

Ausheilverfahren für Galliumnitrid nach Ionenimplantation

Diplomarbeit
angefertigt von
Ralf Weissenborn
Januar 1999

Lehrstuhl Prof. Dr. G. Maret
Universität Konstanz, Fakultät für Physik
Universitätsstr. 10, 78457 Konstanz

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	3
2. Experimentelle Methoden	4
2.1 Photolumineszenzspektroskopie (PL)	4
2.1.1 Anregung und Rekombinationsmechanismen	4
2.1.2 PL an implantierten Halbleitern	6
2.1.3 PL-Versuchsaufbau	7
2.1.4 Apparatefunktion	8
2.2 Gestörte $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation (PAC)	10
3. Photolumineszenzmessungen an Galliumnitrid	13
3.1 Zuordnung der Linien	13
3.2 Variation der Messtemperatur	17
3.3 Variation der Anregungsleistung	19
4. Ionenimplantation	22
4.1 Cadmium in GaN	23
4.2 Einfluss des Implantationsschadens auf PL-Spektren	23
5. Ausheilverfahren	26
5.1 Tempern unter Stickstoff-Atmosphäre	27
5.2 Tempern unter Ammoniak-Atmosphäre	33
5.2.1 Tempern in der Ampulle	33
5.2.2 Tempern im NH_3 -Fluss	35
5.3 Cd-Ausdiffusion beim Tempern unter N_2 - und NH_3 -Atmosphäre	38
5.4 Tempern mit GaN-Abdeckung	40
5.5 Tempern mit Silizium	43
5.5.1 Tempern unter Si-Atmosphäre	43
5.5.2 Tempern mit aufgedampfter Si-Schicht	45
5.6 Tempern unter Aluminium-Atmosphäre	47
6. Ätzeffekte	53
7. Zusammenfassung	57
8. Literatur	59

1. Einleitung

Das in den letzten Jahren gewachsene Interesse für den III–V-Halbleiter GaN beruht auf der außergewöhnlich großen Bandlücke von 3,5 eV. Dadurch ist GaN besonders für optoelektronische Bauteile im UV-Bereich geeignet. Bei entsprechender Dotierung kann gezielt Lumineszenz über den gesamten sichtbaren Bereich erzeugt werden. Durch Erhöhen der Kristallqualität mittels neuer Wachstumsverfahren und der erstmaligen Herstellung von p-Typ GaN [AMA89] gelang es bereits, sowohl LEDs im blauen Bereich [NAK91], als auch Laserdioden [NAK95] im UV-Bereich herzustellen. Weitere Materialeigenschaften, wie chemische und mechanische Widerstandsfähigkeit und ein hoher Schmelzpunkt, machen das Material zudem z. B. für Hochleistungs- und Hochtemperaturelektronik interessant.

Da die Methode, mittels Ionenimplantation zu dotieren, fester Bestandteil der modernen Elektronik ist, stellt sich die Frage, ob Ionenimplantation auch für das Dotieren von GaN anwendbar ist. Wie sich bald herausstellte, ist das nach dem Implantieren nötige Ausheilen des Implantationsschadens durch Tempern mit großen Schwierigkeiten verbunden. Die zum Ausheilen des Gitterschadens von GaN erforderliche Anlasstemperatur zwischen 1600 K und 1700 K kann ohne besondere Vorkehrungen nicht erreicht werden, da sich das Material bereits bei ca. 1300 K durch Abdampfen von Stickstoff zersetzt.

Ziel dieser Arbeit war es, ein geeignetes Ausheilverfahren für GaN nach Ionenimplantation zu entwickeln, und das Ausheilverhalten mittels Photolumineszenzspektroskopie (PL) zu untersuchen. Zur Charakterisierung der bei der Implantation erzeugten Gitterdefekte in der Nachbarschaft der implantierten Atome wurden in einigen Fällen zusätzlich $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelationsmessungen (PAC) durchgeführt. In Kapitel 2 der Arbeit werden die angewandten Messtechniken mit Schwerpunkt auf der Methode der PL erläutert. Anschließend wird in Kapitel 3 ausführlich auf das Lumineszenzverhalten von unbehandeltem GaN eingegangen. Kapitel 4 enthält neben allgemeinen Bemerkungen zur Dotierung mittels Ionenimplantation auch PL-Spektren, die den durch Implantation von Cadmiumionen erzeugten Gitterschaden verdeutlichen. In Kapitel 5 werden alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Ausheilverfahren vorgestellt. Das bei zwei der Ausheilverfahren erforderliche Ätzen von GaN erzeugt einen bislang unbekanntem Effekt, worauf in Kapitel 6 hingewiesen wird.

2. Experimentelle Methoden

2.1 Photolumineszenzspektroskopie

Die Photolumineszenzspektroskopie (PL) ist eine von mehreren Methoden zur optischen Charakterisierung von Halbleitern. Diese zerstörungsfreie Messtechnik ist aufgrund des einfachen apparativen Aufbaus und der Vielzahl an Informationen, die man mit ihr sowohl im intrinsischen als auch im extrinsischen Bereich gewinnen kann, weit verbreitet. Neben der Möglichkeit die Bandlücke und Bandkantenverschiebungen zu messen, kann man von den mittels PL messbaren Zuständen in der Bandlücke auf Art und Konzentration von Defekten im Halbleiter schließen [PAN76]. Außerdem lassen sich indirekt Aussagen über Kristallqualität, -homogenität, -oberflächenbeschaffenheit, Gitterstress [DWI97], sowie über das Verhalten des Halbleiters an der Oberfläche und zum Substrat hin machen [SIE97]. Die Tiefenauflösung der PL ist jedoch schlecht. Im Gegensatz zu anderen Methoden erhält man auch keine Informationen über die effektive Masse der Elektronen sowie deren Konzentration und Beweglichkeit im Halbleiter. Ebenso lässt sich die Kristallorientierung mittels PL nicht bestimmen. Da die Methode der PL in vielen Büchern ausführlich beschrieben ist, z.B. [PAN71] oder [PER93], wird im Folgenden nur auf die Grundprinzipien eingegangen.

2.1.1 Anregung und Rekombinationsmechanismen

Wird ein Halbleiter mit Licht bestrahlt, dessen Energie größer als die Energie seiner Bandlücke ist, so wird das Licht von Elektronen unterhalb der Valenzbandkante absorbiert, indem diese ins Leitungsband angeregt werden. Von dort relaxieren sie durch Erzeugung von Phononen in Zustände an der Unterkante des Leitungsbandes, wo sie noch eine gewisse Lebensdauer besitzen. Während dieser Zeit können sie im Kristall diffundieren, bevor sie einen Übergang in einen tieferliegenden Zustand in der Bandlücke oder ins Valenzband durchführen. Der in dieser Arbeit untersuchte direkte III-V-Halbleiter GaN [Per92] besitzt eine Bandlücke von 3,405 eV bei Raumtemperatur [GRI96] und wird mit dem Licht eines He-Cd-Lasers mit der Energie von 3,815 eV angeregt.

Wird beim Übergang eines Leitungselektrons in einen tiefer liegenden Zustand ein Photon emittiert, so handelt es sich um einen sogenannten strahlenden Übergang. Die Energie des Photons entspricht hierbei der Energiedifferenz zwischen Ausgangs- und Endzustand. Ein Elektron kann zum Beispiel von der Leitungsbandunterkante mit einem Loch an der Valenzbandoberkante rekombinieren. Dabei wird ein Photon mit der Energie der Bandlücke

ausgesandt. Ebenso können flache Zustände wie Exzitonen- oder Donatorniveaus nahe der Leitungsbandunterkante oder Akzeptorniveaus nahe der Valenzbandoberkante beteiligt sein.

Solche Übergänge können aber auch mit der Erzeugung oder Vernichtung von Phononen verbunden sein, sodass sich die Photonenenergie um den Betrag der Phononenenergie verringert bzw. erhöht. Dies spielt insbesondere bei indirekten Halbleitern, wie zum Beispiel Silizium, eine wichtige Rolle. Aber auch bei GaN lassen sich Phononenrepliken der bandkantennahen Übergänge beobachten.

In Konkurrenz zu den strahlenden existieren auch nicht strahlende Rekombinationsmechanismen. Sie sind auf tiefe Störstellen, Versetzungen, Kristallbaufehler oder Oberflächenzustände zurückzuführen, die ein Kontinuum von Zuständen in der Bandlücke erzeugen [PAN71].

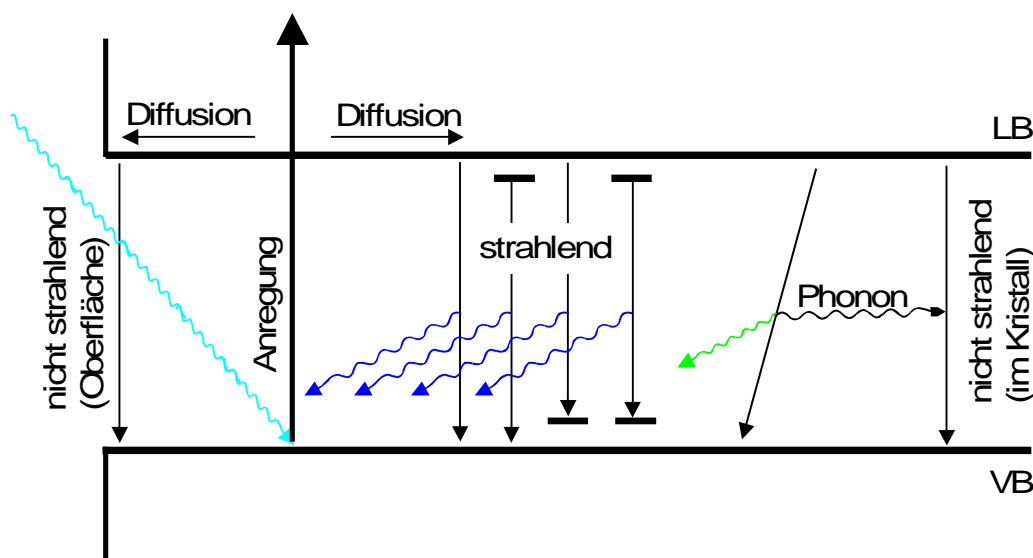


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Anregungs- und Rekombinationsvorgänge in einem Halbleiter bei Photolumineszenz.

Die ins Leitungsband angeregten Elektronen rekombinieren demnach über verschiedene Rekombinationskanäle (Abb. 2.1), wobei sich bei kontinuierlicher Anregung ein Fließgleichgewicht zwischen Anregungsrate, Ladungsträgerdiffusion und den verschiedenen Rekombinationsraten einstellt [MAG95]. Tritt ein Defekt, der einen bestimmten Zustand verursacht, in geringer Konzentration auf, so wird die Rekombination durch die anderen Rekombinationskanäle dominiert, und die PL-Intensität dieses Übergangs steigt mit zunehmender Konzentration an. Wenn die Konzentration eines Defektes jedoch so hoch ist, daß fast alle angeregten Elektronen über diesen Zustand rekombinieren, so kann es passieren, dass sich die Intensität dieses Übergangs nicht weiter mit der Defektkonzentration erhöht. Das

System befindet sich dann in der Sättigung und die PL-Intensität dieser Linie hängt nur noch von der Anregungsrate ab.

2.1.2 PL an implantierten Halbleitern

Bei PL-Messungen an mittels Ionenimplantation dotierten Proben muss darauf geachtet werden, dass das Implantationsprofil größtenteils in dem Tiefenbereich des Halbleiters liegt, wo die meisten Rekombinationen stattfinden. Hierbei sind drei Größen relevant. Die Eindringtiefe $1/\alpha$ des anregenden Lichtes bestimmt in welchem Tiefenbereich Elektronen ins Leitungsband angeregt werden. Dort legen sie im Mittel noch die Diffusionslänge L_D zurück, bevor sie rekombinieren. Das gemessene Lumineszenzlicht stammt aus dem durch diese beiden Größen festgelegten Bereich. Die Lage des Implantationsprofils ist durch die Implantationsenergie bestimmt. Nur wenn sie so gewählt wird, dass das gaußförmige Profil im oben beschriebenen Bereich liegt, besteht die Möglichkeit, durch Implantation erzeugte Zustände in der Bandlücke mittels PL zu beobachten.

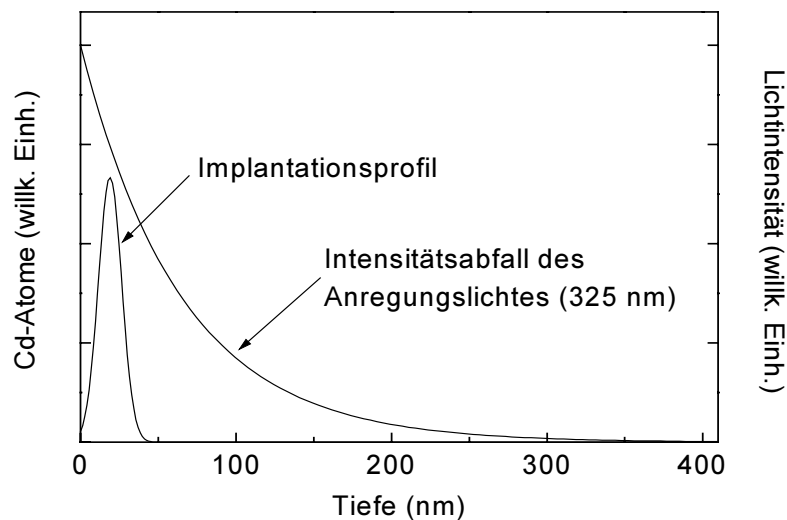


Abb. 2.2: Vergleich des Intensitätsabfalls des Anregungslichtes von 325 nm (3,815 eV) mit der Lage des Implantationsprofils der mit 60 keV implantierten Cd-Ionen in GaN.

Der Absorptionskoeffizient α von undotiertem GaN beträgt $1,55 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [AMA93] bei 325 nm. Die Eindringtiefe des anregenden Laserlichtes beträgt somit $1/\alpha = 64 \text{ nm}$. Mit Hilfe des Simulationsprogrammes TRIM [BIE80] wurde für ^{112}Cd -Ionen mit einer Energie von 60 keV das Implantationsprofil in GaN berechnet. Sein Maximum liegt in einer Tiefe von 19 nm und hat eine Halbwertsbreite von 7,5 nm. Wie in Abb. 2.2 erkennbar ist, liegt das Implantationsprofil vollständig im optisch angeregten Probenbereich. Zur Diffusionslänge der

freien Ladungsträger in GaN ließen sich leider keine Literaturwerte finden. Andere III-V-Halbleiter, wie InP oder GaAs besitzen Diffusionslängen von 1 - 2 μm , was für GaN bedeuten würde, dass nur noch ein geringer Teil der Rekombinationen im implantierten Bereich stattfinden würden.

2.1.3 PL-Versuchsaufbau

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden an einer konventionellen PL-Apparatur (Abb. 2.3) durchgeführt [KIT93]. Die Probe befindet sich in einem mit flüssigem Helium auf 4 K kühlbaren Durchflusskryostaten und ist zum besseren Wärmeaustausch von einer Heliumgasatmosphäre (200 mbar bei RT) umgeben. Die Probentemperatur wird mittels einer geeichten Si-Diode bestimmt, die nahe der Probe auf dem Probenhalter montiert ist. Für Messungen bei höheren Temperaturen ist eine Heizvorrichtung im Kryostat integriert. Der Kryostat kann parallel zur Probenoberfläche verschoben werden. Somit können verschiedene Stellen der Probe angefahren werden, ohne den optischen Strahlengang zu verändern. Zur Anregung wird ein He-Cd-Laser verwendet, der UV-Licht der Wellenlänge 325 nm (3,815 eV) emittiert. Seine maximale Leistung beträgt 14 mW und kann mittels einer Photodiode (D) gemessen werden.

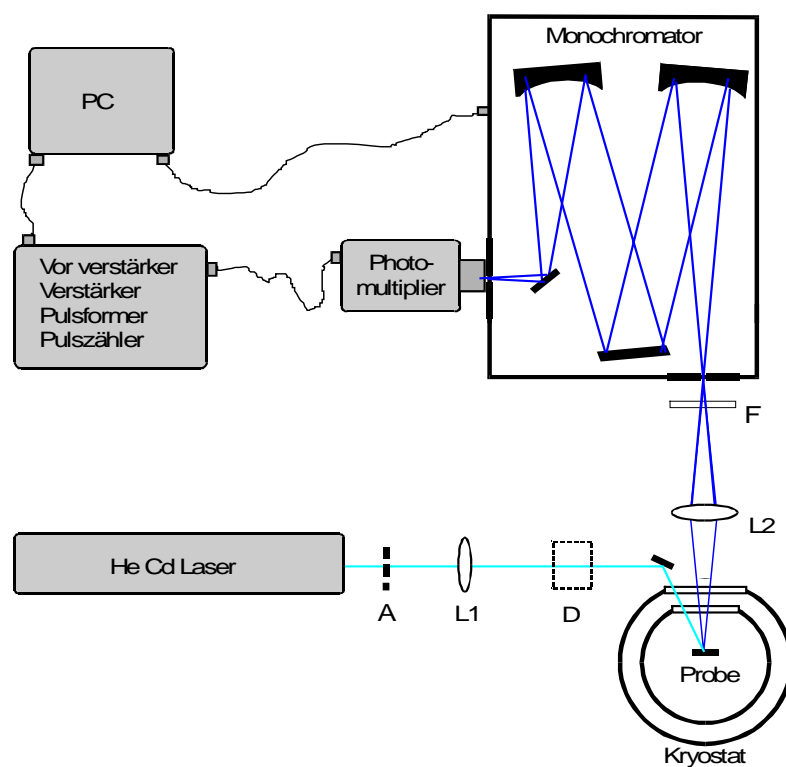


Abb. 2.3: Skizze der verwendeten Photolumineszenzapparatur.

Diese wird hierzu in den Strahlengang eingebracht. Für Messungen, bei denen die Anregungsleistung variiert werden muss, können zur Leistungsabschwächung neutrale Dichtefilter (A) in den Strahlengang eingebracht werden. Mit der Linse L1 wird der Laserstrahl über einen kleinen Umlenkspiegel auf die Probe fokussiert, die so zur Photolumineszenz angeregt wird.

Das Lumineszenzlicht wird mit einem achromatischen Photoobjektiv (L2) gesammelt und auf den Eingangsspalt des Monochromators fokussiert. Um diffus gestreutes Laserlicht auszublenden, wird das Lumineszenzlicht im Messbereich von 340 nm bis 600 nm vor dem Monochromator durch einen erst oberhalb von 340 nm transparenten Filter (F1) vom Typ RG 335 geschickt. Von 600 – 870 nm wird ein Filter vom Typ OG 570 benutzt, um im untersuchten Wellenlängenbereich Beugungseffekte zweiter Ordnung am Monochromatorgitter zu vermeiden. Als Monochromator wird ein $\frac{3}{4}$ -m Gitterspektrometer der Firma SPEX in Kombination mit einem 1200 Linien/mm-Gitter verwendet. Die meisten Messungen wurden bei einer Spaltbreite von 50 μm durchgeführt, wodurch das spektrale Auflösungsvermögen der Apparatur auf 0,05 nm begrenzt ist.

Das durch den Gittermonochromator spektral zerlegte Licht wird am Austrittsspalt mit einem auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Photomultiplier der Firma RCA detektiert. Das Signal des Detektors wird verstärkt, zum Puls gewandelt und als Ereignis registriert. Die Anzahl der registrierten Ereignisse ist dabei proportional der Photolumineszenzintensität. Ein Rechner, der auch die Gitterstellung des Monochromators steuert, liest die gezählten Ereignisse aus und ordnet sie den eingestellten Wellenlängen zu. Durch schrittweises Durchfahren des gesamten Wellenlängenbereichs (340 – 870 nm) erhält man ein vollständiges PL-Spektrum. Hierbei wurde zumeist im Bereich 340 – 600 nm eine Schrittweite von 0,5 nm und im Bereich von 600 – 870 nm eine Schrittweite von 2 nm gewählt.

2.1.4 Apparatfunktion

Sowohl die Quanteneffizienz des Monochromatorgitters als auch die Ansprechwahrscheinlichkeit der GaAs-Photokathode des Photomultipliers sind wellenlängenabhängig. Bestimmt man die Abhängigkeit der Nachweisempfindlichkeit des Gesamtsystems von der Wellenlänge, so kann man die mit dieser Apparatur gemessenen Spektren korrigieren. Dies geschieht durch Vergleich des theoretischen Spektrums eines Planckschen Strahlers mit dem Spektrum einer von der Apparatur gemessenen Halogenlampe. Diese Halogenlampe hat in guter Näherung die Intensitätsverteilung eines Planckschen Strahlers:

$$I_P(\lambda) = \frac{I_o}{\lambda^5 (e^{hc/\lambda T} - 1)}$$

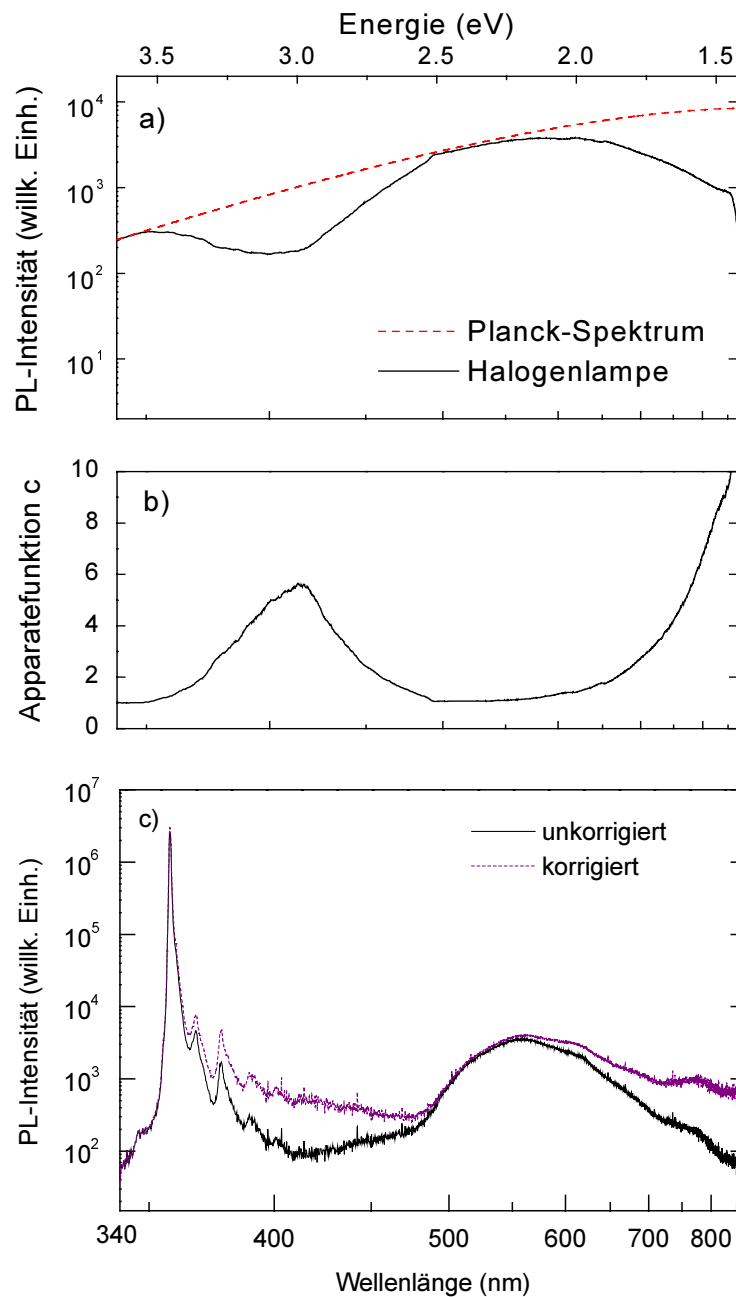


Abb. 2.4 : a) Das berechnete Planck-Spektrum für 3100 K im Vergleich mit dem gemessenen Spektrum einer Halogenlampe. b) Die daraus ermittelte Apparatefunktion. c) Vergleich eines unkorrigierten PL-Spektrums von GaN mit dem entsprechend korrigierten Spektrum.

