die ionische Leitfähigkeit eingeht (siehe Gleichung (3.54)), jedoch ist im allgemeinen Fall ebenfalls die Temperaturabhängigkeit der Konzentration c zu berücksichtigen. Dies ist bei uns nicht nötig und wir können die Migrationsbarrieren direkt mit der experimentellen Aktivierungsenergie vergleichen. Zusammenfassend kann festgestellt werden:

- Die Migrationsenergien geladener Defekte unterscheiden sich zum Teil stark von den entsprechenden der neutralen Defekte ($V_{O1}^{\times}$ -line: 2.02 eV vs. $V_{O1}^{\bullet\bullet}$ -line: 1.08 eV).

- Der Galliumsprung V_{Ga1} -line hat die niedrigsten Migrationsbarrieren, sowohl im neutralen (0.95 eV) als auch im geladenen Fall (1.01 eV). Diese Energien liegen nahe an der experimentell bestimmten Aktivierungsenergie $E_{\text{A}}^{\sigma_{\text{ion}}}(\text{exp}) = 0.63$ eV.

Literaturverzeichnis

- [1] F. Kröger: *The Chemistry of Imperfect Crystals*. North-Holland Pub. Co., 1964.
- [2] J. Maier: *Festkörper: Fehler und Funktion ; Prinzipien der physikalischen Festkörperchemie*. Teubner Studienbücher. Teubner, 2000.
- [3] R. Dreizler und E. Gross: *Density functional theory: an approach to the quantum many-body problem*. Springer, 1990.
- [4] R. O. Jones und O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **61** (1989), 689.
- [5] M. Zinkevich und F. Aldinger, *J. Am. Ceram. Soc.* **87** (2004), 683.
- [6] S. Yoshioka, H. Hayashi, A. Kuwabara, F. Oba, K. Matsunaga und I. Tanaka, *J. Phys.: Condens. Mat.* **19** (2007), 346211.
- [7] M. Fleischer und H. Meixner, *Sensors Actuat. B- Chem.* **4** (1991), 437.
- [8] M. Fleischer, L. Höllbauer und H. Meixner, *Sensors Actuat. B- Chem.* **18** (1994), 119.
- [9] M. Fleischer, V. Wagner, G. Hacker und H. Meixner, *Sensors Actuat. B- Chem.* **26** (1995), 85.
- [10] M. Bartic, C.-I. Baban, H. Suzuki, M. Ogita und M. Isai, *J. Am. Ceram. Soc.* **90** (2007), 2879.
- [11] J. Frank, M. Fleischer und H. Meixner, *Sensors Actuat. B- Chem.* **34** (1996), 373.

- [12] L. Nagarajan, R. A. De Souza, D. Samuelis, I. Valov, A. Borger, J. Janek, K.-D. Becker, P. C. Schmidt und M. Martin, *Nature Mater.* **7** (2008), 391.
- [13] X. Gao, Y. Xia, J. Ji, H. Xu, Y. Su, H. Li, C. Yang, H. Guo, J. Yin und Z. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010), 193501.
- [14] D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart und R. S. Williams, *Nature* **453** (2008), 80.
- [15] T. Harwig, G. J. Wubs und G. J. Dirksen, *Solid State Commun.* **18** (1976), 1223.
- [16] A. Feltz und E. Gamsjäger, *J. Eur. Ceram. Soc.* **18** (1998), 2217.
- [17] J. B. Varley, J. R. Weber, A. Janotti und C. G. V. de Walle, *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010), 142106.
- [18] P. D. C. King, I. McKenzie und T. D. Veal, *Appl. Phys. Lett.* **96** (2010), 062110.
- [19] D. M. Hofmann, A. Hofstaetter, F. Leiter, H. Zhou, F. Henecker, B. K. Meyer, S. B. Orlinskii, J. Schmidt und P. G. Baranov, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002), 045504.
- [20] C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000), 1012.
- [21] F. Oba, A. Togo, I. Tanaka, J. Paier und G. Kresse, *Phys. Rev. B* **77** (2008), 245202.
- [22] J. Neugebauer und C. G. V. de Walle, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996), 1829.
- [23] C. G. V. de Walle und J. Neugebauer, *Nature* **423** (2003), 626.
- [24] E. G. Villora, K. Shimamura, T. Ujiie und K. Aoki, *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008), 202118.