Abb. 2.4 a) zeigt den Unterschied zwischen einem berechneten Planck-Spektrum I_P bei 3100 K und dem tatsächlich gemessenen PL-Spektrum einer 3100 K heißen [FOR45] Halogenbirne.

Normiert man das Planck-Spektrum auf die maximale Intensität des gemessenen PL-Spektrums I_M und bildet den Quotienten $c = I_P/I_M$, so stellt c die gesuchte Apparatefunktion dar (Abb. 2.4 b)). Zwischen 370 nm und 450 nm steigt die Apparatefunktion bis zu einem

Korrekturfaktor von 5,5 an. Dies wird im wesentlichen durch die geringere Quanteneffizienz des Gitters in diesem Wellenlängenbereich verursacht. In Abb. 2.4 c) wird ein nicht korrigiertes Spektrum von GaN mit seiner Korrektur verglichen.

Da die Korrektur der Spektren erst notwendig wird, wenn man einen Vergleich mit Spektren anstellt, die an anderen Apparaturen gemessen wurden, oder wenn man die Intensitätsverhältnisse der verschiedenen PL-Peaks untersucht, konnte im Rahmen dieser Arbeit darauf verzichtet werden.

2.2 Gestörte γ - γ -Winkelkorrelation (PAC)

Die Methode der gestörten γ - γ -Winkelkorrelation (Perturbed Angular Correlation) benutzt geeignete radioaktive Sondenkerne zur Untersuchung von Festkörpereigenschaften und gehört somit zum Bereich der nuklearen Festkörperphysik. Dabei wechselwirken die Kernmomente des Sondenkerns mit den elektromagnetischen Hyperfeinfeldern in der Probe, wodurch man Aufschluss über den elektrischen Feldgradienten (EFG) und das magnetische Hyperfeinfeld am Kernort des Sondenatoms erhält. Da sich Gitterdefekte in der näheren Umgebung der Sonde in GaN auf den elektrischen Feldgradienten auswirken, lässt sich das Ausheilverhalten des Materials nach Ionenimplantation mit dieser Methode untersuchen. Da der Schwerpunkt dieser Arbeit bei Untersuchungen mittels PL-Spektroskopie liegt, wird hier nur in wenigen Worten auf das Grundprinzip der PAC-Methode eingegangen. Darüber hinaus ist die Methode der PAC ausführlich in der Literatur beschrieben, z. B. [SCH92].

In dieser Arbeit wurde ^{111m}Cd als PAC-Sonde verwendet. Abb. 2.5 zeigt das zugehörige Zerfallsschema. ^{111m}Cd zerfällt mit einer Halbwertszeit von 49 min durch Ausstrahlung von γ_1 in den angeregten Zustand mit Kernspin $5/2$, der mit einer Halbwertszeit von 85 ns unter Ausstrahlung von γ_2 in den ^{111}Cd Grundzustand zerfällt.

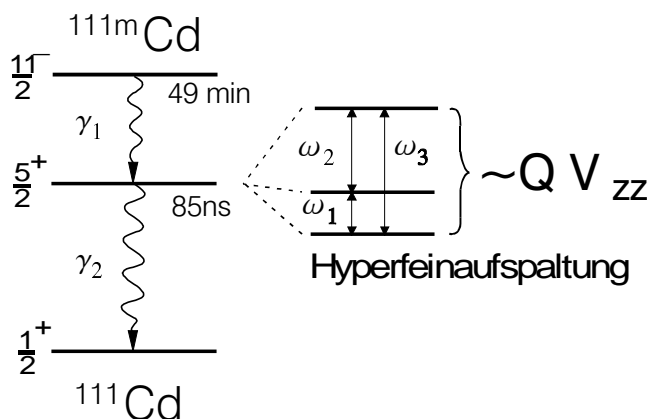


Abb. 2.5: Zerfallsschema von ^{111m}Cd und Hyperfeinaufspaltung des $5/2$ -Niveaus durch einen axial-symmetrischen elektrischen Feldgradienten.

Der Spin 5/2-Zustand spaltet aufgrund der Hyperfeinwechselwirkung des Kernquadrupolmoments Q mit dem elektrischen Feldgradienten V_{ij} am Kernort in drei Niveaus auf. Der elektrische Feldgradient V_{ij} ist durch die zweite Ableitung des elektrostatischen Potentials bestimmt. Er ist ein symmetrischer, diagonalisierbarer und spurfreier Tensor 2. Stufe:

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_j} - \frac{1}{3} (\Delta \Phi) \delta_{ij} \quad , \quad i, j = 1, 2, 3$$

Im Hauptachsensystem ist der elektrische Feldgradient durch das größte Diagonalelement V_{zz} und den Asymmetrieparameter $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ eindeutig bestimmt. Aufgrund der hexagonalen Struktur von GaN wird auch im defektfreien Gitter ein axialsymmetrischer EFG beobachtet ($\eta = 0$).

Zur Bestimmung des elektrischen Feldgradienten misst man die Emission der beiden γ -Quanten eines ^{111m}Cd -Zerfalls in Abhängigkeit des Emissionswinkels und der Koinzidenzzeit. Wurde γ_1 detektiert, so hat man durch Festlegung der γ_1 -Emissionsrichtung eine Selektion von Unterzuständen im Zwischenniveau vollzogen, was eine Ungleichbesetzung der Unterzustände zur Folge hat. Die Emission von γ_2 kann nun wegen der Auswahlregeln nicht mehr in jede Richtung mit gleicher Wahrscheinlichkeit stattfinden, sondern zeigt eine charakteristische, anisotrope Winkelverteilung $W(\Theta)$ bezüglich der Emissionsrichtung von γ_1 , die im Falle eines ungestörten Zerfalls nicht von der Zeit abhängt. Befindet sich der zerfallende Kern jedoch in einem Kristall mit einem elektrischen Feldgradienten am Kernort, so wird die energetische Entartung der Zwischenzustände, aufgrund der Hyperfeinwechselwirkung zwischen dem Kernquadrupolmoment und dem elektrischen Feldgradienten teilweise aufgehoben, und bewirkt eine Zeitabhängigkeit der Winkelverteilung $W(\Theta, t)$. Indem man diese Zeitabhängigkeit der Winkelverteilung misst, kann man über eine Fourier-Analyse des Zählratenverhältnisses $R(t)$ auf ω_1 , ω_2 und ω_3 der Zwischenniveaufspaltung schließen, und somit das Produkt QV_{zz} bestimmen. Da das Kernquadrupolmoment für viele Kerne nicht exakt bekannt ist, wird V_{zz} zumeist nicht explizit berechnet, sondern durch die Quadrupolkopplungskonstante $v_Q = eQV_{zz}/h$ ausgedrückt. In Abb. 2.6 ist eine schematische Darstellung der Messmethode gezeigt.

Sind verschiedene Defekte in der unmittelbaren Sondenumgebung vorhanden, so ist das Sondenatom einer breiten Verteilung von Feldgradienten um einen Mittelwert ausgesetzt, was sich als starke Dämpfung im PAC-Spektrum äußert. Die Quadrupolkopplungskonstante

$\langle v_Q \rangle$ und deren Breite Δv_Q sind daher ein Maß für Gitterdefekte um die lokale Sondenumgebung [PFE93].

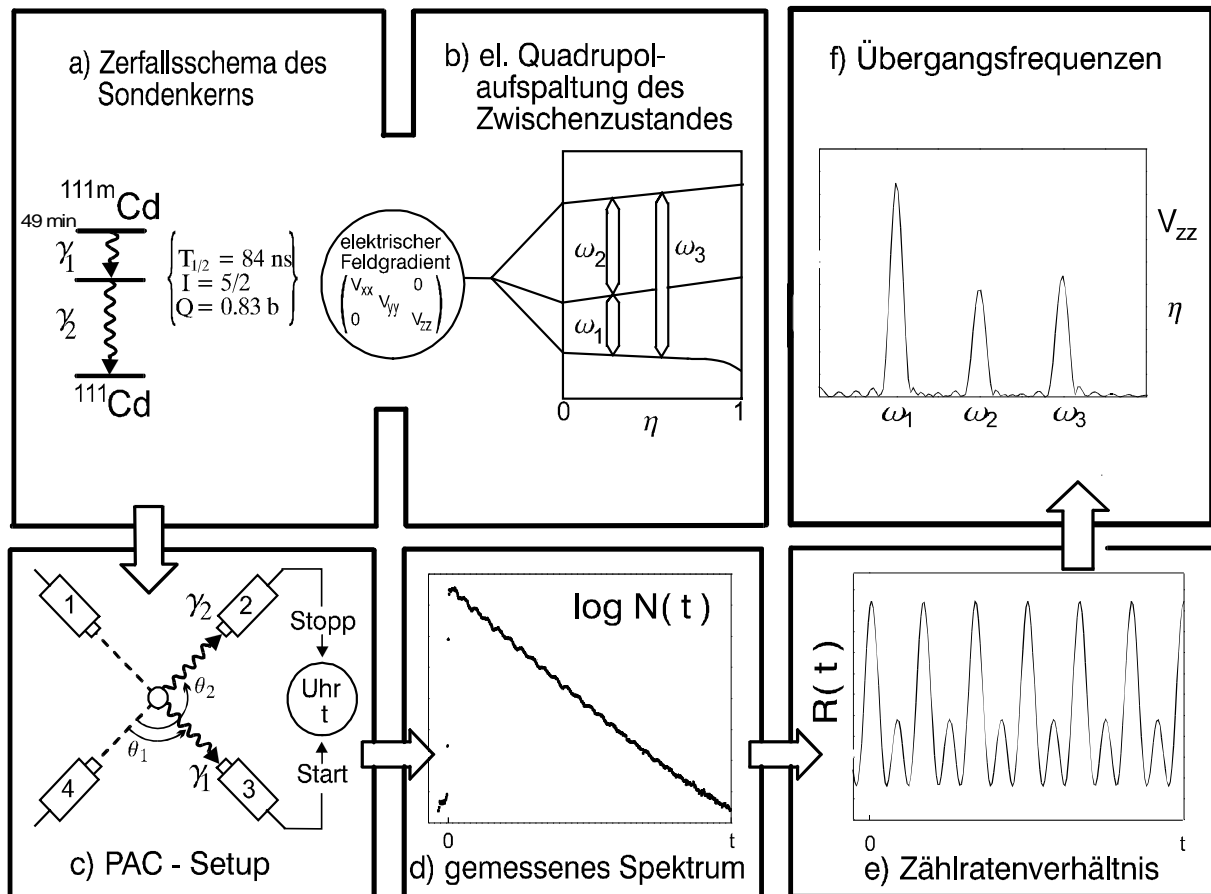


Abb. 2.6: Schematische Darstellung der PAC-Methode (nach [DIP95]): Neben dem Zerfallsschema von ^{111m}Cd (a) ist die Hyperfeinaufspaltung des 5/2-Niveaus durch einen elektrischen Feldgradienten als Funktion des Asymmetrieparameters η gezeigt (b). Im Experiment werden mittels 4 γ -Detektoren koinzidente Ereignisse in Abhängigkeit der Zeit und des Winkels gemessen (c). Aus den gemessenen Zeitspektren (d) wird unter Berücksichtigung der Detektoranordnung das Zählratenverhältnis $R(t)$ berechnet (e). Die Übergangsfrequenzen ω_1 , ω_2 und ω_3 werden durch Fourieranalyse aus $R(t)$ bestimmt. Kennt man das Kernquadrupolmoment, so lässt sich aus den Übergangsfrequenzen der EFG berechnen.

Die Implantationen mit ^{111m}Cd erfolgten an der ISOLDE am CERN in Genf, wo auch alle PAC-Spektren entstanden.

3. Photolumineszenzmessungen an Galliumnitrid

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete GaN wurde von der Firma Cree Research im MOVPE-Verfahren (Metalorganic vapor phase epitaxy) hergestellt. Die 1,5 μm dicke GaN-Schicht wurde auf ein Saphirsubstrat mit AlN als Pufferschicht aufgewachsen. Die c-Achse des hexagonalen Gitters steht dabei senkrecht zur Probenoberfläche. Die Pufferschicht ist nötig, da zwischen GaN und Saphir eine 13-prozentige Gitterfehlانpassung vorliegt [AND97]. Neben diesem Herstellungsverfahren gibt es noch etliche andere [LIG90], die jeweils leicht unterschiedliche Materialeigenschaften erzeugen. Das Problem der Gitterfehlانpassung wird oft durch Verwendung anderer Substrate zu lösen versucht. Hierbei handelt es sich zum Beispiel um SiC, GaAs, ZnO, Si oder LiGaO₂ [AND97]. Grundlegende Materialkonstanten von GaN finden sich in [SEM91]. Die Oberfläche der 5×2×0,5 mm³ großen Proben muss vor einer PL-Messung nicht präpariert werden, da sie aufgrund des epitaktischen Wachstums keine Polierschäden aufweist und auch kein Einfluss von adsorbierten Oberflächenschichten oder Oxiden festzustellen ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Ausheilen des Gitterschadens in GaN nach Ionenimplantation untersucht. Für das verwendete undotierte und Cd-implantierte GaN erstreckt sich der hierfür interessante Rekombinationsbereich von ca. 1,5 eV bis 3,5 eV. Unterhalb von 1,5 eV ist in beiden Fällen keine nennenswerte Lumineszenz beobachtbar, sodass im Folgenden nicht darauf eingegangen wird.

Da es sich auch bei hochqualitativem GaN um ein noch stark inhomogenes Material handelt, schwanken die relativen Intensitäten der PL-Übergänge selbst auf der gleichen Probe um bis zu 20%. Das Normieren der Spektren auf einen bezüglich der Messparameter konstanten PL-Übergang, wie z.B. den (e,C)-Übergang in GaAs [MAG95], macht somit keinen Sinn. Die im Folgenden gezeigten PL-Spektren sind daher unnormiert dargestellt. Um dennoch aussagekräftige Messreihen zu erhalten, wurde auf eine exakte Probenpositionierung besonderen Wert gelegt.

3.1 Zuordnung der Linien

Im Folgenden werden die charakteristischen Merkmale eines bei 4 K aufgenommenen PL-Spektrums von GaN erläutert. Durch Vergleich mit Literaturwerten ([KAS98] und [KOR98]) wurden die einzelnen Linien den entsprechenden Übergängen zugeordnet. Abb. 3.1 zeigt den bandkantennahen Bereich eines bei 4 K gemessenen PL-Spektrums einer unbehandelten GaN-Probe.

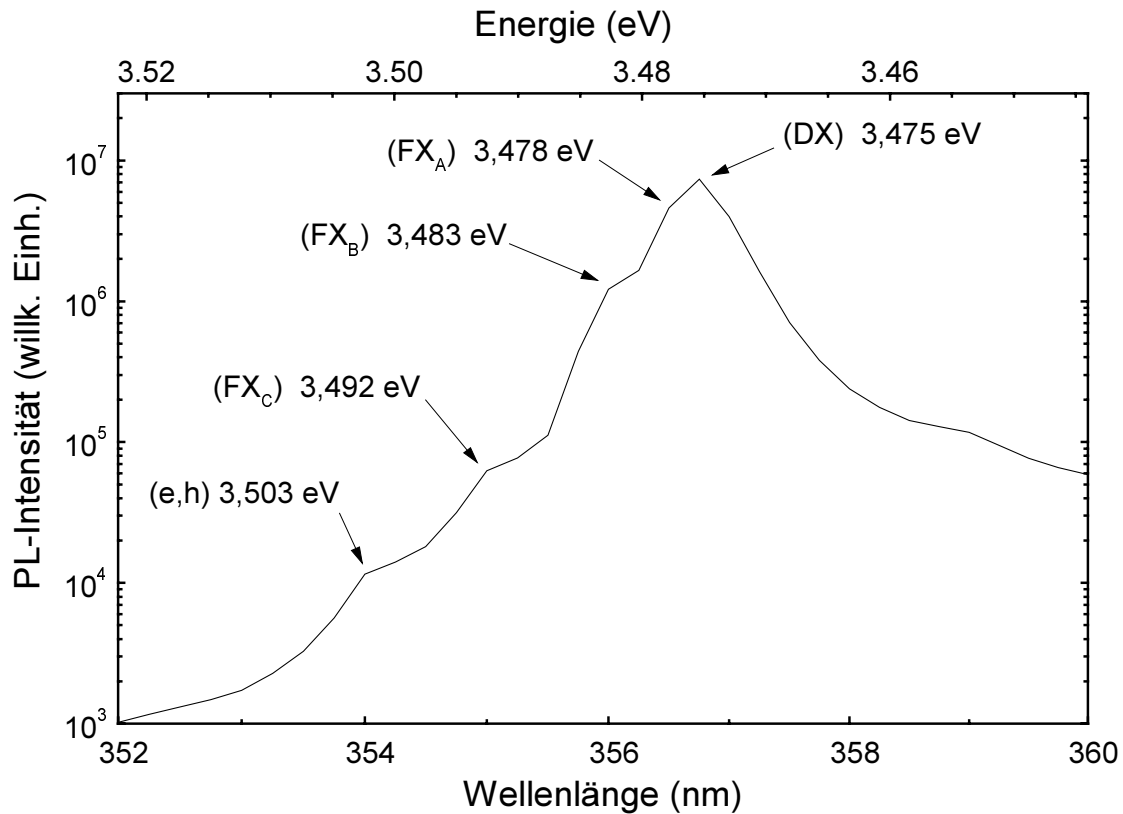


Abb. 3.1: Ausschnitt eines bei 4 K gemessenen PL-Spektrums einer unbehandelten GaN-Probe.

Die Linie mit der größten Energie bei 3,503 eV stammt von der direkten Rekombination (e,h) eines Elektrons aus dem Leitungsband mit einem Loch im Valenzband. Die Energie dieses Überganges entspricht der Größe der Bandlücke in GaN bei 4 K [MON74].

Weitere Rekombinationsmöglichkeiten sind Übergänge unter Beteiligung von Exzitonen. Dabei wird die Energie des beim (e,h)-Übergang emittierten Photons um die Bindungsenergie des Exzitons verringert. Bei 3,492 eV, 3,483 eV und 3,478 eV sind drei Übergänge erkennbar, die der Rekombination eines freien Exzitons zugeordnet werden ((FX_A), (FX_B), (FX_C)). Dass es sich hierbei um drei Linien handelt, lässt sich über die Bandstruktur des Kristalls erklären. Die s-Zustände der Galliumatome bilden das Leitungsband, während die drei p-Zustände der Stickstoffatome das Valenzband formen. Ohne Störung wäre das Valenzband dreifach entartet. Die hexagonale Kristallstruktur und die Spin-Bahn-Wechselwirkungen heben die dreifache Entartung des Valenzbandes jedoch auf, sodass drei verschiedene freie Exzitonen-Übergänge beobachtet werden [KAS98].

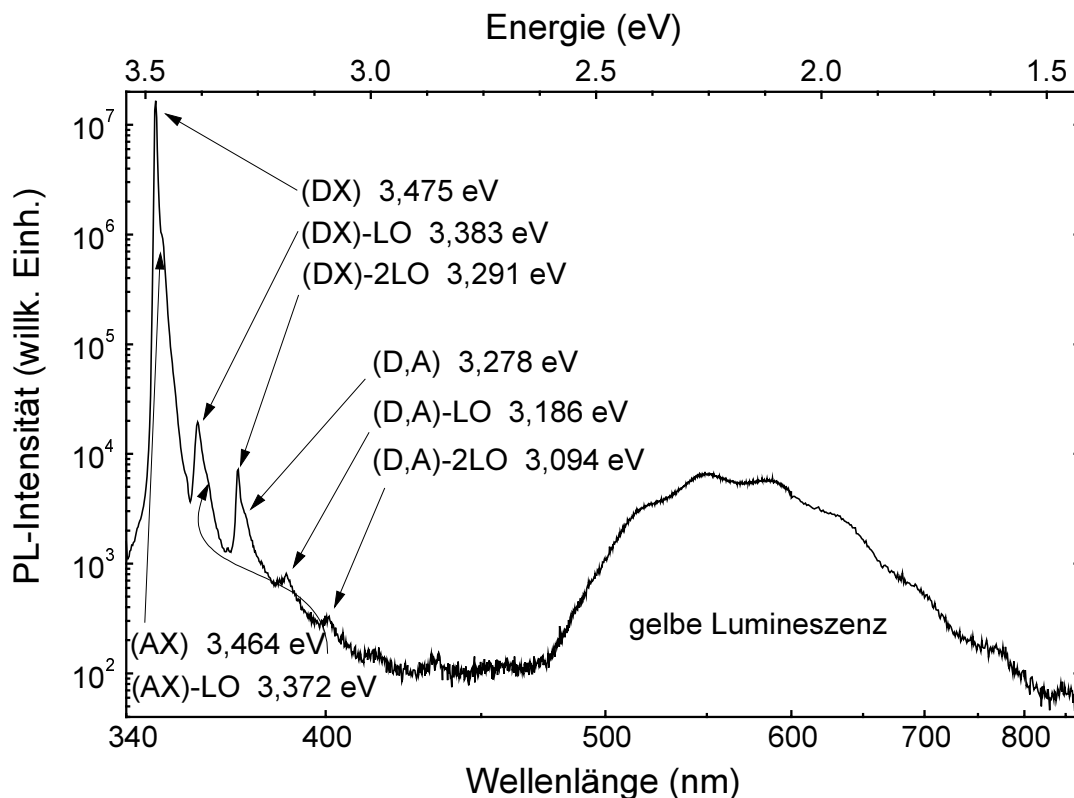


Abb. 3.2: Bei 4 K gemessenes PL-Spektrum einer unbehandelten GaN-Probe: Die bandkanten nahe Lumineszenz mit den dazugehörigen Phononenrepliken und der gelben Lumineszenz im Überblick.

Exzitonen können auch an Donatoren oder Akzeptoren gebunden sein. Das Energieniveau der gebundenen Exzitonen liegt um die Bindungsenergie tiefer in der Bandlücke als das Niveau der freien Exzitonen. Welche Defekte in unseren nominell undotierten GaN-Proben Donatorzustände oder Akzeptorzustände bilden, ist nicht genau bekannt. Der Großteil der strahlenden Rekombinationen erfolgt über donatorgebundene Exzitonen (DX) (Abb. 3.2). Dabei wird Lumineszenzlicht mit 3,475 eV emittiert. Bei einem Teil dieser Übergänge wird zusätzlich ein LO-Phonon mit einer Energie von 92 meV [SEM91] erzeugt, sodass sich eine Phononenreplik der (DX)-Linie bei 3,383 eV befindet. Bei 3,291 eV tritt eine weitere Phononenreplik auf, die auf der Erzeugung von zwei LO-Phononen beruht.

Auf der niederenergetischen Seite der (DX)-Linie befindet sich bei 3,464 eV eine Schulter, die der Rekombination über akzeptorgebundene Exzitonen (AX) zugeschrieben wird. Auch hier ist eine schwach ausgeprägte LO-Phononenreplik bei 3,372 eV zu sehen.

Die Linie bei 3,278 eV wird einem Donator-Akzeptor-Übergang (D,A) zugeordnet. Sie ist nur schwach aufgelöst, da sie sich in der niederenergetischen Flanke der zweiten

Phononenreplik des (DX)-Überganges befindet. Die zwei zugehörigen LO-Phononenrepliken bei 3,186 eV und 3,094 eV sind hingegen deutlich erkennbar.

Das breite Band zwischen 2,6 eV und 1,7 eV ist als gelbe Lumineszenz bekannt. Es gibt mehrere Theorien wodurch sie entstehen könnte. Sie wurde entweder einer “flacher Donator – tiefer Donator-Rekombination” [OGI80] oder einer “tiefer Akzeptor – flacher Akzeptor-Rekombination” [HOF95] zugeschrieben. Ebenfalls in Betracht kommt, dass ein “Doppeldonator – flacher Akzeptor-Übergang” [GLA95] dafür verantwortlich ist. Es gibt noch weitere Erklärungsversuche, von denen letztlich aber keiner experimentell vollständig bestätigt ist. Die oszillierende Struktur der gelben Lumineszenz entsteht durch Vielstrahlinterferenzen in der GaN-Schicht. Durch die Übergänge zum Saphirsubstrat und zur Luft bildet die GaN-Schicht eine Fabry-Perot-Kavität. Gut ausgeprägte Oszillationen der gelben Lumineszenz sind somit ein Indiz für die Homogenität der Schicht und für eine glatte Oberfläche.

In Abb. 3.3 sind nochmals die wichtigsten strahlenden Rekombinationsübergänge der angeregten Elektronen schematisch dargestellt.

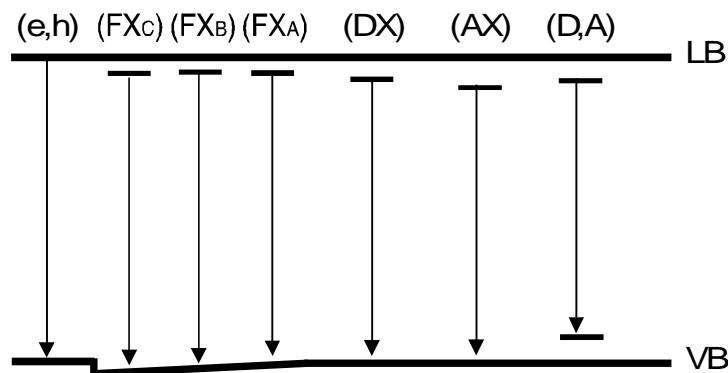


Abb. 3.3: Schematische Darstellung der wichtigsten strahlenden Rekombinationsmechanismen in unbehandeltem GaN. Um das Auftreten der drei freien Exzitonen-Übergänge zu veranschaulichen, ist die Aufhebung der Entartung des Valenzbandes angedeutet.

Es bleibt anzumerken, dass die Energien der Exzitonenübergänge stark von Gitterverspannungen und somit vom Wachstumsverfahren, der Schichtdicke und der Wahl des Substrates abhängen [HIR93] [AMA88]. Selbst bei den in dieser Arbeit verwendeten Proben, die alle vom gleichen Wafer stammen, variiert die Energie eines Überganges bis zu 10 meV.

3.2 Variation der Messtemperatur

Wie bereits erläutert, dominiert bei 4 K die Rekombination über donatorgebundene Exzitonen. Bei höheren Messtemperaturen ändern sich die Verhältnisse jedoch. Abb. 3.4 zeigt den Verlauf der bandkantennahen Übergänge zwischen 5 K und Raumtemperatur.

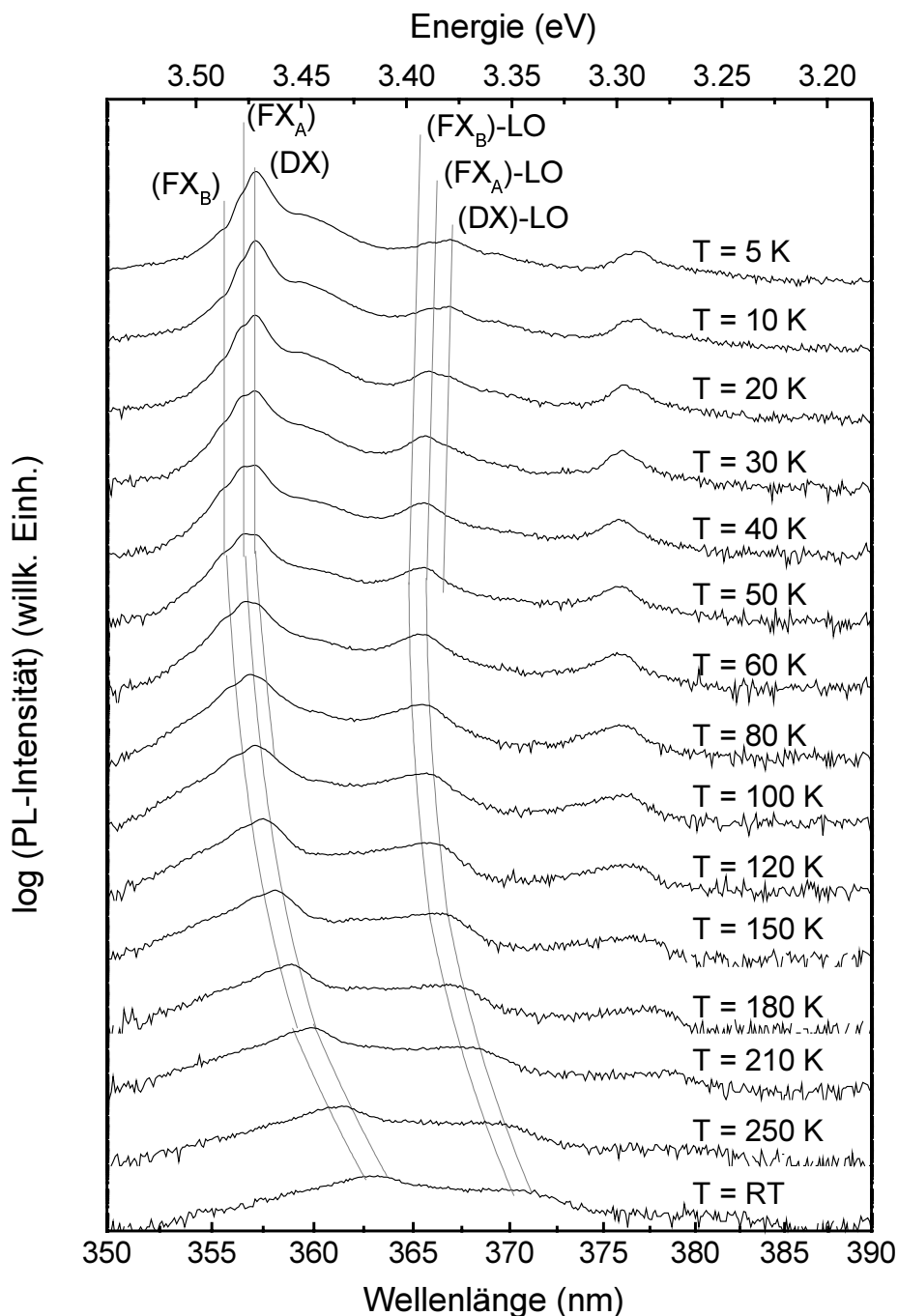


Abb. 3.4: Energieverschiebung der exzitonen Übergänge und der Phononenrepliken bei Variation der Messtemperatur. Die einzelnen Spektren sind vertikal um einen konstanten Faktor gegeneinander verschoben.

Während der (FX_A) -Übergang bei 5 K kaum zu sehen ist, tritt er mit steigender Messtemperatur immer deutlicher hervor. Bei 40 K ist er in etwa so stark wie der des donatorgebundenen Exzitons. Bei weiterer Temperaturerhöhung verschwindet der (DX) -Übergang gänzlich. Auch die durch den (AX) -Übergang verursachte Schulter ist ab 80 K wesentlich schwächer ausgeprägt. Stattdessen treten die (FX_A) - und (FX_B) -Übergänge in diesem Temperaturbereich immer deutlicher hervor. Der Grund hierfür ist die höhere thermische Energie, mit deren Hilfe sich die gebundenen Exzitonen vom Donator bzw. Akzeptor lösen können. Die Bindungsenergie des Exzitons an den Donator, beispielsweise, beträgt nach meinen Messungen $E(FX_A(5\text{ K})) - E(DX(5\text{ K})) = 6\text{ meV}$, was der thermischen Energie bei 70 K entspricht. In diesem Temperaturbereich ist die Verlagerung des (DX) - zum (FX_A) -Übergang beobachtbar. Bei weiterer Temperaturerhöhung nimmt auch die Intensität der freien Exzitonenübergänge aufgrund deren thermischer Dissotiation stark ab (Abb. 3.5 a). Diese Entwicklung spiegelt sich auch in der ersten Phononenreplik wieder. Die Linienverbreiterung der Exzitonenübergänge ergibt sich aus der Unschärferelation aufgrund der mit steigender Temperatur abnehmenden Exzitonenlebensdauer [HAR95]. Die Intensität der gelben Lumineszenz ist über einen weiten Bereich nur schwach temperaturabhängig (Abb. 3.5 a)).

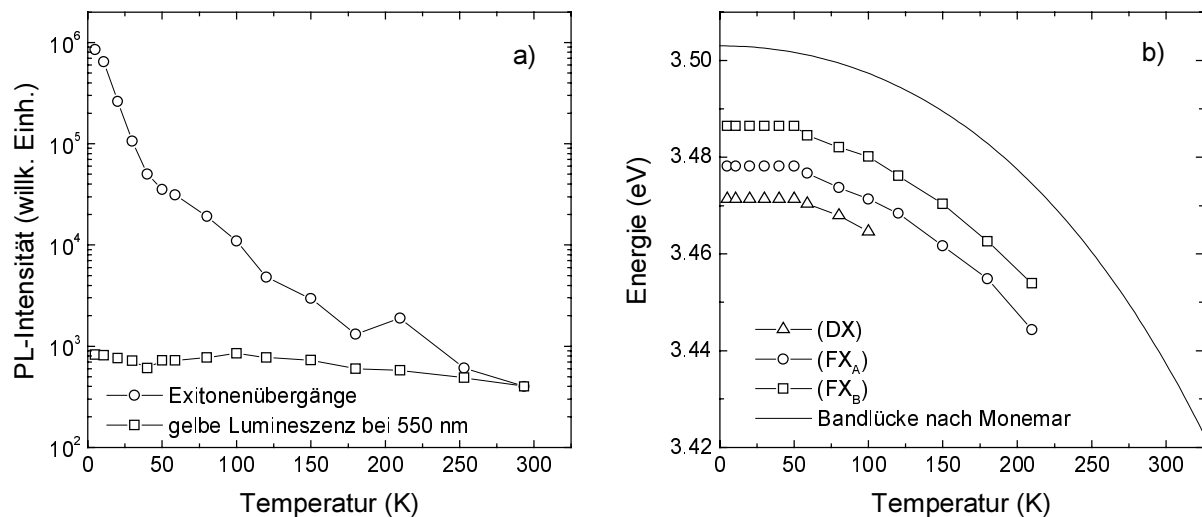


Abb 3.5: a) Temperaturabhängigkeit der PL-Intensität der Exzitonenübergänge und der gelben Lumineszenz, b) Temperaturabhängigkeit der Exzitonenübergangsenergien und der Bandlücke nach [MON73].

Die Verschiebung der Linien zu kleineren Energien ist auf die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke zurückzuführen. Sie kann durch Varshni Formel beschrieben werden [VAR67].

$$E_i(T) = E_i(0) - \frac{\alpha_i T^2}{T + \beta_i}, \quad i = \text{Gap}, (FX_A), (FX_B), (FX_C)$$

B. Monemar et al. [MON74] haben die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke in GaN gemessen und so die Parameter zu $\alpha_G = -5,08 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ und $\beta_G = -996 \text{ K}$ bestimmt. Die Energien der Exzitonenübergänge zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem Verlauf der Bandlücke (Abb. 3.5 b)). Dabei ist ihre Energie um die Bindungsenergie der Exzitonen verringert. Eine Vielzahl an Parametern α_i und β_i ist in [KAS98] und [KOR98] für verschieden gewachsenes GaN zu finden. Die Werte variieren stark.

Wird bei einer Rekombination ein LO-Phonon mit 92 meV erzeugt, so verringert sich die Energie des emittierten Lichtes um $92 \text{ meV} - E_{\text{therm}}$. Bei höheren Messtemperaturen verkleinert sich demzufolge der energetische Abstand zwischen einer PL-Linie und ihrer ersten Phononenreplik um die entsprechende thermische Energie. Dies ist in Abb. 3.4 zu beobachten. Während E_{therm} bei 5 K mit 0,4 meV vernachlässigbar ist, liefern die 25,3 meV bei Raumtemperatur bereits 27% der benötigten Energie zur Erzeugung eines LO-Phonons.

3.3 Variation der Anregungsleistung

In Abb. 3.6 ist die bandkantennahe Lumineszenz von GaN bei 4 K für verschiedene Anregungsleistungen gezeigt. Mit abnehmender Anregungsleistung zeigt sich, dass neben dem Intensitätsverlust im gesamten PL-Spektrum die (D,A)-Linie stärker hervortritt. Eine Erklärung hierfür ist, dass der (D,A)-Übergang bei den verwendeten Anregungsleistungen gesättigt ist, während die benachbarte zweite Phononenreplik des (DX)-Überganges linear von der Anregungsleistung abhängt (siehe unten). Desweiteren erwartet man mit sinkender Anregungsleistung eine Verschiebung der (D,A)-Linie zu kleineren Energien. Sie bewegt sich aus der niederenergetischen Flanke der zweiten Phononenreplik heraus und ist daher deutlicher erkennbar. Erklärt werden kann dieser Effekt unter Berücksichtigung des Coulomb-Terms, der die Wechselwirkung zwischen dem positiv geladenen Donator und dem negativ geladenen Akzeptor beschreibt [PAV94]. Für die Übergangsenergie gilt:

$$E_{D-A} = E_{\text{Gap}} - (E_A - E_D) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r}$$

Im Coulombterm tritt eine $1/r$ -Abhängigkeit auf, wobei r der Abstand zwischen dem am Übergang beteiligten Akzeptor und Donator ist. Mit steigender Anregungsleistung finden vermehrt Übergänge in Zustände näher liegender Akzeptoren statt, da entferntere Akzeptoren bereits gesättigt sind. Somit sollte sich die emittierte (D,A)-Linie zu höheren Energien verlagern. Dies ist in den Spektren der Abb. 3.6 jedoch nicht eindeutig erkennbar, da man, um bei kleinen Anregungsleistungen zu messen, den Eintrittspalt des Monochromators so weit öffnen muss, dass die Auflösung der Linien darunter leidet. Zudem ist die genaue Bestimmung der energetischen Lage des (D,A)-Übergangs für hohe Anregungsleistungen sehr schwierig.

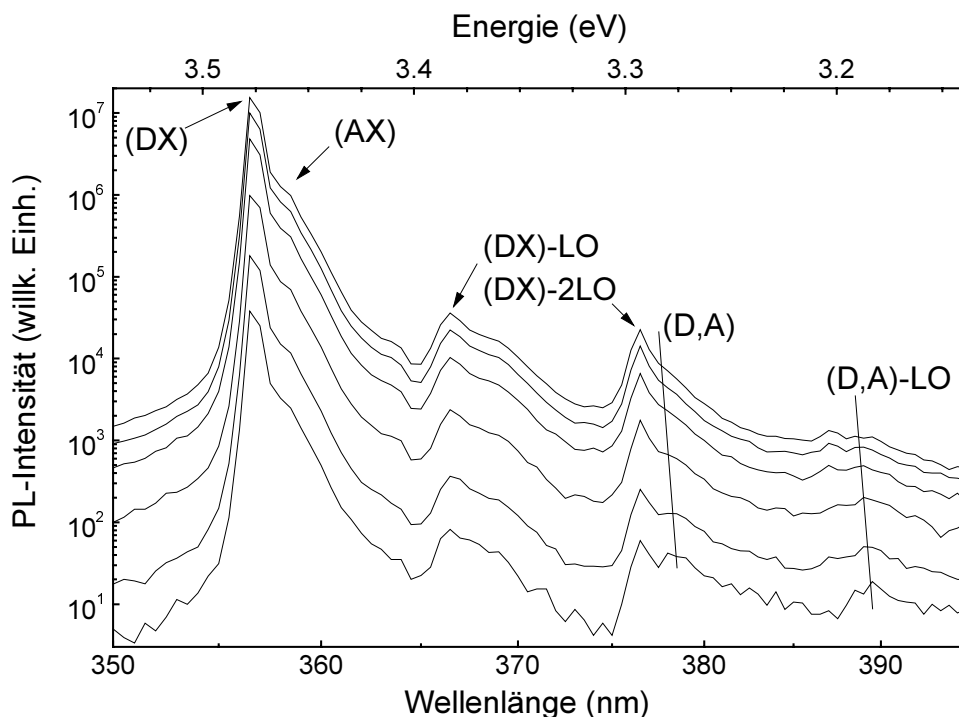


Abb. 3.6: Abnahme der Intensität der bandkantennahen Lumineszenz von GaN bei 4 K durch Verringerung der Anregungsleistung (16 mW, 9 mW, 5 mW, 2 mW, 0,1 mW, 0,01 mW).

Die Anzahl der ins Leitungsband angeregten Elektronen n und der im Valenzband dadurch verursachten Löcher p ist proportional der eingestrahltten Anregungsleistung P . Da in GaN die exzitonischen Übergänge alle konkurrierenden Rekombinationsprozesse stark dominieren, kann näherungsweise davon ausgegangen werden, dass alle angeregten Elektronen mit den erzeugten Löchern Exzitonen bilden. Die Intensität der Exzitonübergänge I_{Ex} ist somit proportional zur Anregungsleistung.

$$P \propto n \approx p \approx n_{\text{Ex}} \propto I_{\text{Ex}}$$

Die vorliegenden Messungen bestätigen diesen Zusammenhang (Abb. 3.7). Auch Grieshaber et al. [GRI96] und Singh et al. [SIN93] messen einen linearen Anstieg der Exzitonintensität mit der Anregungsleistung.

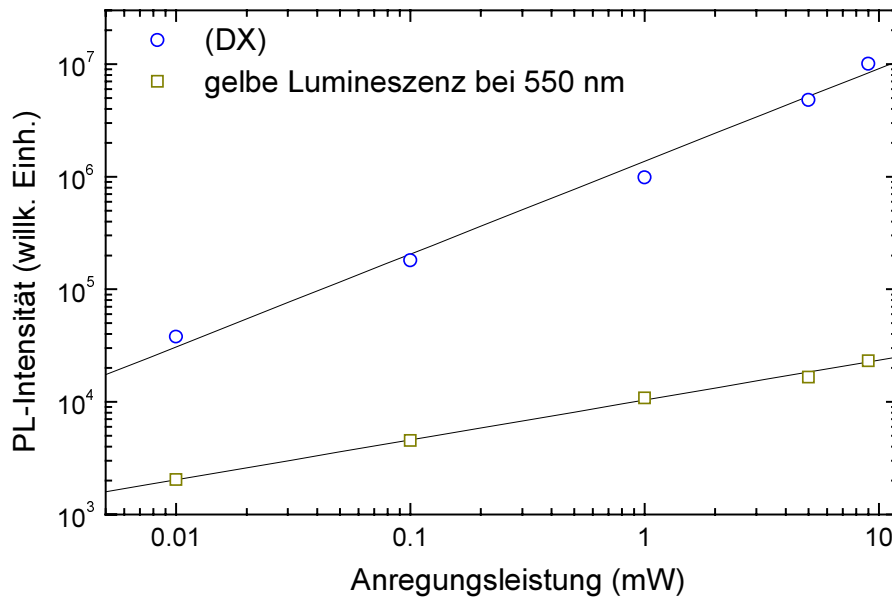


Abb. 3.7: Abhängigkeit der PL-Intensität des (DX)-Überganges und der gelben Lumineszenz von GaN bei 4 K von der Anregungsleistung.

Auch die Intensität der gelben Lumineszenz steigt innerhalb des gemessenen Bereiches linear mit der Anregungsleistung an (Abb. 3.7). Somit führen auch die höchsten in dieser Arbeit verwendeten Anregungsleistungen nicht zu einer Sättigung der gelben Lumineszenz. Erst ab Anregungsdichten von 100 mW/cm^2 kann ein Abweichen vom linearen Anstieg beobachtet werden. Grieshaber et al. [GRIE96] haben gezeigt, dass für hohe Anregungsdichten die Intensität der gelben Lumineszenz mit einer Wurzelabhängigkeit beschrieben werden kann.

4. Ionenimplantation

Indem man ein reguläres Gitteratom durch ein Fremdatom einer anderen Gruppe ersetzt, kann man einen neuen charakteristischen Zustand in der Bandlücke erzeugen und somit die elektrischen und optischen Eigenschaften eines Halbleiters gezielt verändern. Dies kann durch Dotieren bereits beim Wachstumsprozess des Kristalls geschehen, oder nachträglich durch Eindiffusion oder Ionenimplantation.

Vorteile der Ionenimplantation sind die hohe chemische Reinheit der implantierten Ionen aufgrund der Massenseparation, die einfache Dosiskontrolle und die Möglichkeit, durch Verwendung von Masken lokal strukturiert implantieren zu können. Zudem ist es möglich, durch Variation der Implantationsenergie den Tiefenbereich und die Form des Implantationsprofils zu verändern. Im Gegensatz zur Eindiffusion oder der Dotierung beim Kristallwachstum, ist die Ionenimplantation weder von der Temperatur noch von chemischen Löslichkeitsgrenzen abhängig.