- [25] K. Shimamura, E. G. Villora, T. Ujiie und K. Aoki, *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008), 201914.
- [26] K. Iwaya, R. Shimizu, H. Aida, T. Hashizume und T. Hitosugi, *Appl. Phys. Lett.* **98** (2011), 142116.
- [27] T. Harwig und J. Schoonman, *J. Solid State Chem.* **23** (1978), 205.
- [28] M. Orita, H. Ohta, M. Hirano und H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000), 4166.
- [29] N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda und H. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997), 3561.
- [30] K. Takakura, S. Funasaki, I. Tsunoda, H. Ohyama, D. Takeuchi, T. Nakashima, M. Shibuya, K. Murakami, E. Simoen und C. Claeys, *Physica B: Condens. Mat.* (2011). In Press, Uncorrected Proof.
- [31] M. A. Blanco, M. B. Sahariah, H. Jiang, A. Costales und R. Pandey, *Phys. Rev. B* **72** (2005), 184103.
- [32] H. S. Kim, M. Martin und H. I. Yoo, (2011). Unpublished results.
- [33] Z. Hajnal, J. Miro, G. Kiss, F. Reti, P. Deak, R. C. Herndon und J. M. Kuiperberg, *J. Appl. Phys.* **86** (1999), 3792.
- [34] L. Binet und D. Gourier, *J. Phys. Chem. Solids* **59** (1998), 1241.
- [35] G. Czycholl: *Theoretische Festkörperphysik*. Springer-Lehrbuch. Springer, 2007.
- [36] V. Fock, *Z. f. Phys. A- Hadron. Nucl.* **61** (1930), 126.
- [37] L. H. Thomas, *Math. Proc. Cambridge* **23** (1927), 542.
- [38] E. Fermi, *Z. f. Phys. A- Hadron. Nucl.* **48** (1928), 73.

- [39] J. Jost und X. Li-Jost: *Calculus of Variations*. Cambridge Studies in Advanced Mathematics. Cambridge University Press, 1998.
- [40] P. Hohenberg und W. Kohn, *Phys. Rev.* **136** (1964), B864.
- [41] M. Levy, *Phys. Rev. A* **26** (1982), 1200.
- [42] W. Kohn und L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140** (1965), A1133.
- [43] J. Harris, *Phys. Rev. A* **29** (1984), 1648.
- [44] S. H. Vosko, L. Wilk und M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58** (1980), 1200.
- [45] J. P. Perdew und A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23** (1981), 5048.
- [46] D. M. Ceperley und B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980), 566.
- [47] J. P. Perdew und Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45** (1992), 13244.
- [48] J. P. Perdew, K. Burke und M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996), 3865.
- [49] W. Kohn, A. D. Becke und R. G. Parr, *J. Phys. Chem.* **100** (1996), 12974.
- [50] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993), 1372.
- [51] J. P. Perdew, M. Ernzerhof und K. Burke, *J. Chem. Phys.* **105** (1996), 9982.
- [52] J. Heyd, G. E. Scuseria und M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **118** (2003), 8207.
- [53] C. Adamo und V. Barone, *J. Chem. Phys.* **110** (1999), 6158.
- [54] G. Kresse und J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54** (1996), 11169.
- [55] G. Kresse und D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59** (1999), 1758.

- [56] K. Schwarz und P. Blaha, *Comp. Mater. Sci.* **28** (2003), 259. Proceedings of the Symposium on Software Development for Process and Materials Design.
- [57] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50** (1994), 17953.
- [58] R. Dovesi, R. Orlando, B. Civalleri, C. Roetti, V. R. Saunders und C. Zicovich-Wilson, *Z. Kristallogr.* **220** (2005), 571.
- [59] G. B. Bachelet, D. R. Hamann und M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26** (1982), 4199.
- [60] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41** (1990), 7892.
- [61] J. Maier, *Angew. Chem.* **105** (1993), 333.
- [62] J. Maier, *Angew. Chem.* **105** (1993), 558.
- [63] H. Schmalzried: *Solid state reactions*. Monographs in modern chemistry. Verlag Chemie, 1981.
- [64] G. A. Baraff und M. Schlüter, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985), 1327.
- [65] S. B. Zhang und J. E. Northrup, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991), 2339.
- [66] D. B. Laks, C. G. Van de Walle, G. F. Neumark und S. T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991), 648.
- [67] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan und C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **61** (2000), 15019.
- [68] P. Erhart, K. Albe und A. Klein, *Phys. Rev. B* **73** (2006), 205203.
- [69] C. G. V. de Walle und J. Neugebauer, *J. Appl. Phys.* **95** (2004), 3851.
- [70] P. Erhart und K. Albe, *J. Appl. Phys.* **104** (2008), 044315.

- [71] D. Sheppard, R. Terrell und G. Henkelman, *J. Chem. Phys.* **128** (2008), 134106.
- [72] G. H. Vineyard, *J. Phys. Chem. Solids* **3** (1957), 121.
- [73] U. Breier, V. Schott und M. Fähnle, *Phys. Rev. B* **55** (1997), 5772.
- [74] A. R. Allnatt und A. B. Lidiard: *Atomic Transport in Solids*. Cambridge University Press, 1993.
- [75] N. Ashcroft und D. Mermin: *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissensch.Vlg, 2007.
- [76] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso und P. Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.* **73** (2001), 515.
- [77] K. Parlinski, Z. Q. Li und Y. Kawazoe, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997), 4063.
- [78] H. Hellmann, *Z. f. Phys. A- Hadron. Nucl.* **85** (1933), 180.
- [79] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **56** (1939), 340.
- [80] F. Schwabl: *Statistische Mechanik*. Springer-Lehrbuch. Springer, 2006.
- [81] H. J. Monkhorst und J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13** (1976), 5188.
- [82] F. Birch, *Phys. Rev.* **71** (1947), 809.
- [83] F. Murnaghan, *Am. J. Math.* **59** (1937), 235.
- [84] J. Åhman, G. Svensson und J. Albertsson, *Acta Cryst. C* **52** (1996), 1336.
- [85] G. Kresse, M. Marsman und J. Furthmüller: *VASP the GUIDE*.
<http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html>.
- [86] K. E. Lipinska-Kalita, P. E. Kalita, O. A. Hemmers und T. Hartmann, *Phys. Rev. B* **77** (2008), 094123.