Ein großer Nachteil der Ionenimplantation ist der dabei entstehende Gitterschaden. Wird ein Ion mit hoher kinetischer Energie (typ. 30 - 350 keV) in einen Kristall geschossen, so verliert es allmählich diese Energie durch Stöße mit Gitteratomen. Die Versetzungsenergie der Gitteratome beträgt in Halbleitern typischerweise 10 - 30 eV, d.h. es entstehen nicht nur Phononen und ionisierte Gitteratome, sondern ganze Versetzungskaskaden. Die Folge ist eine Anhäufung von Leerstellen und Zwischengitteratomen (Frenkel-Defekte) sowie komplexer Gitterdefekte (Versetzungslinien, etc.). Bei hohen Implantationsdosen ($> 10^{15}/\text{cm}^2$) besteht die Gefahr, dass sich die Gebiete der einzelnen Versetzungskaskaden überlappen und eine amorphe Schicht entsteht [TAN98]. Der Implantationsschaden hängt des Weiteren von der Ionenart und deren Energie ab. Ebenso spielen die Implantationstemperatur und eventuell auftretende Channeling-Effekte bei Einkristallen eine Rolle. Werden die Ionen parallel zu einer Kristallachse eingeschossen, so können sie aufgrund von Klein-Winkel-Streuung innerhalb von "Kristallbahnen" tiefer eindringen, wodurch sich der Gitterschaden großräumiger verteilt. Ein weiterer Nachteil der Methode der Ionenimplantation ist die Begrenzung der Dotiermöglichkeit auf relativ oberflächennahe Schichten. Aufgrund des Gitterschadens sind die implantierten Ionen in der Regel vorerst elektrisch inaktiv. Ihre Aktivierung und ein Ausheilen des Implantationsschadens erreicht man durch Zufuhr von thermischer Energie. Dies wird in Kapitel 5 beschrieben. Gebräuchliche Messmethoden zur Untersuchung des Ausheilverhaltens von Implantationsschäden beim Tempern sind Rutherford-Rückstreuung (RBS), Elektron-Spin-Resonanz (ESR) und Röntgenbeugung.

Mittels Photolumineszenzmessungen lässt sich das Ausheilverhalten und gleichzeitig die elektrische Aktivierung untersuchen.

4.1 Cadmium in GaN

Im Rahmen dieser Arbeit wurde GaN mit $^{112}\text{Cd}^+$ - und $^{111\text{m}}\text{Cd}^+$ -Ionen implantiert. Cadmium kann in GaN als Akzeptor auf einem Galliumplatz wirken und erzeugt ein breites Band, das innerhalb des Bereichs der gelben Lumineszenz beginnt und bei ca. 3 eV endet. Dies wurde sowohl an Cd-dotiertem, als auch an Cd-implantiertem GaN gemessen [ILE72], [PAN76]. Bergman et al. schreiben das Band einer Linie bei 2,95 eV zu, die aufgrund starker Phononenkopplung nicht aufgelöst ist [BER87]. Bei vielen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben erzeugt Cadmium ein zusätzliches Band, das mit einer scharfen Kante bei 3,34 eV beginnt und bis in das andere Band hinein reicht (vgl. Abb. 5.19). In der Literatur wurde dieses Band bisher nicht erwähnt. Es konnte jedoch mittels PL-Messungen an radioaktiv implantierten Proben eindeutig Cadmium zugeordnet werden [STÖ98]. Auf diesem Band befindet sich eine in der Literatur dem Cd oder einer Galliumleerstelle zugeordnete Linie bei 3,23 eV [SEM91].

Ein Vorteil von Cadmium ist, dass das metastabile $^{111\text{m}}\text{Cd}$ als PAC-Sonde geeignet ist, und man so den Einbau von Cd ins Gitter und dessen Ausheilverhalten mit dieser Messmethode untersuchen kann (vgl. Kap. 5). Aufgrund dessen wurde ein Großteil der verwendeten Proben an der ISOLDE am CERN mit $^{111\text{m}}\text{Cd}$ implantiert. Weitere Proben wurden am ADONIS in Konstanz mit stabilem ^{112}Cd implantiert. Dabei betrug die Implantationsenergie immer 60 keV und die Dosis lag zwischen 10^{11} und 10^{14} Cd-Ionen/cm². Das Monte-Carlo-Simulationsprogramm TRIM [BIE80] berechnet für 60 keV-Cd-Ionen ein gaußförmiges Implantationsprofil mit einer mittleren Eindringtiefe von 19 nm und einer Halbwertsbreite von 7,5 nm. Hierbei wurde jedoch nicht berücksichtigt, dass die Ionen parallel zur c-Achse des GaN-Einkristalls eingeschossen wurden. Es ist möglich, dass die tatsächliche mittlere Eindringtiefe der Cd-Ionen aufgrund des bereits erwähnten Channeling-Effektes wesentlich größer ist.

4.2 Einfluss des Implantationsschadens auf PL-Spektren

Bei Ionenimplantation entstehen Gitterdefekte, die die Bandstruktur des Kristalls stark beeinträchtigen und insbesondere als nichtstrahlende Rekombinationszentren das PL-Signal schwächen. Pro Ion errechnet TRIM 1480 durch Stoßkaskaden erzeugte Leerstellen. Das Ausmaß des gesamten Gitterschadens hängt stark von der Implantationsdosis ab. In Abb. 4.1

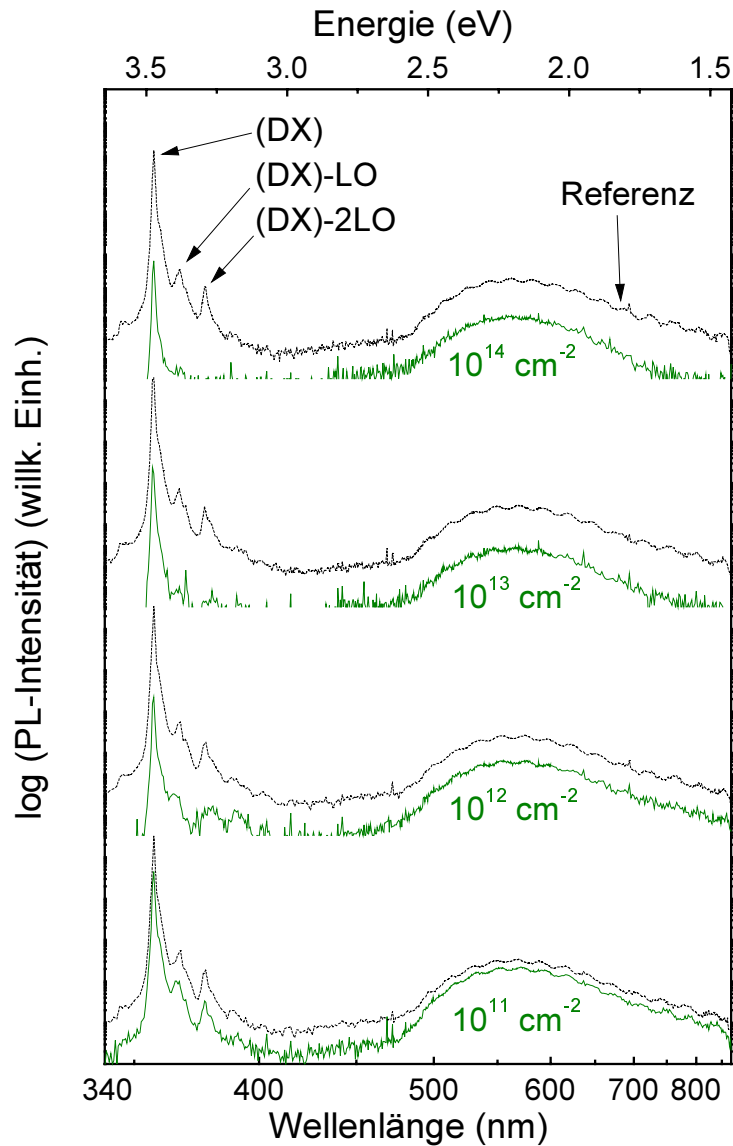


Abb. 4.1: Bei 4,5 K aufgenommene PL-Spektren von ^{112}Cd -implantiertem, nicht getempertem GaN und den zugehörigen, vor der Implantation gemessenen Referenzspektren für unterschiedliche Implantationsdosen. Die Spektren sind um einen konstanten Faktor vertikal gegeneinander verschoben.

sind die PL-Spektren von ^{112}Cd -implantiertem, nicht getempertem GaN für unterschiedliche Implantationsdosen und den zugehörigen, vor der Implantation aufgenommenen Referenzspektren gezeigt. Bei 10^{11} Cd-Ionen/cm² nimmt die Intensität des gesamten Spektrums zwar um 77 % ab, aber seine Form bleibt im Wesentlichen erhalten. Die mit 10^{12} Cd-Ionen/cm² implantierte Probe weist, außer einer weiteren Intensitätseinbuße auf 2,5 % bezüglich des Referenzspektrums, bereits Veränderungen in der Struktur der Phononenrepliken auf. Bei einer Dosis von 10^{14} Cd-Ionen/cm² ist der Gitterschaden so groß,

dass sich keine Phononenrepliken des stark geschwächten (DX)-Überganges mehr bilden. Die PL-Gesamtintensität beträgt nur noch 1,4 % des Referenzwertes.

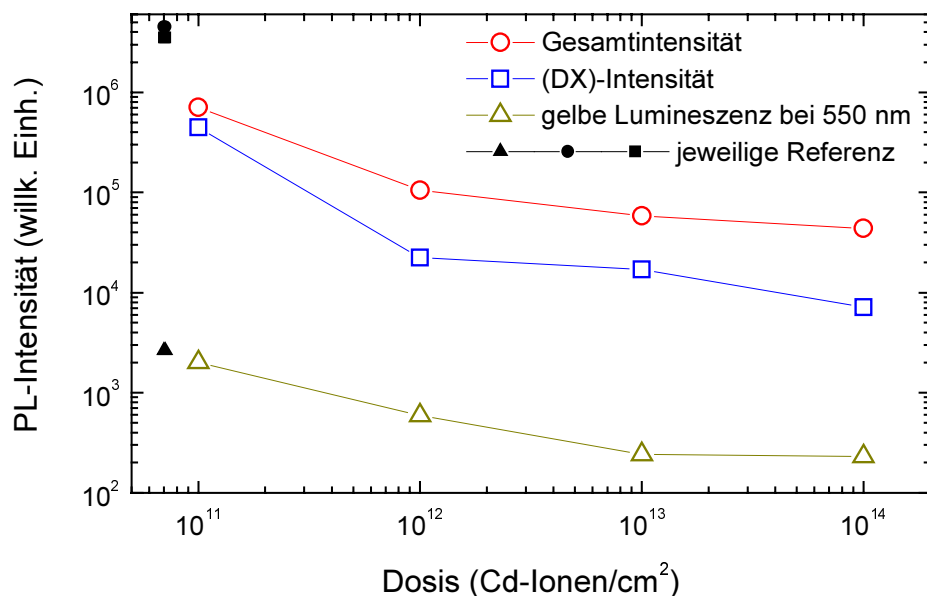


Abb. 4.2: Abnahme der PL-Gesamtintensität, der Intensität der donatorgebundenen Exzitonenübergänge und der gelben Lumineszenz bei 550 nm von nicht getempertem GaN mit zunehmender Cd-Dosis. Die gefüllten Symbole geben die jeweilige PL-Intensität einer nicht implantierten Referenzprobe an.

In Abb. 4.2 ist die PL-Gesamtintensität der Spektren, die (DX)-Intensität, die Intensität der gelben Lumineszenz bei 550 nm und die jeweilige Referenz einer nicht implantierten Probe in Abhängigkeit der Implantationsdosis gezeigt. Während die (DX)-Intensität insgesamt um über zwei Größenordnungen fällt, erweist sich die gelbe Lumineszenz als wesentlich unempfindlicher. Sie nimmt nur um ca. eine Größenordnung ab.

In keinem der Spektren ist ein Anstieg des für Cadmium typischen Bandes zu sehen, was bedeutet, dass es noch nicht elektrisch aktiv ist. Um es zu aktivieren muss thermische Energie zugeführt werden.

Bei den im folgenden Kapitel beschriebenen Experimenten wurden überwiegend Proben mit Implantationsdosen zwischen 10^{11} Cd-Ionen/cm² und 3×10^{12} Cd-Ionen/cm² verwendet.

5. Ausheilverfahren

Der durch Ionenimplantation verursachte Gitterschaden kann durch Tempern wieder ausgeheilt werden. Die hierfür nötige Ausheiltemperatur ist von der Art des Defektes abhängig. Einfache Leerstellen heilen vor doppelten Leerstellen aus. Leerstellenanhäufungen können sich in Versetzungslinien umwandeln, die oft auch bei relativ hohen Anlass-temperaturen stabil sind. Bei hohen Implantationsdosen kann die Löslichkeitsgrenze der implantierten Ionen überschritten werden, sodass sich Ausscheidungen und weitere Phasen bilden können, die das Ausheilen verstärkt behindern [CAR76], [RYS78]. Für viele Halbleiter gilt die Faustregel, dass die Anlass-temperatur 70% der Schmelztemperatur betragen sollte. Der berechnete Schmelzpunkt von GaN liegt bei 2791 K [VEC73]. Demnach müsste GaN bei ca. 1950 K getempert werden. Die in diesem Kapitel vorgestellten Experimente deuten darauf hin, dass GaN aus Sicht der PL bereits bei 1600 K gut ausgeheilt ist.

Das große Problem beim Erreichen dieser Temperatur stellt die beginnende Zersetzung von GaN im Vakuum ab ca. 1000 K durch Abdampfen des Stickstoffs an der Oberfläche dar [GRO74].



Die N-Abdampf- rate ist stark temperaturabhängig [KAR84]. Über 1300 K wird der N-Verlust so stark, dass die verwendeten Proben bei 10 Minuten Tempern im Vakuum bereits starken Schaden nehmen. Bei 1600 K bleiben unter diesen Temperbedingungen nur noch Ga-Tropfen auf dem Saphir-Substrat übrig.

Ziel dieser Arbeit war es, eine geeignete Tempermethode zu finden, die die Stabilität von GaN bis zu den erforderlichen Temperaturen gewährleistet. Der Implantationsschaden soll möglichst gut ausgeheilt und die implantierten Atome aktiviert werden, ohne dass die Probe Schaden nimmt. Im Hinblick auf Implantationen von relativ kurzlebigen radioaktiven Elementen (z. B. $^{111\text{m}}\text{Cd}$ mit $t_{1/2} = 49$ min) für PAC- oder PL-Messungen, sollte das Verfahren zudem möglichst einfach und schnell durchführbar sein.

Die im Folgenden gezeigten PL-Spektren wurden alle bei 4,5 K und mit einer Laserleistung von 13 mW aufgenommen. Beim Implantieren wurde immer ein Teilbereich der Probe abgedeckt. Dieser Bereich diente bei allen Messungen als Referenz. Die durchgezogenen Spektren beziehen sich dabei auf den implantierten Bereich, während die gestrichelten Spektren durch Messen der jeweiligen Referenz entstanden.

5.1 Tempern unter Stickstoff-Atmosphäre

Wird GaN unter Stickstoff-Atmosphäre getempert, so kann der Zersetzung des Materials in gewissen Grenzen entgegengewirkt werden. Das beim Abdampfen von Stickstoff aus GaN zurückbleibende Gallium kann sich erneut mit N-Atomen aus der N_2 -Atmosphäre binden und somit die Zersetzung rückgängig machen. Dieser Prozess ist sehr stark von der chemischen Aktivität des N_2 -Gases abhängig, welche mit steigendem Druck und sinkender Temperatur zunimmt. D. h. je höher die Anlasstemperatur gewählt wird, umso größer muss der N_2 -Druck sein, um das thermische Gleichgewicht der beiden Prozesse zu gewährleisten. Die Thermodynamik dieser Prozesse findet man ausführlich in einer Arbeit von J. Karpinski und S. Porowski behandelt [KAR84]. In Abb. 5.1 wird der von ihnen berechnete und gemessene N_2 -Partialdruck von GaN im thermischen Gleichgewicht gezeigt.

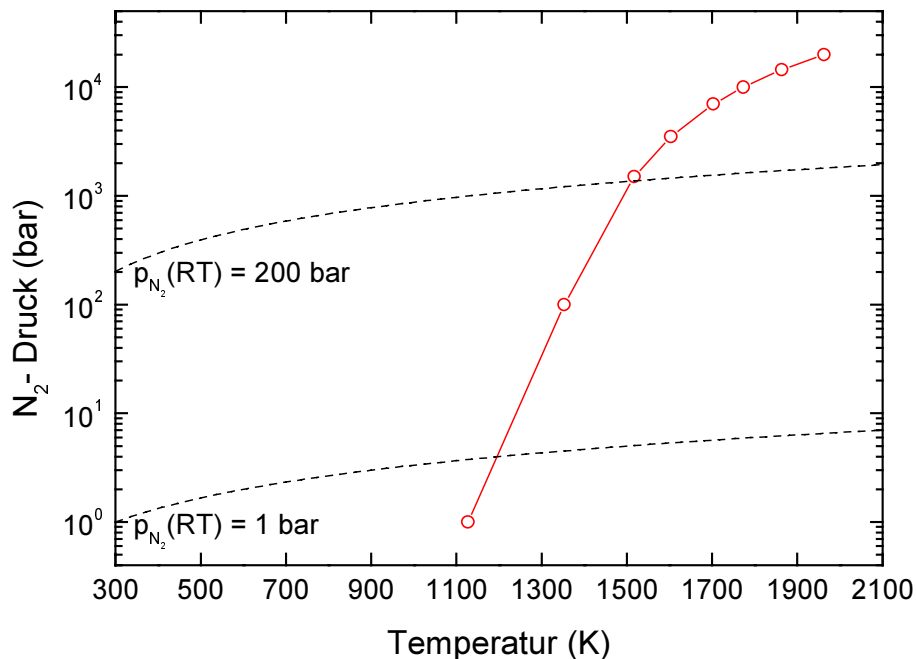


Abb. 5.1: Temperaturabhängigkeit des N_2 -Partialdrucks von GaN im thermischen Gleichgewicht. Die gestrichelten Linien zeigen den isochoren Druckanstieg von N_2 -Gas mit 1 bar bzw. 200 bar Ausgangsdruck bei Raumtemperatur.

Zum Tempern unter N_2 -Atmosphäre wird die GaN-Probe in eine vorher gut ausgeglühte, mehrfach mit N_2 gespülte und schließlich mit 1 bar N_2 gefüllte Quarzglasampulle abgeschmolzen. Wird die Ampulle im Ofen erhitzt, so steigt der N_2 -Druck entsprechend der in Abb. 5.1 gestrichelten Linie an. Sie folgt dem Van der Waals-Gesetz für reale Gase ($a_{N_2} = 0.137 \text{ Pa}\cdot\text{m}^6/\text{mol}^2$, $b_{N_2} = 3.87 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ [HAN95]). Unterhalb von

1190 K ist der herrschende N_2 -Druck größer als der N_2 -Partialdruck von GaN im thermischen Gleichgewicht. Auf diese Art findet in diesem Temperaturbereich keine Zersetzung statt, und die Proben können theoretisch beliebig lange getempert werden.

Ergebnisse der PL-Messungen:

In Abb. 5.2 a) sind die PL-Spektren einer Cd-implantierten ($2,5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, 60 keV) GaN-Probe gezeigt, die mit dieser Methode bei 1173 K getempert wurde. Nach dem Tempern wurde die noch in der Ampulle befindliche Probe in Wasser abgeschreckt. Die einzelnen Spektren wurden nach 10 min, 1 h bzw. 12 h Tempern aufgenommen. Nach jedem der drei Temperschritte war die Probe in optisch gutem Zustand und wies unter dem Mikroskop keine sichtbaren Oberflächenschäden auf. Bereits nach 10 Minuten Tempern bei 1173 K ist das implantierte Cd elektrisch aktiv. Es erzeugt ein breites Band, das in der gelben Lumineszenz beginnt und bis ca. 3 eV reicht. Die Intensität des Bandes steigt im Verhältnis zur gelben Lumineszenz mit der Zeit noch leicht an.

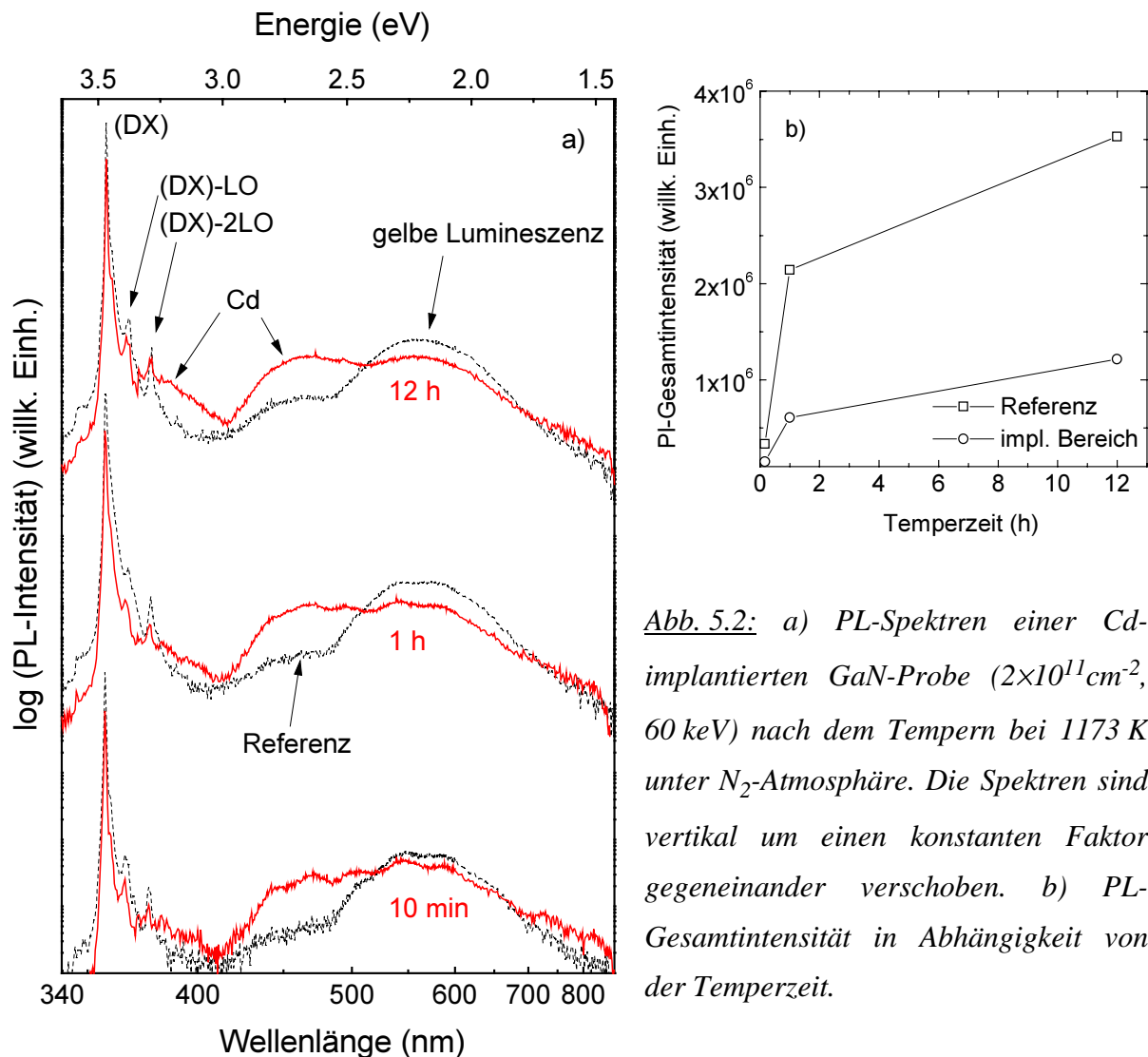


Abb. 5.2: a) PL-Spektren einer Cd-implantierten GaN-Probe ($2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, 60 keV) nach dem Tempern bei 1173 K unter N_2 -Atmosphäre. Die Spektren sind vertikal um einen konstanten Faktor gegeneinander verschoben. b) PL-Gesamtintensität in Abhängigkeit von der Temperaturzeit.

D. h., mit der Zeit werden mehr Cd-Atome ins Gitter eingebaut und elektrisch aktiv. Auch das höherenergetische, gleich danach einsetzende Cd-Band, das bei 3,34 eV mit einer scharfen Kante abbricht, ist nach 12 h Temperzeit am ausgeprägtesten.

Aufgrund der relativ geringen Implantationsdosis ist der Gitterschaden nicht sehr groß. Mit der Temperzeit steigt die Gesamtintensität des Lumineszenzlichtes sowohl im implantierten als auch im Referenzbereich der Probe (Abb. 5.2 b)). Dies kann auf natürliche, beim Wachstum von GaN entstandene Defekte zurückgeführt werden, die beim Anlassen mit der Zeit ausheilen. Der Implantationsschaden konnte hingegen bei 1173 K nicht ausgeheilt werden. Die bandkannennahe und die gelbe Lumineszenz des implantierten Bereichs haben auch nach 12 Stunden nicht die entsprechenden Intensitäten der Referenz erreicht.

Wie zu erwarten war, ist es nötig, höhere Anlasstemperaturen zu wählen. In Abb. 5.3 a) sind die PL-Spektren einer Cd-implantierten GaN-Probe ($1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, 60 keV) gezeigt, die bei unterschiedlichen Anlasstemperaturen mit 1 bar N_2 -Ausgangsdruck getempert wurde. Da mit steigender Temperatur vermehrt Zersetzungserscheinungen von GaN erwartet werden, wurden die einzelnen Temperschritte für jeweils nur 10 Minuten durchgeführt.

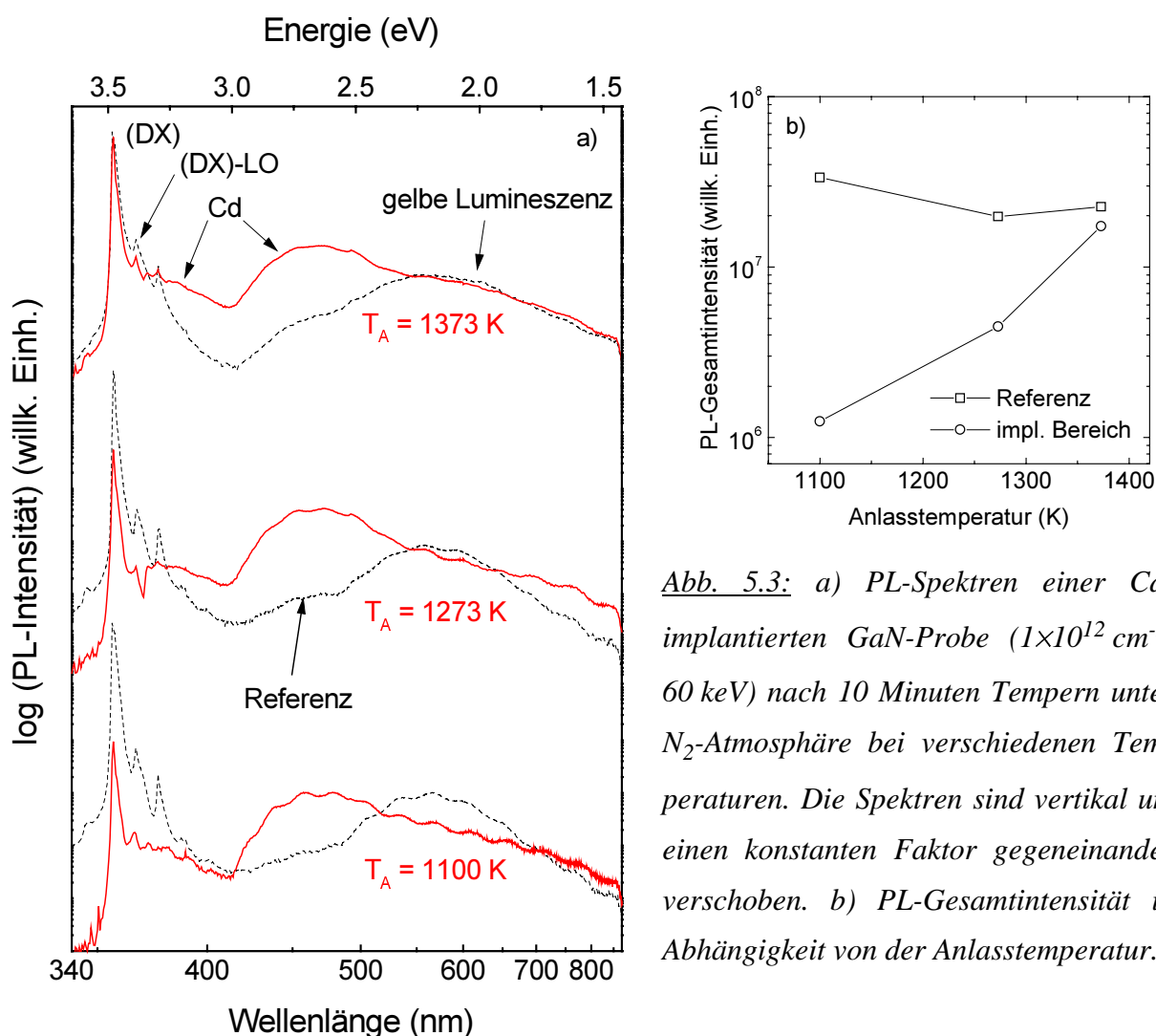


Abb. 5.3: a) PL-Spektren einer Cd-implantierten GaN-Probe ($1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, 60 keV) nach 10 Minuten Tempern unter N_2 -Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen. Die Spektren sind vertikal um einen konstanten Faktor gegeneinander verschoben. b) PL-Gesamtintensität in Abhängigkeit von der Anlasstemperatur.

Die PL-Spektren weisen auf ein kontinuierliches Ausheilen des Implantationsschadens mit steigender Anlasstemperatur hin. Nach Tempern der Probe bei 1373 K hat die Intensität des (DX)-Überganges bereits 79 % des Referenzwertes erreicht. Die PL-Gesamtintensität ist allerdings trotz der zusätzlichen Cd-Bänder nur auf 77 % des Referenzwertes angestiegen. Mit der Erhöhung der Anlasstemperatur ist eine fortschreitende Zersetzung der Probe zu beobachten. Nach dem Anlassen der Probe auf 1100 K waren auch hier noch keine Schäden festzustellen. Das PL-Spektrum weist wie auch nach $T_A = 1273$ K Oszillationen der Intensität aufgrund von Fabry-Perot-Interferenzen auf, was ein Indiz für eine glatte Probenoberfläche ist. Nach dem Tempern bei 1373 K hatte die Probenoberfläche aufgrund des vermehrten Abdampfens von Stickstoff jedoch bereits Schaden genommen. Sie verlor ihren Glanz und war leicht fleckig. Die Ränder der Probe waren stark zersetzt. Nach nochmaligem Erhöhen der Anlasstemperatur auf 1423 K fanden sich etliche kreisförmige Löcher ($\varnothing \approx 50 \mu\text{m}$) in der GaN-Schicht und das Saphir-Substrat trat zum Vorschein. In der Mitte dieser Löcher fand sich zumeist das nach dem N-Abdampfen zurückbleibende Gallium zu einem kleinen Tropfen vereint. Es fällt auf, dass die Intensität des Cd-Bandes relativ zur gelben Lumineszenz nach $T_A = 1373$ K ($I_{\text{Cd}}/I_{\text{g.L.}} = 3,8$) im Vergleich zum Verhältnis nach $T_A = 1273$ K ($I_{\text{Cd}}/I_{\text{g.L.}} = 6$) leicht abgenommen hat. Dies liegt an der Ausdiffusion der Cd-Atome in die N_2 -Gasatmosphäre der Ampulle. Hierauf wird in Kapitel 5.3 nochmals eingegangen. Ebenso ist im Referenzspektrum ein leichter Anstieg der Intensität im Bereich des Cd-Bandes zu beobachten, was durch die Eindiffusion der in der N_2 -Gasatmosphäre enthaltenen Cd-Atome in den Referenzbereich der Probe zu erklären ist.

Das Ausmaß der Zersetzung von GaN beim Tempern unter N_2 -Atmosphäre bei hohen Anlasstemperaturen ist stark von der Temperzeit abhängig. J. C. Zolper et al. [ZOL95] haben nicht implantiertes GaN 15 s bei 1373 K unter N_2 -Atmosphäre in einer RTA-Anlage (Rapid Thermal Annealing) getempert und fanden dabei eine Verringerung der Oberflächenrauigkeit und keine Zersetzungsanzeichen. Bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten konventionellen Öfen war es nicht möglich, kürzer als 10 min zu tempern, da sonst ein Erreichen der gewünschten Anlasstemperatur nicht gewährleistet wäre.

Um das GaN auch bei höheren Anlasstemperaturen zu erhalten, muss entsprechend Abb. 5.1 der N_2 -Druck stark erhöht werden. Wenn man die 200 bar einer Stickstoffflasche als Ausgangsdruck bei Raumtemperatur nutzt, erreicht man mit ca. 1,5 kbar N_2 -Druck die Grenze des thermischen Gleichgewichts bei 1500 K. Die technische Durchführbarkeit dieses Konzepts ist mit großem Aufwand und gewissen Gefahren verbunden, daher wurden in dieser Richtung keine weiteren Versuche unternommen. S. Strite et al. [STR97] gelang es, am

Hochdruck-Forschungszentrum in Warschau Zn-implantiertes GaN (10^{13} cm^{-2} , 200 keV) unter einem N_2 -Druck von 10 kbar über eine Stunde bei 1523 K stabil zu halten. Dabei ist der Implantationschaden weitgehend ausgeheilt. Allerdings wird von starker Diffusion der Zn-Atome berichtet.

Ergebnisse der PAC-Messungen:

Der elektrische Feldgradient (EFG), dem ein Sondenatom ausgesetzt ist, stellt eine charakteristische Größe für die unmittelbare Sondenumgebung dar. GaN besitzt eine hexagonale Gitterstruktur, welche symmetrisch bezüglich der c-Achse ist ($\eta = 0$). Man erwartet daher, dass ein Sondenatom in ungestörter Umgebung lediglich einen, vom Gitter selbst herrührenden Feldgradienten sieht. Sind jedoch verschiedene Defekte in der unmittelbaren Sondenumgebung vorhanden, so ist das Sondenatom einer Verteilung von Feldgradienten um einen Mittelwert ausgesetzt, was sich in einer starken Dämpfung der Anisotropie des PAC-Spektrums äußert. Die Quadrupolkopplungskonstante $\langle v_Q \rangle$ und deren Breite Δv_Q sind daher ein Maß für Gitterdefekte in der lokalen Sondenumgebung.

In Abb. 5.4 sind einige der aufgenommenen PAC-Spektren gezeigt. Das oberste Spektrum zeigt die GaN-Probe direkt nach der Implantation. Aus dem $R(t)$ -Spektrum ist ersichtlich, dass sich die ^{111}mCd -Sonde in einer stark defektreichen Umgebung befindet. Etwa 70 % aller Sondenatome sind einem mittleren Feldgradient mit $\langle v_Q \rangle = 10 \text{ MHz}$ mit einer relativ großen Verteilung von $\Delta v_Q = 72 \text{ MHz}$ ausgesetzt. Die dadurch bewirkte hohe Dämpfung führt zu dem im $R(t)$ -Spektrum auftretenden schnellen Abfall der Anisotropie. Bereits bei einer Anlasstemperatur von 873 K ändert sich dies stark. Die Breite Δv_Q der Frequenzverteilung um jetzt $\langle v_Q \rangle = 5,9 \text{ MHz}$ nimmt auf 3,6 MHz ab. Daran ist deutlich erkennbar, dass ein Ausheilen des Gitterschadens eingesetzt hat. Es sind aber bisher lediglich 60 % der Sondenatome auf regulären Gitterplätzen eingebaut. Die restlichen 40 % der Sondenatome befinden sich in einer so stark gestörten Umgebung, dass die dadurch verursachte EFG-Verteilung zu einem nicht beobachtbaren Anteil führt. Weiteres Erhöhen der Anlasstemperatur auf 1323 K bringt keine signifikante Verbesserung mit sich. Zwar verringert sich der Betrag der mittleren Quadrupolkopplungskonstanten weiter auf $\langle v_Q \rangle = 4,3 \text{ MHz}$ und dessen Breite $\Delta v_Q = 1,8 \text{ MHz}$, jedoch sind auch dann nur 56 % aller Sondenatome auf substitutionellen Gitterplätzen eingebaut. Das Abnehmen des Sondenanteils deutet hierbei eventuell schon auf die beginnende Zersetzung der GaN-Oberfläche hin.

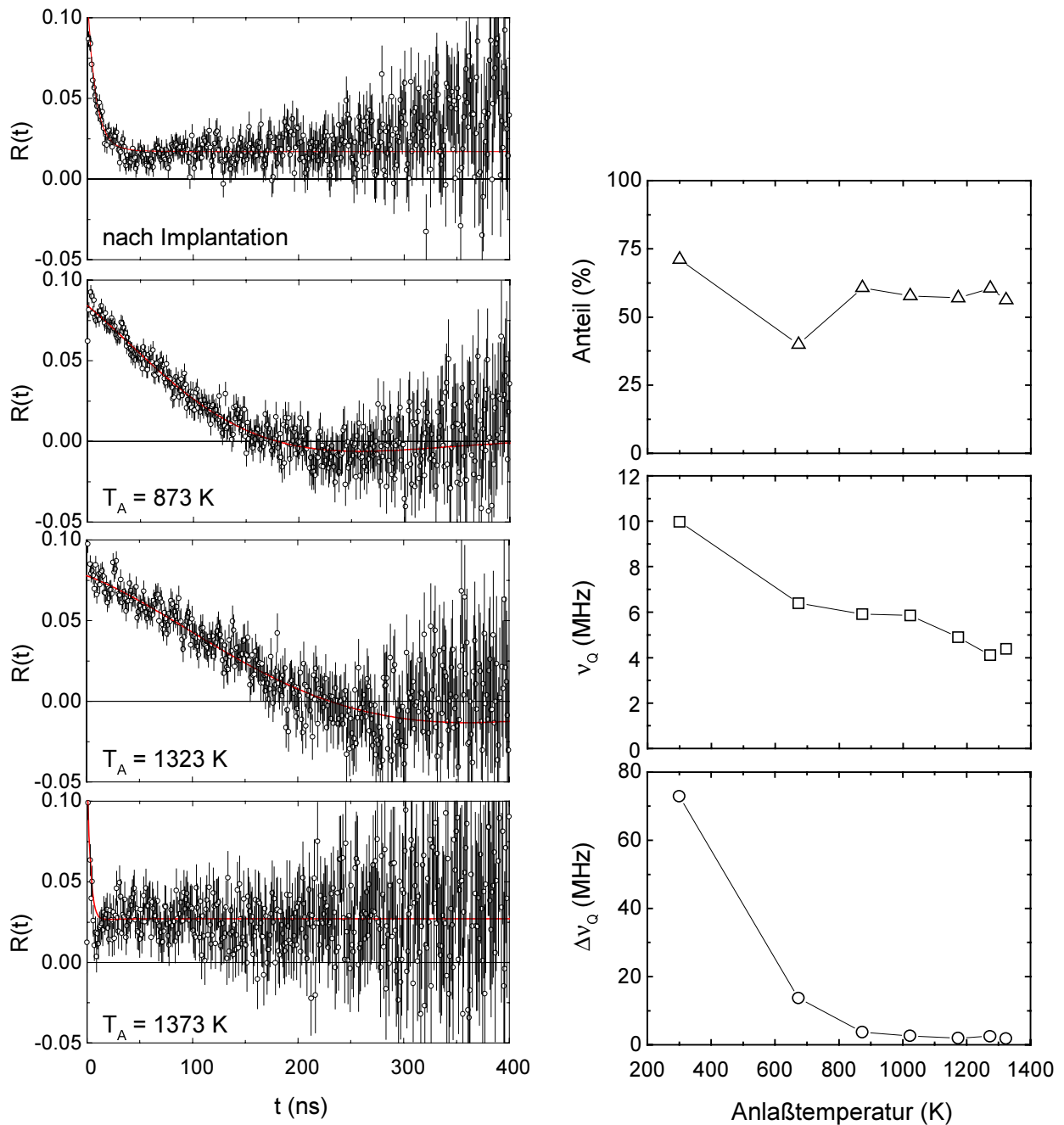


Abb. 5.4: links: PAC-Spektren von ^{111m}Cd -implantierten GaN-Proben (ca. $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, 60 keV) nach 10 Minuten Tempern unter N_2 -Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen. rechts: Die mittlere Quadrupolkopplungskonstante $\langle \nu_Q \rangle$ und die Breite $\Delta \nu_Q$ ihrer Verteilung, sowie der Anteil von ^{111}Cd -Atomen in dieser Umgebung in Abhängigkeit der Anlassertemperatur.

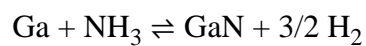
Das untere PAC-Spektrum in Abb. 5.4 wurde nach dem Tempern bei 1373 K aufgenommen. Wie im Vergleich mit dem PAC-Spektrum direkt nach der Implantation zu sehen ist, fällt die

Anisotropie hier noch schneller ab. Das deutet darauf hin, dass die Probe nun vollends zerstört ist, und die Sondenatome sich in einer praktisch amorphen Schicht befinden.

Zusammenfassend zeigen die PAC- und PL-Messungen, dass Tempern unter N₂-Atmosphäre die GaN-Probe bis 1273 K unbeschadet lässt, jedoch weder ein Ausheilen des Implantationsschadens, noch den vollständigen Einbau aller implantierten Ionen zu bewerkstelligen mag. Aus Sicht der PAC sind bereits nach dem Tempern bei 873 K ca. 60 % der Sondenatome auf ungestörten Gitterplätzen eingebaut. Dieser Anteil lässt sich durch Tempern bis zu 1323 K nicht mehr erhöhen. Bei einer Anlasstemperatur von 1373 K zersetzen sich die GaN-Proben.

5.2 Tempern unter Ammoniak-Atmosphäre

Wird GaN unter Ammoniak-Atmosphäre getempert, so kann das beim N-Abdampfen an der Probenoberfläche zurückbleibende Ga mit NH₃ reagieren und wieder GaN bilden [FUR83]:



Während man beim Tempern unter N₂-Atmosphäre aufgrund der geringen chemischen Aktivität des Gases einen sehr hohen N₂-Druck benötigt, um das thermische Gleichgewicht $\text{GaN} \rightleftharpoons \text{Ga} + 1/2 \text{N}_2$ zu gewährleisten, ist dies mit Ammoniak-Atmosphäre auch bei geringem NH₃-Druck durch obige chemische Reaktion zu gewährleisten. Allerdings besteht die Gefahr, dass der dabei entstehende Wasserstoff in die GaN-Probe hineindiffundiert und durch Passivierung der Cd-Akzeptoren p-Typ-Eigenschaften des Materials unterbindet [BUR97], [NEU95].

5.2.1 Tempern in der Ampulle

Ergebnisse der PL-Messungen:

In Abb. 5.5 a) sind die PL-Spektren einer Cd-implantierten GaN-Probe ($1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, 60 keV) gezeigt, die zum Tempern in eine Quarzglasampulle mit 1 bar NH₃ abgeschmolzen wurde. Nach dem Tempern wurde die Ampulle in Wasser abgeschreckt. Bis $T_A = 1323 \text{ K}$ wies die Oberfläche der Probe keine sichtbaren Schäden auf. Nach zehnmütigem Tempern bei 1373 K konnte beim Öffnen der Ampulle kein NH₃-Geruch mehr festgestellt werden und die GaN-Schicht sah leicht angegriffen aus.

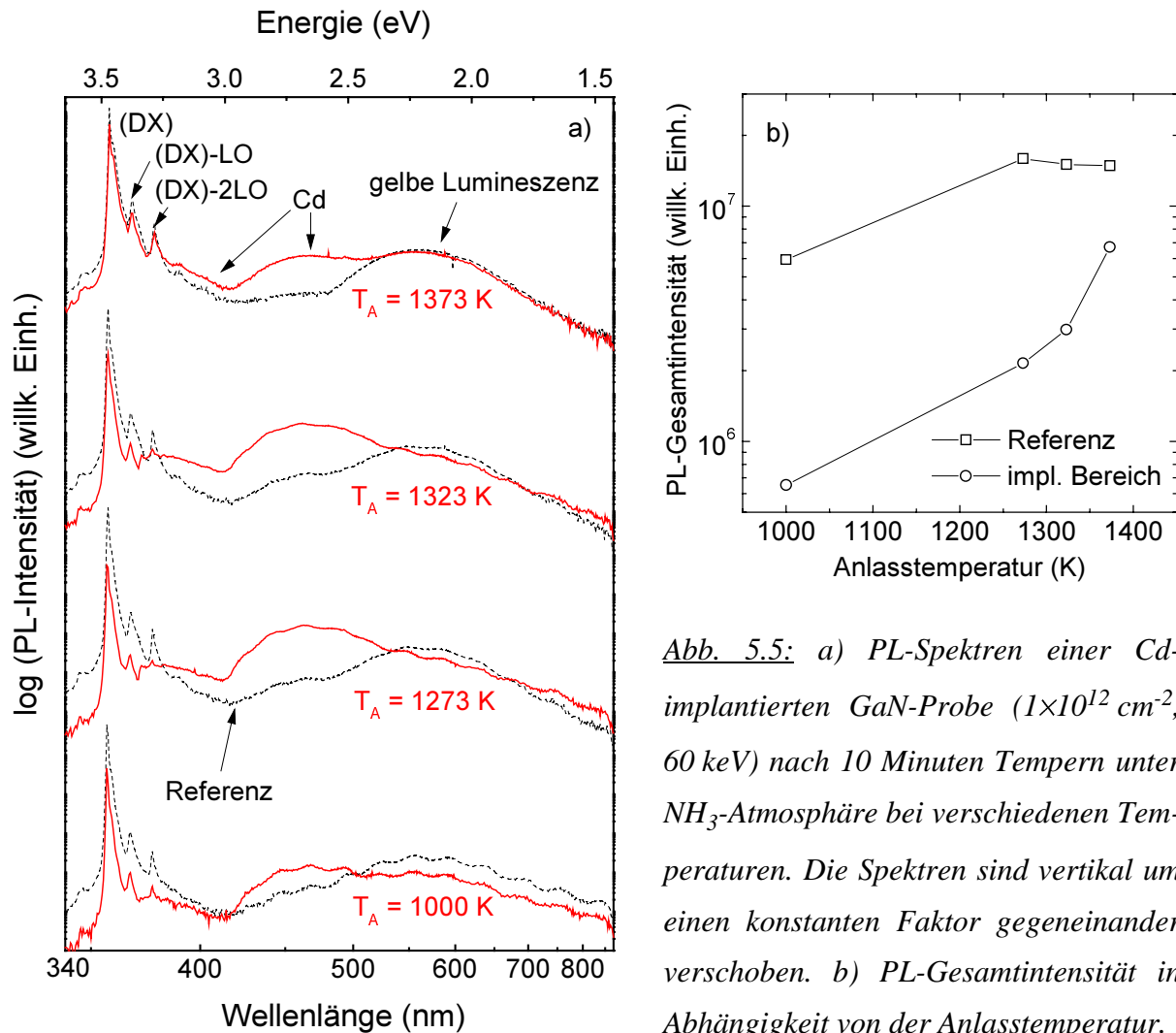
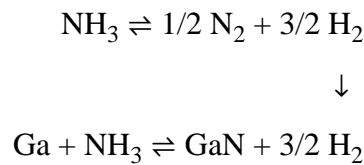


Abb. 5.5: a) PL-Spektren einer Cd-implantierten GaN-Probe ($1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, 60 keV) nach 10 Minuten Tempern unter NH_3 -Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen. Die Spektren sind vertikal um einen konstanten Faktor gegeneinander verschoben. b) PL-Gesamtintensität in Abhängigkeit von der Anlasstemperatur.