- [87] M. Passlack, N. E. J. Hunt, E. F. Schubert, G. J. Zydzik, M. Hong, J. P. Mannaerts, R. L. Opila und R. J. Fischer, *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994), 2715.
- [88] M. Rebien, W. Henrion, M. Hong, J. P. Mannaerts und M. Fleischer, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002), 250.
- [89] L. Wang, T. Maxisch und G. Ceder, *Phys. Rev. B* **73** (2006), 195107.
- [90] K. Yamaguchi, *Solid State Commun.* **131** (2004), 739.
- [91] H. He, M. A. Blanco und R. Pandey, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006), 261904.
- [92] C. Persson, Y. Zhao, S. Lany und A. Zunger, *Phys. Rev. B* **72** (2005), 035211.
- [93] L. J. Eckert und R. C. Bradt, *J. Am. Ceram. Soc.* **56** (1973), 229.
- [94] B. Grabowski, L. Ismer, T. Hickel und J. Neugebauer, *Phys. Rev. B* **79** (2009), 134106.
- [95] S. Lany und A. Zunger, *Phys. Rev. B* **78** (2008), 235104.
- [96] N. D. M. Hine, K. Frensch, W. M. C. Foulkes und M. W. Finnis, *Phys. Rev. B* **79** (2009), 024112.
- [97] G. Makov und M. C. Payne, *Phys. Rev. B* **51** (1995), 4014.
- [98] C. Freysoldt, J. Neugebauer und C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009), 016402.
- [99] G. Mahan: *Many-particle physics*. Physics of solids and liquids. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000.
- [100] R. F. W. Bader, *Accounts Chem. Res.* **18** (1985), 9.
- [101] G. Henkelman, A. Arnaldsson und H. Jónsson, *Comp. Mater. Sci.* **36** (2006), 354.

- [102] Y. P. Feng, A. T. L. Lim und M. F. Li, *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005), 062105.
- [103] P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **34** (1975), 953.
- [104] H. Raebiger, S. Lany und A. Zunger, *Phys. Rev. B* **76** (2007), 045209.
- [105] Y. Le Page, P. W. Saxe und J. R. Rodgers, *Acta Crystallogr. B* **58** (2002), 349.
- [106] J. Robertson und S. J. Clark, *Phys. Rev. B* **83** (2011), 075205.
- [107] J. B. Varley, H. Peelaers, A. Janotti und C. G. V. de Walle, *J. Phys.: Condens. Mat.* **23** (2011), 334212.
- [108] A. Alkauskas, P. Broqvist, F. Devynck und A. Pasquarello, *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008), 106802.
- [109] P. Àgoston, K. Albe, R. M. Nieminen und M. J. Puska, *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009), 245501.
- [110] M. Nakayama und M. Martin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** (2009), 3241.
- [111] J. Osorio-Guillén, S. Lany, S. V. Barabash und A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006), 107203.
- [112] I. Barin und G. Platzki: *Thermochemical Data of Pure Substances*. Bd. 1-2. VCH, 1995.
- [113] G. B. Adams, H. L. Johnston und E. C. Kerr, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952), 4784.
- [114] M. Fleischer, L. Höllbauer, E. Born und H. Meixner, *J. Am. Ceram. Soc.* **80** (1997), 2121.
- [115] A. Janotti und C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **76** (2007), 165202.

- [116] P. Ágoston und K. Albe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** (2009), 3226.
- [117] Y. Mishin, M. R. Sorensen und A. F. Voter, *Philos. Mag., Part A* **81** (2001), 2591.
- [118] B. Grabowski, T. Hickel und J. Neugebauer, *Phys. Rev. B* **76** (2007), 024309.
- [119] M. Fleischer und H. Meixner, *J. Appl. Phys.* **74** (1993), 300.
- [120] T. Sasaki und K. Hijikata, *Proc. Inst. Nat. Sci. Nihon Univ.* **9** (1974), 209.
- [121] L. N. Cojocaru und I. D. Alecu, *Z. Phys. Chem. Neue Fol.* **84** (1973), 325.
- [122] B. Grope, T. Zacherle, M. Nakayama und M. Martin, *Solid State Ionics* (2012). In Press.
- [123] M. Panhans und R. Blumenthal, *Solid State Ionics* **60** (1993), 279.
- [124] P. Ágoston und K. Albe, *Phys. Rev. B* **81** (2010), 195205.