Bei dieser Temperatur zersetzt sich der Ammoniak und der dabei entstehende Wasserstoff beschleunigt wiederum die Zersetzung des GaN, da eine Erhöhung der Wasserstoffkonzentration das thermische Gleichgewicht in $\text{Ga} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{GaN} + 3/2 \text{H}_2$ verschiebt [FUR83].



Das zugehörige PL-Spektrum lässt wie beim Tempren unter N_2 -Atmosphäre darauf schließen, dass der Implantationsschaden bei 1373 K noch nicht vollständig ausgeheilt ist. Die PL-Gesamtintensität erreicht trotz der zusätzlichen Cd-Bänder nur 45 % des Referenzwertes (Abb. 5.5 b)). Ebenso ist auch hier ein Rückgang der Intensität des Cd-Bandes zu beobachten (vgl. Kap. 5.3). Nach nochmaligem Tempren bei 1423 K war die GaN-Schicht völlig zerstört.

Die Ergebnisse der PAC-Messungen werden erst im nächsten Kapitel gezeigt, um sie dort direkt mit den PAC-Ergebnissen beim Tempern unter NH_3 -Fluss vergleichen zu können.

5.2.2 Tempern im NH_3 -Fluss

Um die Zersetzung des Ammoniaks zu vermeiden, oder zumindest um den dadurch erzeugten Wasserstoff sofort von der GaN-Probe zu entfernen, wurde unter 0,5 l/min NH_3 -Fluss getempert. Dies geschah mithilfe eines U-förmigen Quarzglasrohres, das in einen Rohrofen geschoben wurde. Zur Bestimmung der Anlasstemperatur wurde ein Ni-NiCr-Thermoelement nahe der Probe positioniert.

Ergebnisse der PL-Messungen:

In Abb. 5.6 a) sind die entsprechenden PL-Spektren einer Cd-implantierten GaN-Probe ($3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, 60 keV) gezeigt. Die Spektren deuten auf ein gutes Ausheilen des Implantationsschadens bereits nach $T_A = 1323 \text{ K}$ hin. Die PL-Gesamtintensität des implantierten Bereichs übersteigt hierbei jene der Referenz aufgrund der zusätzlichen strahlenden Rekombinationen über den Cd-Zustand. Auffällig ist das Verschwinden der Intensitätsoszillationen bereits nach dem Tempern der Probe bei 1273 K. Dies deutet auf die beginnende Zersetzung der Probenoberfläche hin. Die Probe wies bereits nach dem Tempern bei 1323 K leichte mit dem Auge erkennbare Zersetzungserscheinungen auf. Bei weiterer Erhöhung der Anlasstemperatur auf 1373 K waren die Ränder der GaN-Schicht völlig zerstört und die Probenmitte matt und fleckig. Es besteht die Möglichkeit, dass das erstaunlich gute Ausheilen des Implantationschadens aus Sicht der PL bereits bei 1323 K auf ein Abtragen der obersten, stark zerstörten GaN-Schichten zurückzuführen ist. Das Anregungslicht könnte damit in tiefer liegenden Schichten, die nicht so stark zerstört sind, absorbiert werden. Die gemessenen PL-Spektren würden, in diesem Fall ein tatsächlich nicht stattfindendes Ausheilen des Gitterschadens suggerieren.

Wie beim Tempern mit N_2 und NH_3 in der Ampulle ist auch mit NH_3 -Fluss eine leichte Abnahme der Intensität des Cd-Bandes nach dem Tempern bei 1373 K zu beobachten. Dies kann entweder auf der Ausdiffusion der Cd-Atome aus dem Material beruhen, oder auf dem eben angesprochenen Zersetzungsprozess (vgl. Kap. 5.3).

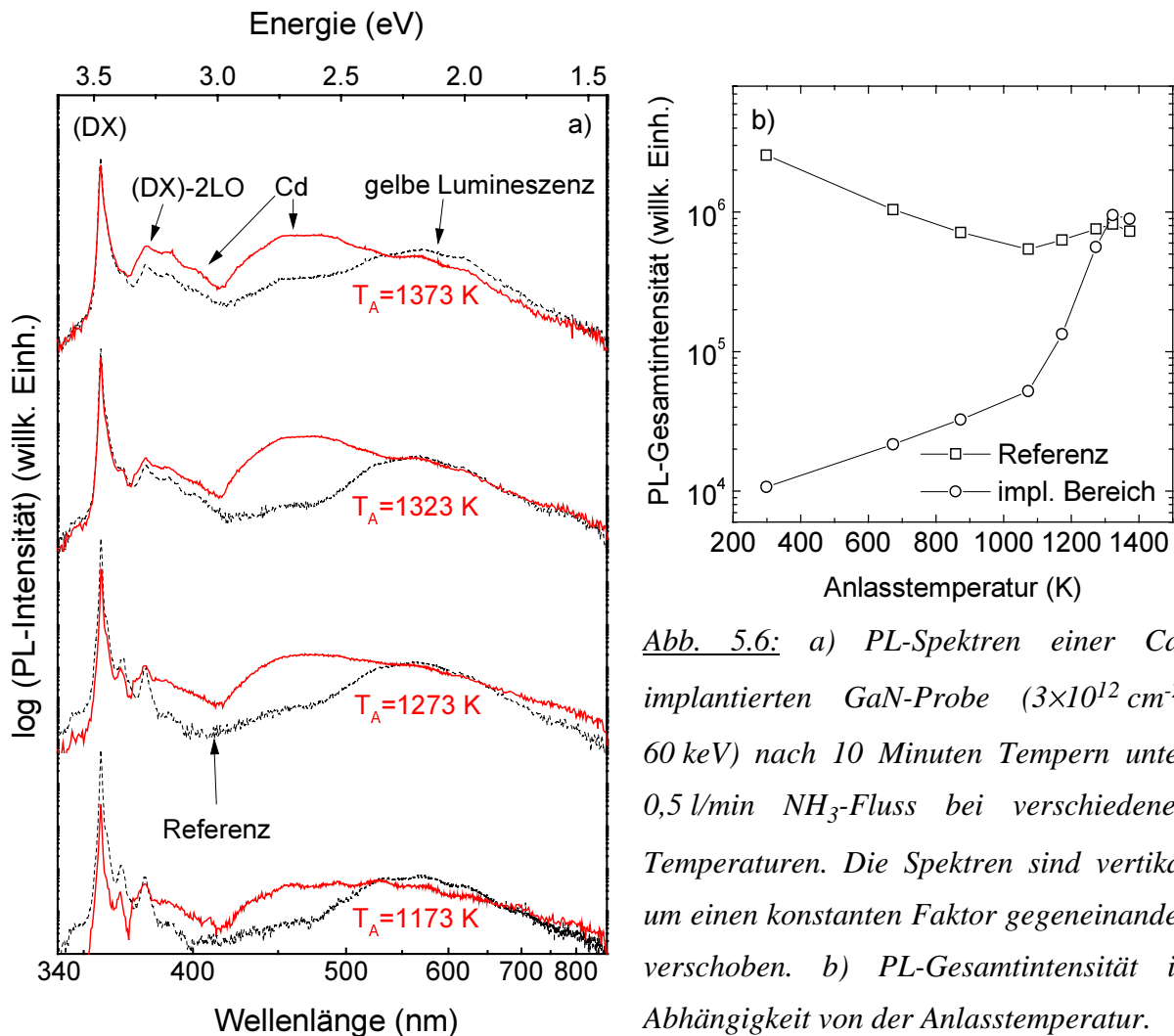


Abb. 5.6: a) PL-Spektren einer Cd-implantierten GaN-Probe ($3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, 60 keV) nach 10 Minuten Tempern unter 0,5 l/min NH_3 -Fluss bei verschiedenen Temperaturen. Die Spektren sind vertikal um einen konstanten Faktor gegeneinander verschoben. b) PL-Gesamtintensität in Abhängigkeit von der Anlasstemperatur.

Ergebnisse der PAC-Messungen:

Wie schon im Fall des Temperns mit N_2 -Atmosphäre, zeigen die PAC-Messungen auch hier, dass bereits ab 873 K nahezu 60 % aller $^{111\text{m}}\text{Cd}$ -Sondenatome einen einheitlichen Feldgradienten mit einer Quadrupolkopplungskonstanten von $\langle \nu_Q \rangle = 4,2 \text{ MHz}$ mit der Breite $\Delta \nu_Q = 5,8 \text{ MHz}$ sehen (Abb. 5.8). Tempern bei 1173 K führt zu einer weiteren Abnahme der Breite $\Delta \nu_Q$ auf 1,7 MHz bei $\langle \nu_Q \rangle = 6,5 \text{ MHz}$. Die damit verbundene geringere Dämpfung lässt sich in Abb. 5.7 deutlich erkennen. Im Gegensatz zum Tempern unter N_2 -Atmosphäre führt das Tempern bei 1373 K nicht zur Zerstörung der GaN-Probe, sondern zu einer weiteren Reduktion der Dämpfung, erkennbar an der geringeren Breite von $\Delta \nu_Q = 0,68 \text{ MHz}$ bei $\langle \nu_Q \rangle = 7,2 \text{ MHz}$ (Abb. 5.7). Die Vermutung, dass Tempern mit NH_3 -Atmosphäre in der Ampulle, aufgrund der erhöhten Wasserstoffkonzentration bei Anlasstemperaturen um 1373 K, schlechtere Temperergebnisse liefert als das Tempern unter NH_3 -Fluss, kann anhand

der durchgeführten PAC-Messungen nicht bestätigt werden. Abb. 5.7 zeigt PAC-Spektren, von Proben, die in Quarzglasampullen mit 1 bar NH_3 getempert wurden. Sowohl bei 1323 K, als auch bei 1373 K Anlasstemperatur, ist die mittlere Quadrupolkopplungskonstante und die Breite mit $\Delta\nu_Q = 1,1$ MHz bei $\langle\nu_Q\rangle = 5,4$ MHz bzw. $\Delta\nu_Q = 1,4$ MHz bei $\langle\nu_Q\rangle = 6,5$ MHz in der gleichen Größenordnung wie schon bei den NH_3 -Fluss-Experimenten.

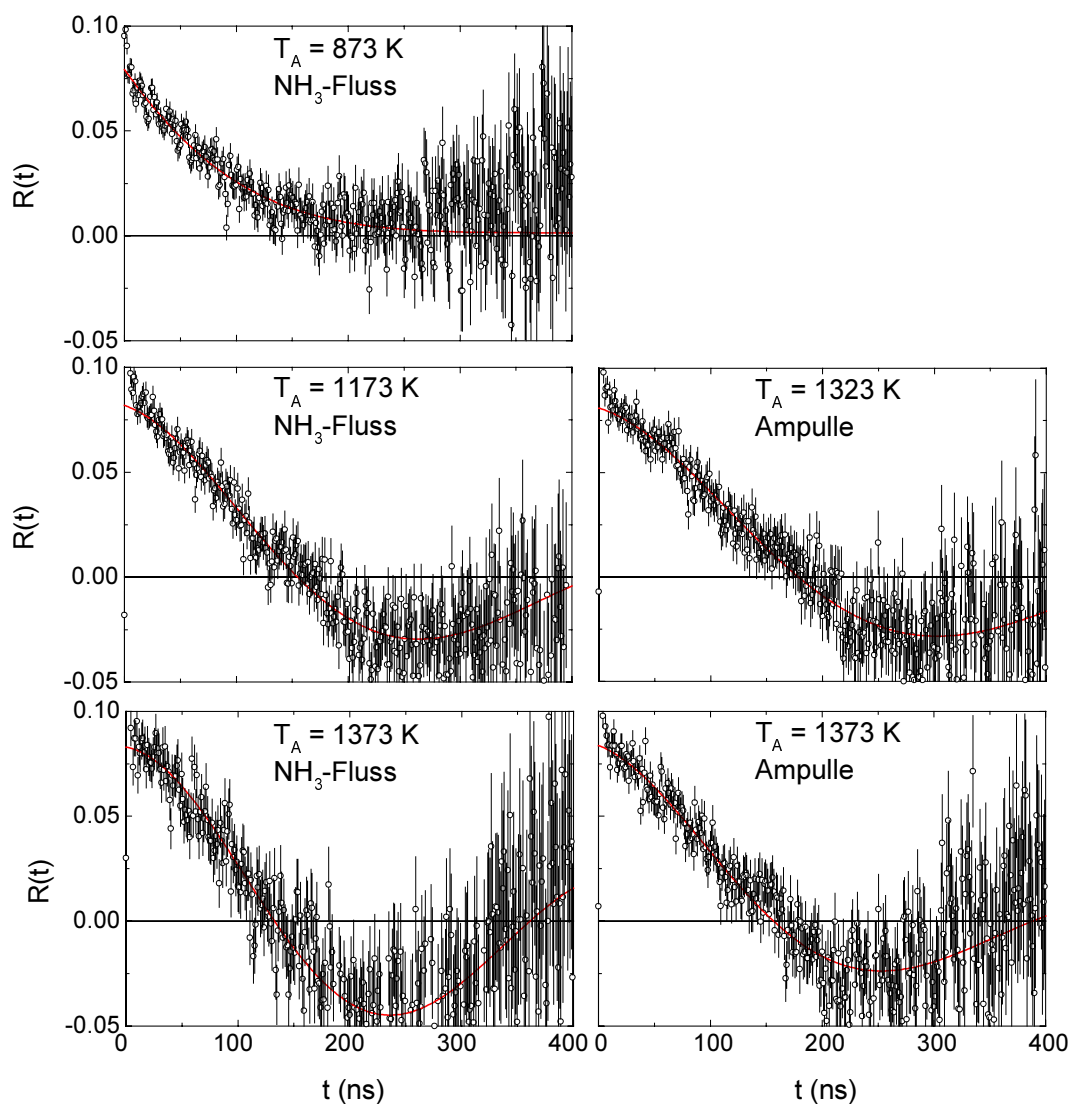


Abb. 5.7: PAC-Spektren von ^{111m}Cd -implantierten GaN-Proben (ca. $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, 60 keV) nach 10 Minuten Tempern unter NH_3 -Fluss (links) oder NH_3 -Atmosphäre in der Ampulle (rechts) bei verschiedenen Anlasstemperaturen.

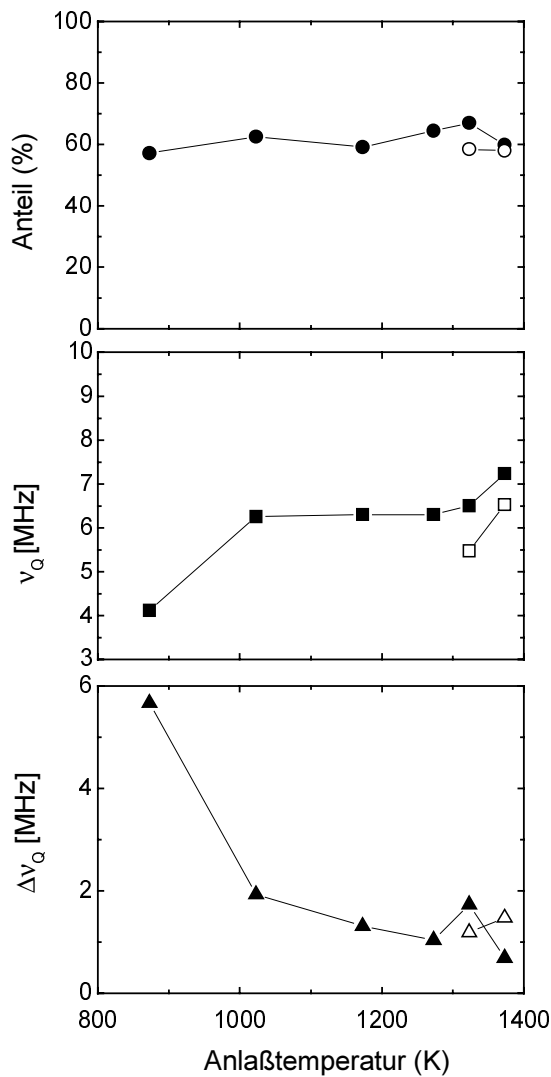


Abb. 5.8: Die mittlere Quadrupolkopplungskonstante $\langle v_Q \rangle$ und die Breite Δv_Q ihrer Verteilung, sowie der Anteil in Abhängigkeit der Anlasstemperatur, beim Tempern in NH₃-Fluss (gefüllte Symbole) und in der Ampulle mit 1 bar NH₃-Ausgangsdruck bei RT (offene Symbole).

Vergleicht man die PAC-Ergebnisse aus den N₂- und NH₃-Experimenten, so zeigt sich, dass in beiden Fällen maximal 60 % aller Sondenatome auf ungestörte Gitterplätze eingebaut werden. Die Schwankung der angegebenen Quadrupolkopplungskonstanten lässt sich durch die schlechte Statistik aufgrund der kurzen Halbwertszeit der ¹¹¹mCd-Sonde erklären. Die PAC-Messungen zeigen, dass Ammoniak wie erwartet etwas höhere Anlasstemperaturen als Stickstoff ermöglicht. Da mit den bisher untersuchten Tempverfahren lediglich 60 % aller ¹¹¹mCd-Atome auf ungestörten Gitterplätzen eingebaut

wurden, zeigt sich, dass Anlasstemperaturen bis 1373 K noch nicht ausreichen, um den Implantationsschaden in GaN vollständig auszuheilen.

5.3 Cd-Ausdiffusion beim Tempern unter N₂- und NH₃-Atmosphäre

Beim Tempern von Cd-implantiertem GaN bewirkt die zugeführte thermische Energie nicht nur das Ausheilen des Gitters und den Einbau der Cd-Atome, sondern auch eine stark temperaturabhängige Diffusion der Cd-Atome im Kristall. Bei implantierten Proben, die zu lange bei zu hohen Temperaturen getempert werden, besteht die Gefahr, dass die Cd-Atome großteils aus der Probe ausdiffundieren. Der Verlust an Cd-Atomen nach 10 Minuten tempern bei verschiedenen Temperaturen unter N₂- und NH₃-Atmosphäre wurde anhand der Aktivität von ¹¹¹mCd-implantierten Proben bestimmt (Abb. 5.9). Dies geschah, indem die Aktivität der Proben vor und nach dem Tempern gemessen wurde. Unter Berücksichtigung des Aktivitätsverlustes aufgrund von Zerfällen kann man so auf den prozentualen Verlust an Cd-Atomen schließen.

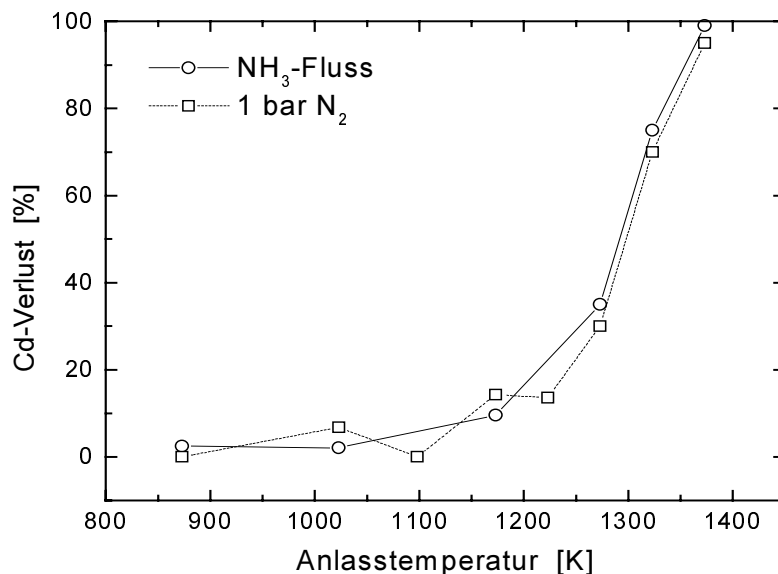


Abb. 5.9: Cd-Verlust von ^{111m}Cd -implantiertem GaN (ca. 10^{11} cm^{-2}) nach 10 min Tempern unter NH_3 -Fluss oder 1 bar N_2 in Abhängigkeit von der Anlasstemperatur.

Die zeitliche Entwicklung des Implantationsprofils wird durch die Diffusionsgleichung beschrieben:

$$\dot{c} = D \operatorname{div} \operatorname{grad} c$$

$$D = D_0 e^{\frac{-Q}{k_B T}}$$

D ist der Diffusionskoeffizient. Er hängt von der Temperatur und der Energie Q ab, die ein Atom braucht, um von einer stabilen Position im Kristall zur anderen zu gelangen. Es konnten keine Literaturwerte für D von Cd in GaN gefunden werden. Die Entwicklung des Implantationsprofils mit der Zeit ist unter anderem stark vom Konzentrationsgefälle der Cd-Atome abhängig. Dieses ist am Übergang der Probe zur N_2 - oder NH_3 -Atmosphäre am größten. Daher diffundieren die Cd-Atome beim Tempern verstärkt aus der Probe heraus. In Abb. 5.9 ist zu sehen, dass nach 10 min Tempern bei 1373 K bereits über 95 % der implantierten Cd-Atome die Probe verlassen haben. Dies schlägt sich in einem Rückgang der Intensität des Cd-Bandes in den PL-Spektren nieder.

Bei den verwendeten Temperverfahren, weist die GaN-Schicht ab einer Anlasstemperatur von 1323 K Zersetzungserscheinungen an der Oberfläche auf. Es ist möglich, dass bei hohen Anlasstemperaturen der Verlust zusätzlich durch das Abtragen oberflächennaher Schichten beschleunigt wird, da die Cd-Atome sehr oberflächennah implantiert sind (mittlere Eindringtiefe = 19 nm).

Angaben zum Diffusionsverhalten anderer Elemente in GaN sind in [WIL95] zu finden.

5.4 Tempern mit GaN-Abdeckung

Presst man zwei GaN-Proben beim Tempern fest gegeneinander, so lässt sich die Zersetzung der überlappenden Oberflächen bis 1473 K unterbinden. Dies könnte durch den gegenseitigen Austausch des aus jeder Probe abdampfenden Stickstoffs erklärt werden. Entscheidend hierbei ist, dass die Proben völlig plan aufeinander liegen und mit möglichst hohem Druck gegeneinander gepresst werden. Hierzu wurde eine Klammer aus Tantal-Platten und Molybdän-Schrauben verwendet (Abb. 5.10), die vor dem ersten Gebrauch gründlich ausgeglüht wurde, um ein Ausdampfen von Verunreinigungen beim Tempern der Proben zu verhindern. Die Proben wurden vor dem Klammern mit Aceton gereinigt. Zum Tempern wurden die geklammerten Proben ebenfalls in Quarzglasampullen mit 1 bar N_2 -Gas abgeschmolzen. Nach dem Tempern wurden die Ampullen in Wasser abgeschreckt.

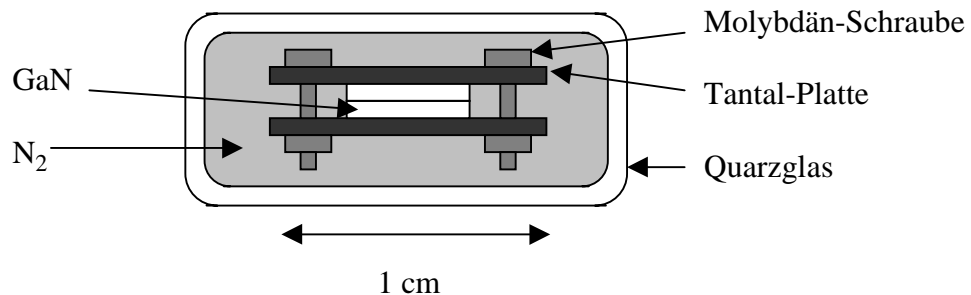


Abb. 5.10: Skizze zweier geklammelter, mit 1 bar N_2 in eine Quarzglasampulle abgeschmolzener GaN-Proben.

Abb. 5.11 a) zeigt die PL-Spektren einer auf diese Weise 10 Minuten getemperten, Cd-implantierten GaN-Probe ($3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, 60 keV). Die Probe war nach einer Anlasstemperatur von 1373 K noch völlig unbeschadet, was als deutlicher Fortschritt im Vergleich zu den Temperverfahren unter N_2 - oder NH_3 -Atmosphäre gewertet werden muss. Dies zeigt sich auch an den Oszillationen der PL-Intensität des Cd-Bandes und der gelben Lumineszenz. Nach Tempern mit 1473 K waren die Ränder der Probe stark zersetzt, die Probenmitte war jedoch noch in gutem Zustand. Das zugehörige PL-Spektrum und der Vergleich der PL-Gesamtintensitäten (Abb. 5.11 b)) zeigt, dass der Gitterschaden noch nicht vollständig ausgeheilt war. Bei weiterer Erhöhung der Anlasstemperatur auf 1523 K hat sich die GaN-Schicht völlig zersetzt.

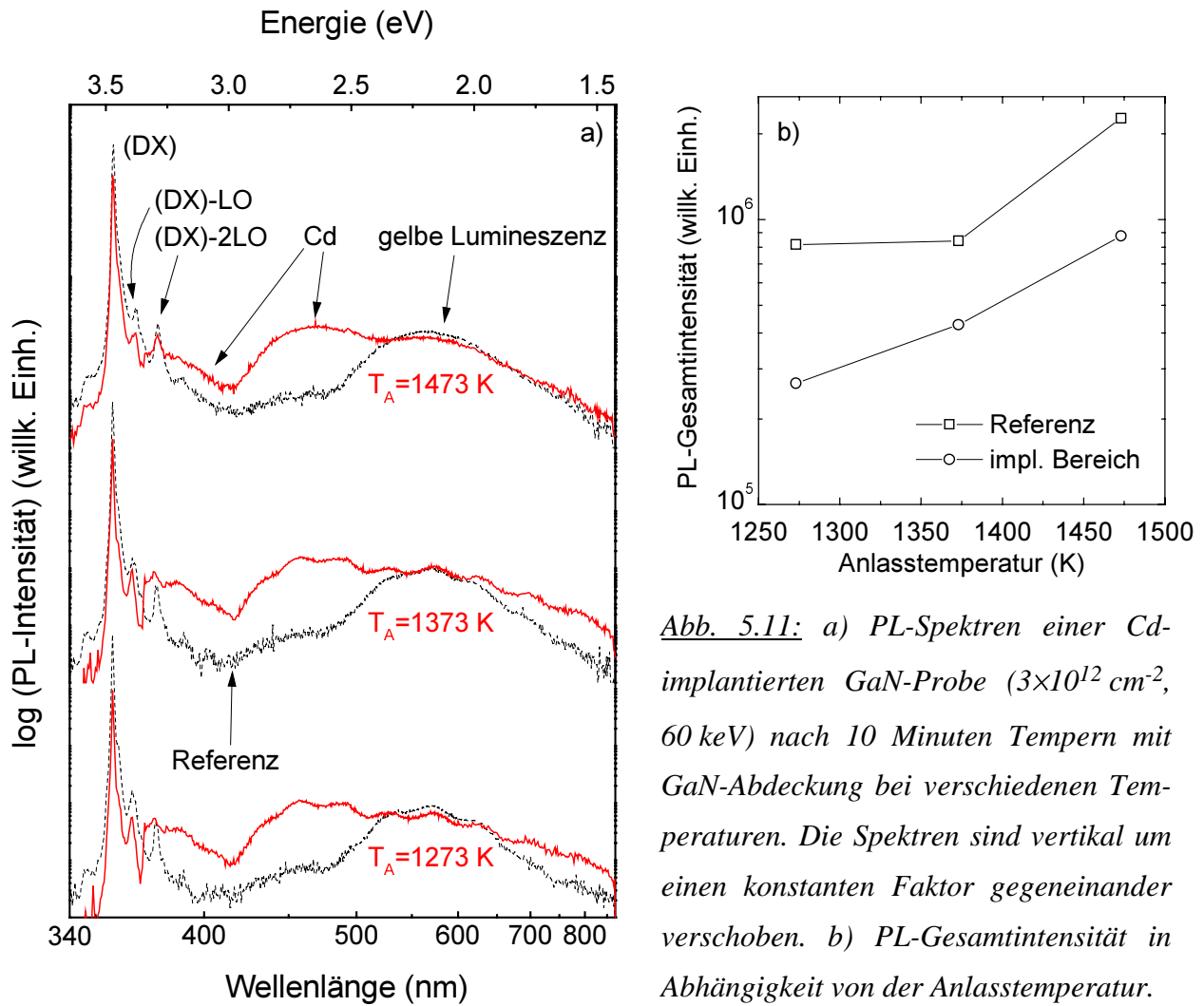


Abb. 5.11: a) PL-Spektren einer Cd-implantierten GaN-Probe ($3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, 60 keV) nach 10 Minuten Tempern mit GaN-Abdeckung bei verschiedenen Temperaturen. Die Spektren sind vertikal um einen konstanten Faktor gegeneinander verschoben. b) PL-Gesamtintensität in Abhängigkeit von der Anlasstemperatur.

Durch Erhöhen des Anpressdrucks wäre es vielleicht möglich, GaN auch bei höheren Anlasstemperaturen zu stabilisieren. Mit der verwendeten Klammer war dies jedoch nicht möglich, da die Molybdän-Schrauben zu großen Belastungen nicht standhalten. Die Auswahl an verwendbaren Ersatzmaterialien ist durch den erforderlichen hohen Schmelzpunkt und entsprechende mechanische Eigenschaften jedoch stark eingeschränkt.

In Abb. 5.12 a) sind die PL-Spektren einer Cd-implantierten GaN-Probe ($3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, 60 keV) gezeigt, die insgesamt eine Stunde bei 1473 K nach obiger Methode getempert wurde. Obwohl die Ränder der Probe sehr stark angegriffen waren, wurde ein kleiner Bereich in der Mitte der Probe so gut geschützt, dass ein weitgehendes Ausheilen mit Erhalt der Oberfläche erreicht werden konnte. Selbst nach einer Stunde Tempern war die GaN-Schicht in diesem Bereich noch so gut erhalten, dass bei der PL-Messung Fabry-Perot-Interferenzen auftraten.

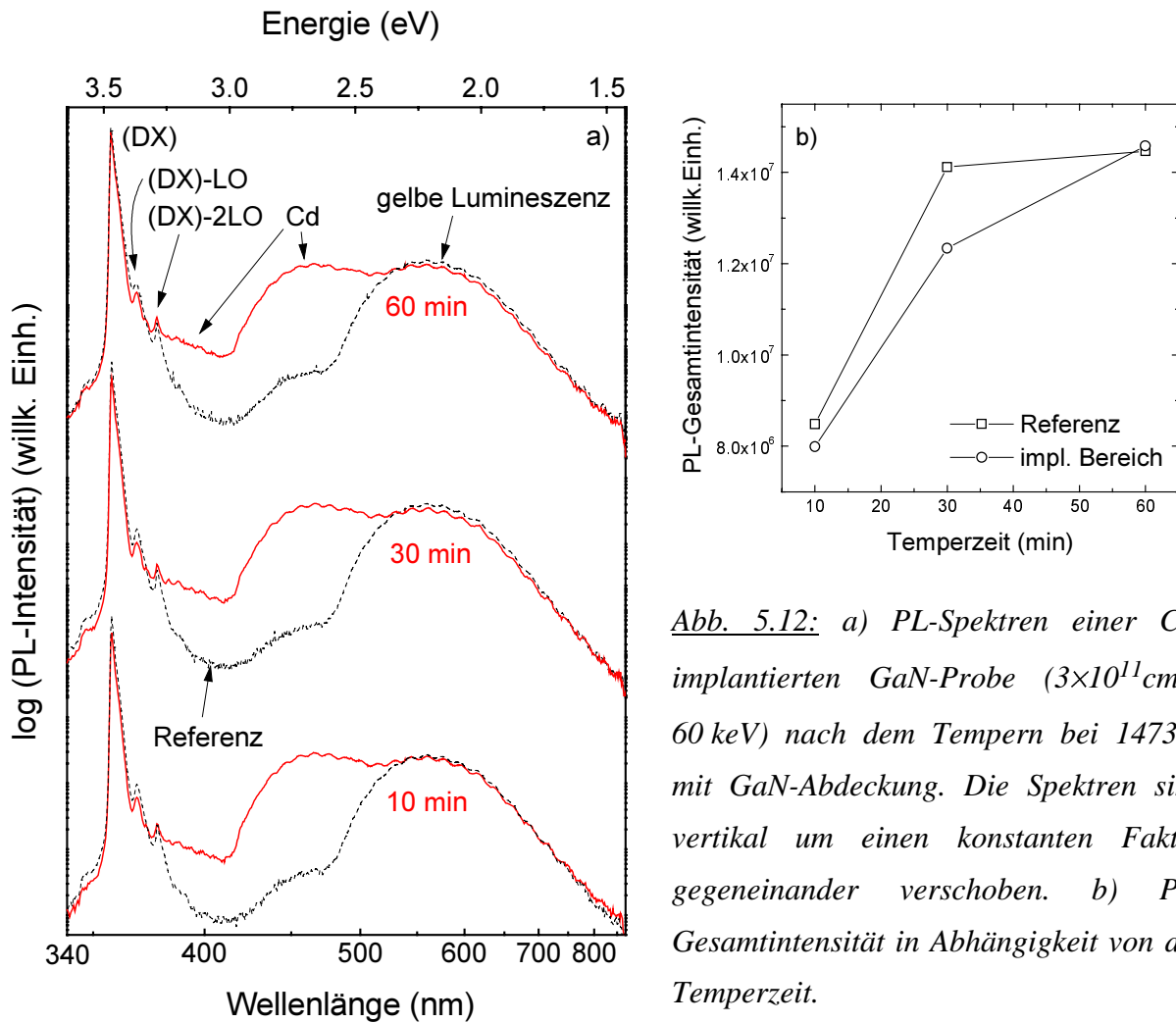


Abb. 5.12: a) PL-Spektren einer Cd-implantierten GaN-Probe ($3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, 60 keV) nach dem Tempern bei 1473 K mit GaN-Abdeckung. Die Spektren sind vertikal um einen konstanten Faktor gegeneinander verschoben. b) PL-Gesamtintensität in Abhängigkeit von der Temperzeit.

Die Gesamtintensität des PL-Spektrums vom implantierten Bereich übersteigt die des nicht implantierten Bereichs aufgrund der zusätzlichen Rekombinationen über die Cd-Zustände (Abb. 5.12 b)). Entgegen dem Verhalten beim Tempern mit N_2 - oder NH_3 -Atmosphäre, wo das implantierte Cadmium bereits bei 1373 K massiv aus der Probe heraus diffundiert (vgl. Kap. 5.3), ist hier sogar nach einer Stunde Tempern bei 1473 K noch keine signifikante Abnahme des Cd-Bandes zu beobachten. Dies hat seinen Grund darin, dass das Cd-Konzentrationsgefälle bei Diffusion in die angesprossene nicht implantierte GaN-Schicht wesentlich geringer ist als wenn es in eine Gasatmosphäre entweichen kann. Eine weitere Erklärung hierfür wäre, dass der Cd-Verlust beim Tempern mit N_2 - oder NH_3 -Atmosphäre tatsächlich nur auf das Abtragen der obersten Schichten der GaN-Proben zurückzuführen ist.

5.5 Tempern mit Silizium

Bringt man die GaN-Oberfläche während des Temperns mit Silizium in Kontakt, so bildet sich eine schützende Schicht, die das Abdampfen des Stickstoffs und somit die Zersetzung des Materials bis 1573 K verhindert. Aus welcher chemischen Verbindung diese Schicht besteht konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr untersucht werden. Zur Klärung sind XPS-Messungen geplant. Möglich wäre, dass sich das Silizium mit dem aus der Probe herausdampfenden Stickstoff als eine SiN_x -Verbindung über die GaN-Schicht legt.

So haben bereits J. S. Chan und N. W. Chueng eine Si_3N_4 -Schicht auf GaN aufgewachsen, um die Zersetzung des Materials beim Tempern zu verhindern [CHA96]. S. Strite et al. [STR96] hingegen halten aufgewachsene und gesputterte SiN_x -Schutzschichten für ungeeignet, da sie den erforderlichen Anlasstemperaturen über 1400 K nicht standhalten.

5.5.1 Tempern unter Si-Atmosphäre

Die einfachste Möglichkeit, die GaN-Oberfläche beim Tempern mit Si in Verbindung zu bringen, besteht darin, die Probe mit etwas Si in eine evakuierte Quarzglasampulle abzuschmelzen. Beim Tempern steigt der Si-Sättigungsdampfdruck in der Ampulle gemäß Abb. 5.13.

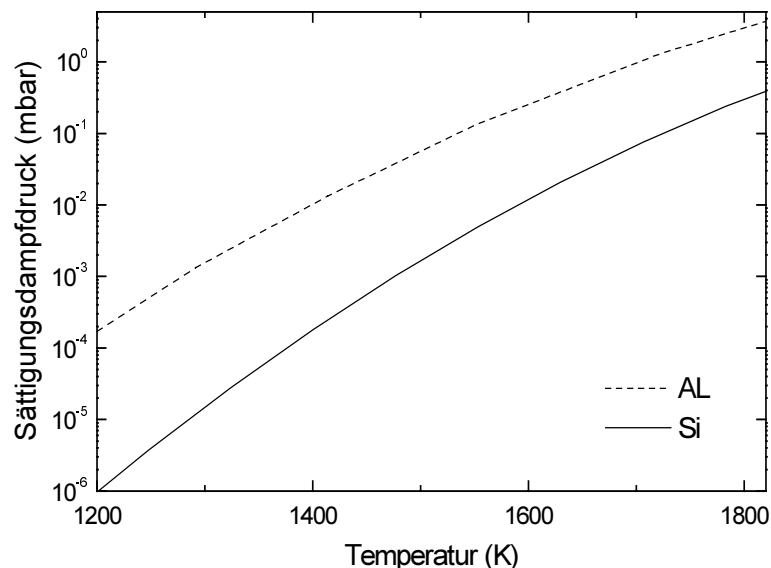


Abb. 5.13: Sättigungsdampfdruck von Aluminium und Silizium in Abhängigkeit von der Temperatur [SCH75].

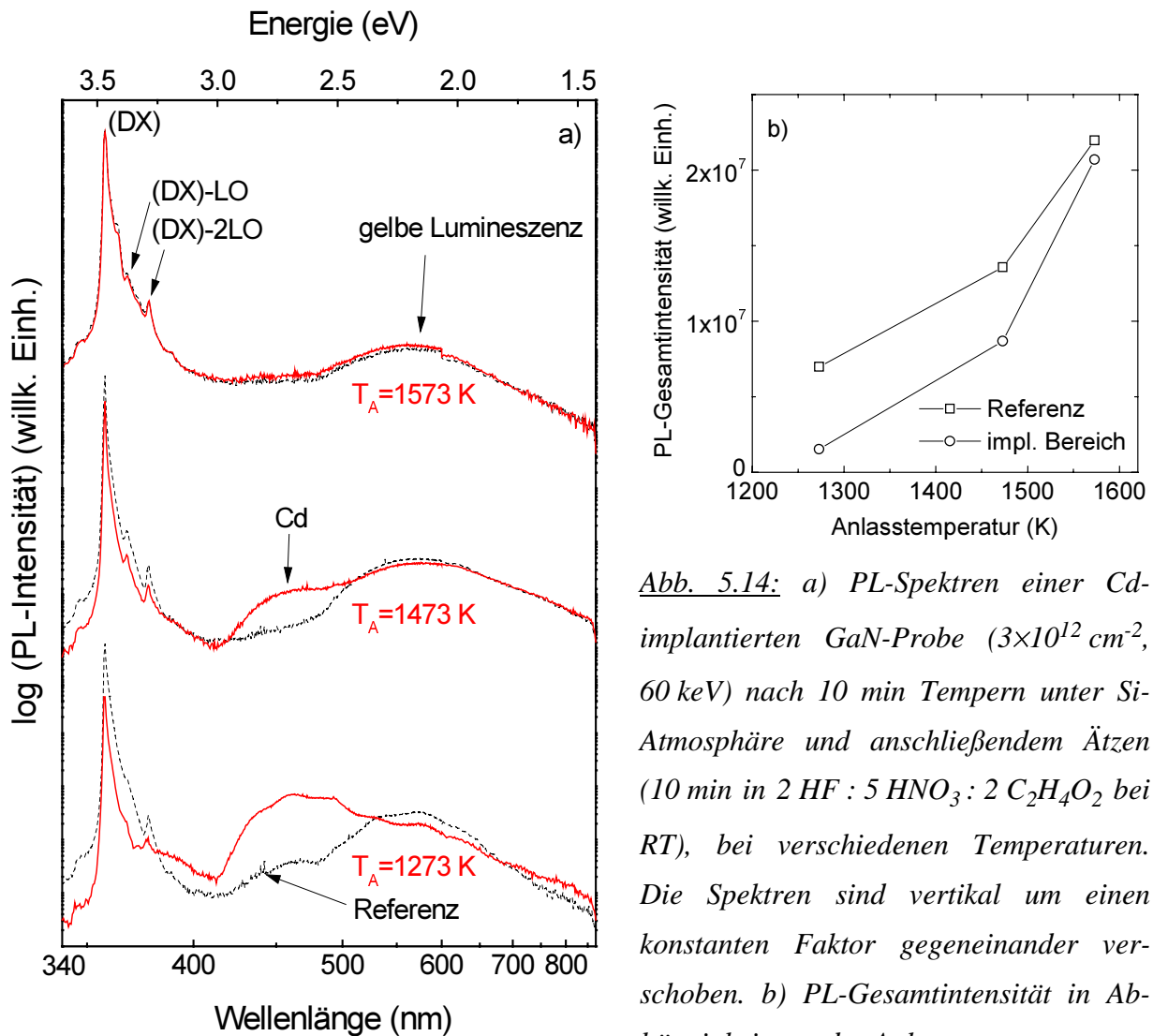


Abb. 5.14: a) PL-Spektren einer Cd-implantierten GaN-Probe ($3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, 60 keV) nach 10 min Tempern unter Si-Atmosphäre und anschließendem Ätzen (10 min in 2 HF : 5 HNO₃ : 2 C₂H₄O₂ bei RT), bei verschiedenen Temperaturen. Die Spektren sind vertikal um einen konstanten Faktor gegeneinander verschoben. b) PL-Gesamtintensität in Abhängigkeit von der Anlasstemperatur.

Abb. 5.14 a) zeigt die PL-Spektren einer Cd-implantierten GaN-Probe ($3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, 60 keV), die jeweils 10 min bei verschiedenen Temperaturen mit dieser Methode getempert wurde. Obwohl der Si-Sättigungsdampfdruck mit $6,9 \times 10^{-6}$ mbar bei 1273 K und $7,2 \times 10^{-3}$ mbar bei 1573 K sehr gering ist, bildete sich eine Schutzschicht, die die Zersetzung von GaN in diesem Temperaturbereich. Vor jeder PL-Messung wurde die Schutzschicht mit einem Ätzrezept für Si entfernt: 10 min in 2 HF : 5 HNO₃ : 2 C₂H₄O₂ bei Raumtemperatur [SAN87]. GaN und das Saphir-Substrat werden hiervon nicht angegriffen. Der Implantationsschaden ist aus Sicht der PL bei 1573 K sehr gut ausgeheilt. Die PL-Gesamtintensität des implantierten Bereiches betrug bereits wieder 94 % des Referenzwertes. Die Probe hatte nach jedem Temper- und Ätzschritt eine unbeschädigte, glatte und glänzende Oberfläche. Nach $T_A = 1473$ K hatte sich die ursprünglich durchsichtige Probe milchig trüb verfärbt. Nach $T_A = 1623$ K war die Probe völlig zerstört.

Wie man deutlich sieht, hat die Intensität des Cd-Bandes bereits nach $T_A = 1473$ K stark abgenommen. Nach Tempern bei 1573 K ist alles Cadmium aus der Probe herausdiffundiert.

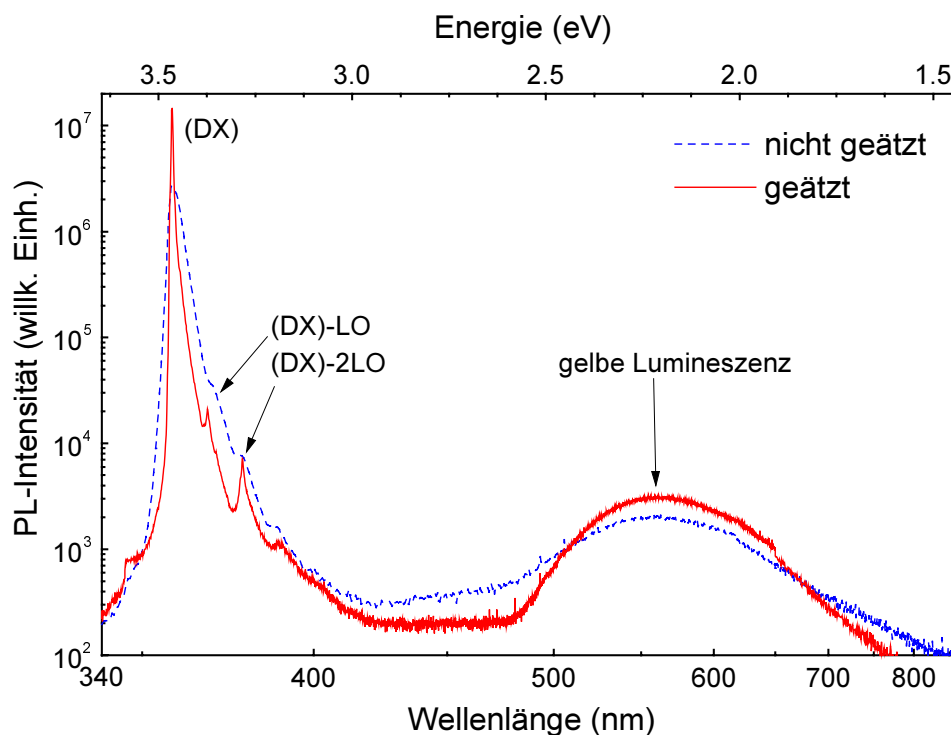


Abb. 5.15: PL-Spektren einer 10 min bei 1573 K unter Silizium-Atmosphäre getemperten GaN-Probe. Das gestrichelte Spektrum entstand vor dem Ätzen, das andere danach.

Zur Unterstützung der Aussage, dass sich nach dem Tempern mit Si-Atmosphäre eine Schicht auf dem GaN gebildet hat, wurde eine nicht implantierte Probe mit diesem Verfahren 10 min bei 1573 K getempert und zum Vergleich vor und nach dem Ätzen mittels PL untersucht (Abb. 5.15). Die noch nicht geätzte Probe weist eine breitere (DX)-Linie mit geringerer Intensität auf. Auch die gelbe Lumineszenz ist schwächer ausgeprägt als nach dem Ätzen. Dies kann als Auswirkung der vermuteten Schutzschicht aufgefasst werden.

5.5.2 Tempern mit aufgedampfter Si-Schicht

Das direkte Aufdampfen von Silizium vor dem Tempern hat sich gegenüber dem Tempern in Si-Atmosphäre als nachteilig herausgestellt. In Abb. 5.16 sind die PL-Spektren zweier nicht implantierter GaN-Proben zu sehen. Auf die eine wurde vor dem Tempern eine

220 nm dicke Si-Schicht aufgedampft. Beide wurden anschließend mit etwas Si in der gleichen Ampulle für 15 min bei 1573 K getempert. Nachdem beide Proben 10 min in 2 HF : 5 HNO₃ : 2 C₂H₄O₂ geätzt wurden stellte sich nur die bedampfte Probe als stark angegriffen heraus.

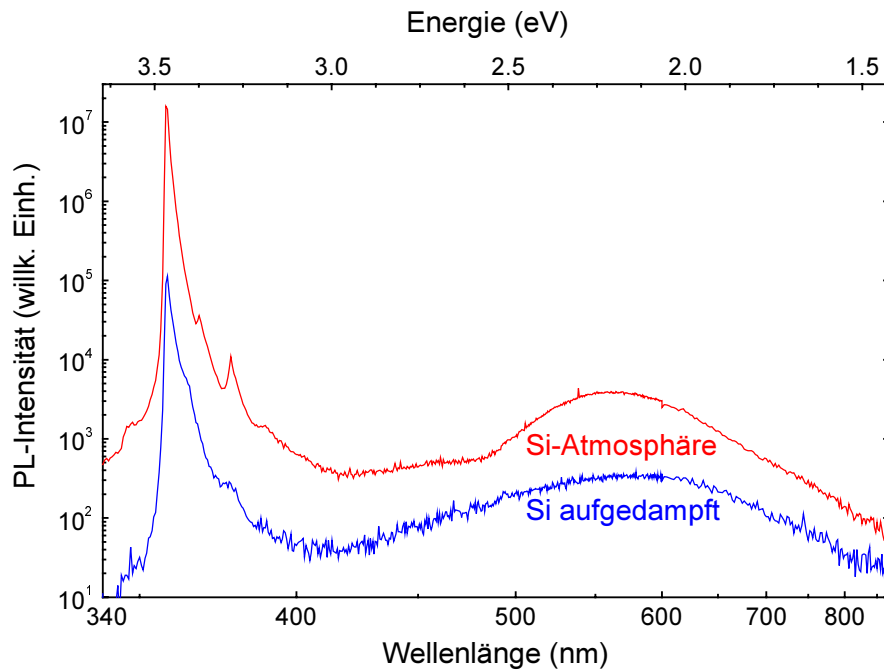


Abb. 5.16: PL-Spektren einer Si-bedampften und einer nicht bedampften GaN-Probe, die beide 10 min mit Si-Atmosphäre bei 1573 K getempert und anschließend geätzt wurden.

5.6 Tempern unter Aluminium-Atmosphäre

Nach aktuellem Stand der Forschung stellt sich AlN als das am besten für eine Schutzschicht beim Tempern von GaN geeignete Material dar. Es hat einen hohen Schmelzpunkt von über 3100 K [GRZ93] und der N₂-Partialdruck im thermischen Gleichgewicht bei 1673 K beträgt nur 10⁻⁵ mbar [CAO98]. Es ist chemisch inert und kann den N-Verlust von GaN beim Tempern verhindern. J. C. Zolper et al. gelang es Si-implantiertes GaN durch aufspütern einer 120 nm dicken Al-Schicht bei 1573 K zu tempern, ohne dass die GaN-Schicht beschädigt wurde. Nach Anlassen der Probe auf 1673 K stellten sie jedoch fest, dass die AlN-Schicht stellenweise aufgeplatzt und dort das darunterliegende GaN zerstört war [ZOL96], [ZOL98]. X. A. Cao et al. haben eine epitaktische Schicht AlN auf Si-implantiertes GaN aufgewachsen und konnten es damit für kurze Temperzeiten bis 1673 K erfolgreich gegen Zersetzung schützen [CAO98], sowie eine 90 %-ige Si-Aktivierungseffizienz erreichen. Die beiden beschriebenen Tempermethoden sind in der Praxis jedoch aufgrund des technischen und zeitlichen Aufwandes nur bedingt brauchbar.

Ähnlich wie in Kapitel 5.5 mit Silizium, stellte sich im Rahmen dieser Arbeit heraus, dass sich eine effektive Schutzschicht bereits bildet, wenn man die GaN-Oberfläche beim Tempern mit Aluminium in Kontakt bringt. Die genaue chemische Zusammensetzung dieser Schutzschicht konnte in dieser Arbeit nicht geklärt werden, aber auch hier sind XPS-Messungen geplant. Eine Erklärung wäre wiederum, dass sich der beim Tempern aus dem GaN herausdampfende Stickstoff mit dem Aluminium an der Probenoberfläche zu einer AlN-Schutzschicht verbindet und somit ein weiteres N-Abdampfen verhindert wird.

In Abb. 5.17 sind die PL-Spektren einer Cd-implantierten GaN-Probe ($3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, 60 keV) gezeigt. Sie wurde mit einem Stück Aluminium, das vorher in Flusssäure von der Oxidschicht befreit wurde, in eine evakuierte Quarzglasampulle abgeschmolzen und 10 min getempert. Der geringe Sättigungsdampfdruck von Aluminium (Abb. 5.13 a)) genügte, sodass sich eine durchsichtige Schutzschicht ausbildete, die nach dem Tempern der Probe wieder weggeätzt wurde. Hierzu wurde sie zunächst 15 min in HF getaucht, dann 90 min in KOH-Lösung bei 360 K und nochmals 13 h in KOH-Lösung bei Raumtemperatur. Ein schnelleres Ätzverfahren ist nicht bekannt [VAR96]. Auch Zolper und Cao entfernten die AlN-Schichten mit einer KOH-Lösung. GaN und das Saphir-Substrat werden hierdurch nicht angegriffen [STO98]. Die Probe sah sowohl nach dem Tempern bei 1473 K, als auch nach $T_A = 1573 \text{ K}$ absolut unbeschadet aus. Die Oberfläche der nach wie vor durchsichtigen Probe blieb glatt und glänzend.

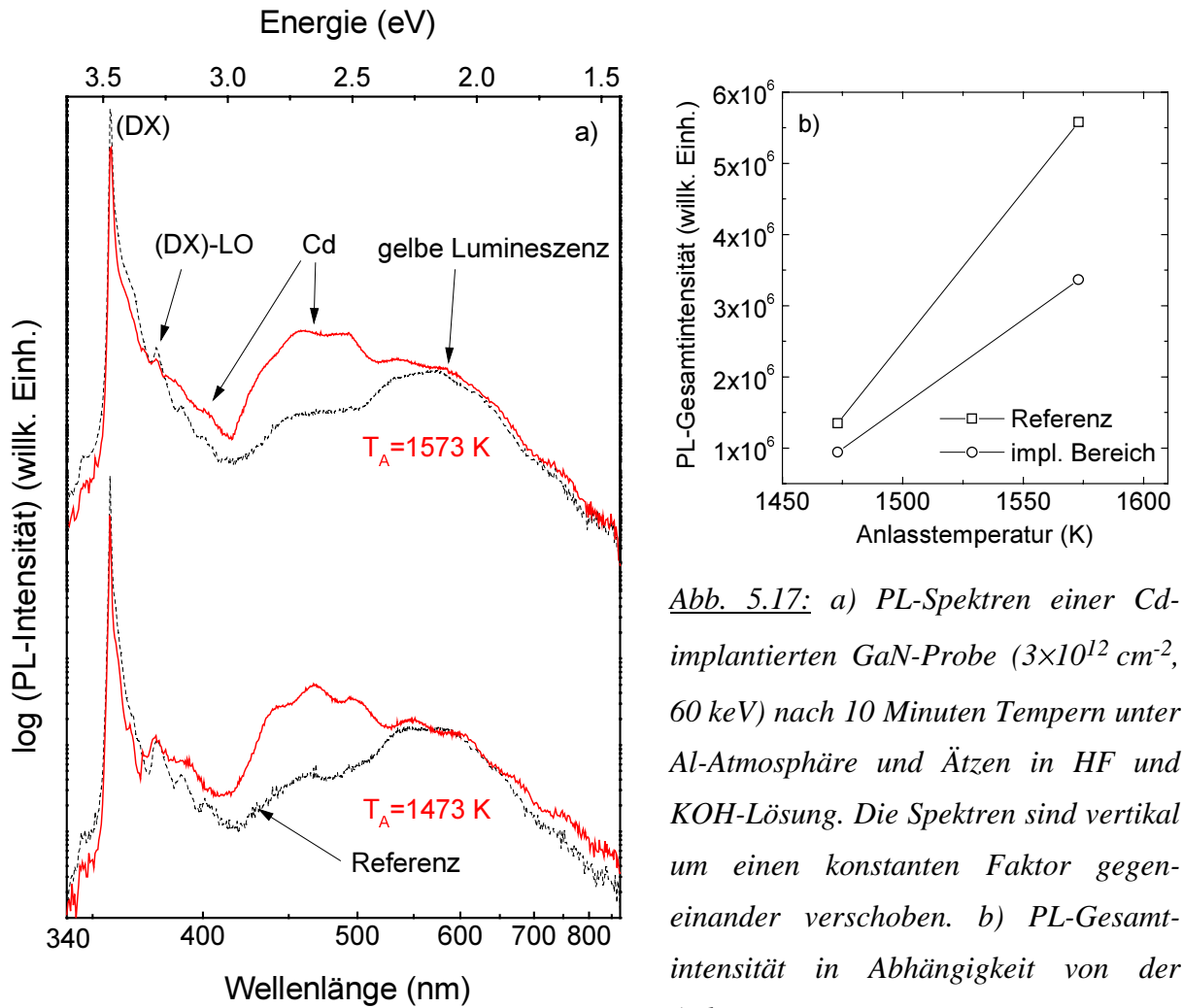


Abb. 5.17: a) PL-Spektren einer Cd-implantierten GaN-Probe ($3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, 60 keV) nach 10 Minuten Tempern unter Al-Atmosphäre und Ätzen in HF und KOH-Lösung. Die Spektren sind vertikal um einen konstanten Faktor gegeneinander verschoben. b) PL-Gesamtintensität in Abhängigkeit von der Anlasstemperatur.

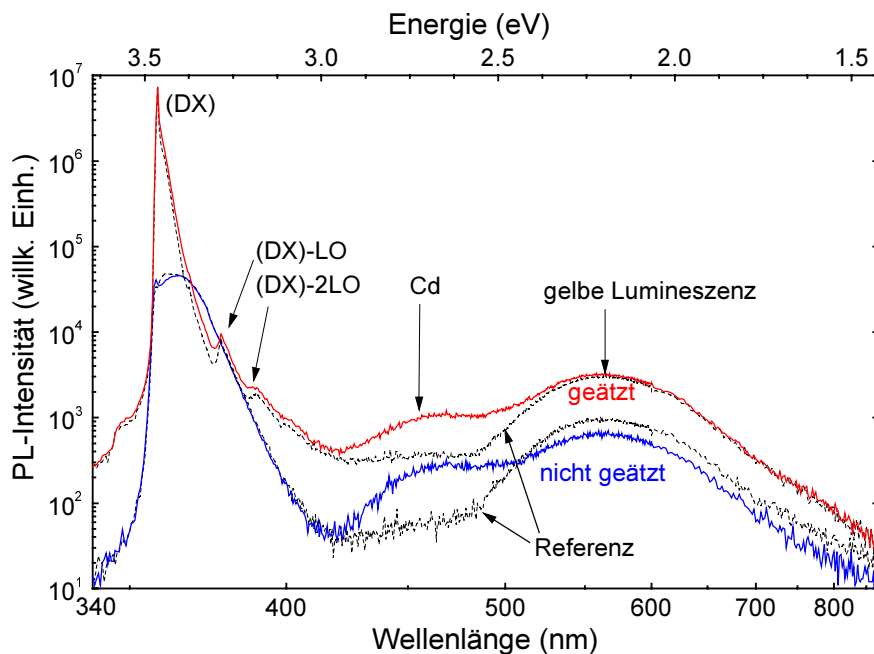


Abb. 5.18: PL-Spektren einer 10 min bei 1573 K mit Al getemperten Cd-implantierten GaN-Probe ($3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, 60 keV) vor und nach dem Ätzen.

Der gute Zustand der Probe zeigt sich auch in den Oszillationen der PL-Intensität aufgrund von Fabry-Perot-Interferenzen. Einem Temperversuch mit 1623 K hat die Probe nicht standgehalten.

Die PL-Spektren zeigen, dass bei dieser Probe der Gitterschaden auch nach $T_A = 1573$ K noch nicht vollständig ausgeheilt ist. Erstaunlich ist auch die hohe Intensität des Cd-Bandes, was darauf schließen lässt, dass die Schutzschicht nicht nur den N-Verlust, sondern auch das Ausdiffundieren des Cadmiums verhindert.

Abb. 5.18 zeigt die PL-Spektren einer Cd-implantierten GaN-Probe ($3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, 60 keV), die 10 min bei 1573 K mit Al getempert wurde. Die Spektren entstanden vor und nach dem Ätzen der Probe (10 min HF, 17 h KOH-Lösung bei RT). Vor dem Ätzen ist die Intensität des Spektrums wesentlich geringer und zwischen 3 eV und 3,45 eV ist ein für GaN untypisches Band zu beobachten, was auf die Existenz der Schutzschicht hinweist. Nach dem Ätzen ist die Intensität und Form des Spektrums wieder für GaN typisch. Es ist der gut ausgeprägte (DX)-Übergang mit den beiden Phononenrepliken, ein aufgrund der geringen Dosis nur schwach ausgeprägtes Cd-Band und die gelbe Lumineszenz in sehr guter Übereinstimmung mit der Referenz zu sehen. Der durch die relativ kleine Dosis von 3×10^{11} Cd-Ionen/cm² verursachte Implantationsschaden ist sehr gut ausgeheilt.

Wie bereits im 4. Kapitel gezeigt wurde, hängt der Implantationsschaden sehr stark von der Dosis der implantierten Ionen ab. Um zu klären, bis zu welchem Grad der Implantationsschaden in Abhängigkeit der Dosis mit dem hier besprochenen Temperverfahren wieder ausgeheilt werden kann, wurden die in Kapitel 4 beschriebenen Proben 10 min bei 1523 K mit Aluminium-Atmosphäre getempert und anschließend geätzt. Das Tempern verursachte keinerlei Schaden an den Proben. Abb. 5.19 zeigt die entsprechenden PL-Spektren im Vergleich mit den PL-Spektren direkt nach der Implantation und dem Referenzspektrum. Der Verlauf der PL-Gesamtintensität und der Intensität des (DX)-Überganges in Abhängigkeit der Implantationsdosis sind in Abb. 5.20 a) gezeigt. In Abb. 5.20 b) ist die Entwicklung der maximalen Intensität des Cd-Bandes bei 2,55 eV zu sehen.

Der geringe Implantationsschaden der mit 10^{11} Cd-Ionen/cm² implantierten Probe ist nach dem Tempern sehr gut ausgeheilt. Die Intensität des (DX)-Überganges hat wieder 100 % des Referenzwertes erreicht und die PL-Gesamtintensität beträgt 93 % des Referenzwertes. Zudem sind die zwei (DX)-Phononenrepliken, der (AX)-Übergang und die Phononenreplik des (D,A)-Überganges gut ausgeprägt (vgl. Kap. 3). Die maximale Intensität des schwachen Cd-Bandes bei 2,55 eV liegt aufgrund der geringen Dosis nur beim 2,8-fachen der Referenz. Auch der wesentlich massivere Gitterschaden der mit 10^{12} Cd-Ionen/cm² implantierten GaN-Probe konnte annähernd ausgeheilt werden. Die nach der Implantation nur noch sehr schwach

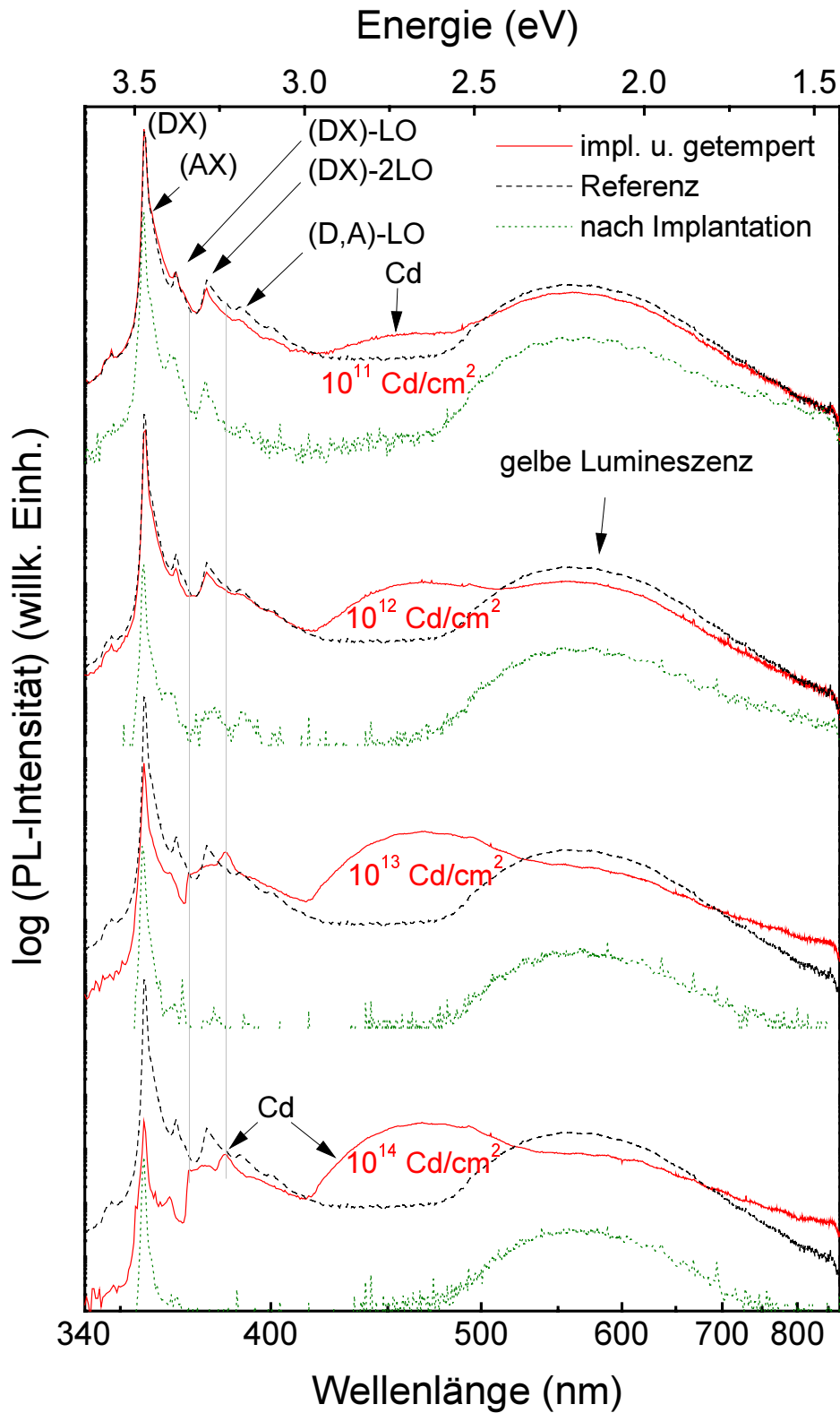


Abb. 5.19: PL-Spektren von mit verschiedenen Dosen Cd-implantierten GaN-Proben (10^{11} , 10^{12} , 10^{13} , 10^{14} Cd-Ionen/cm², 60 keV). Die Proben wurden 10 min bei 1523 K mit Al-Atmosphäre getempert und anschließend in KOH-Lösung geätzt.

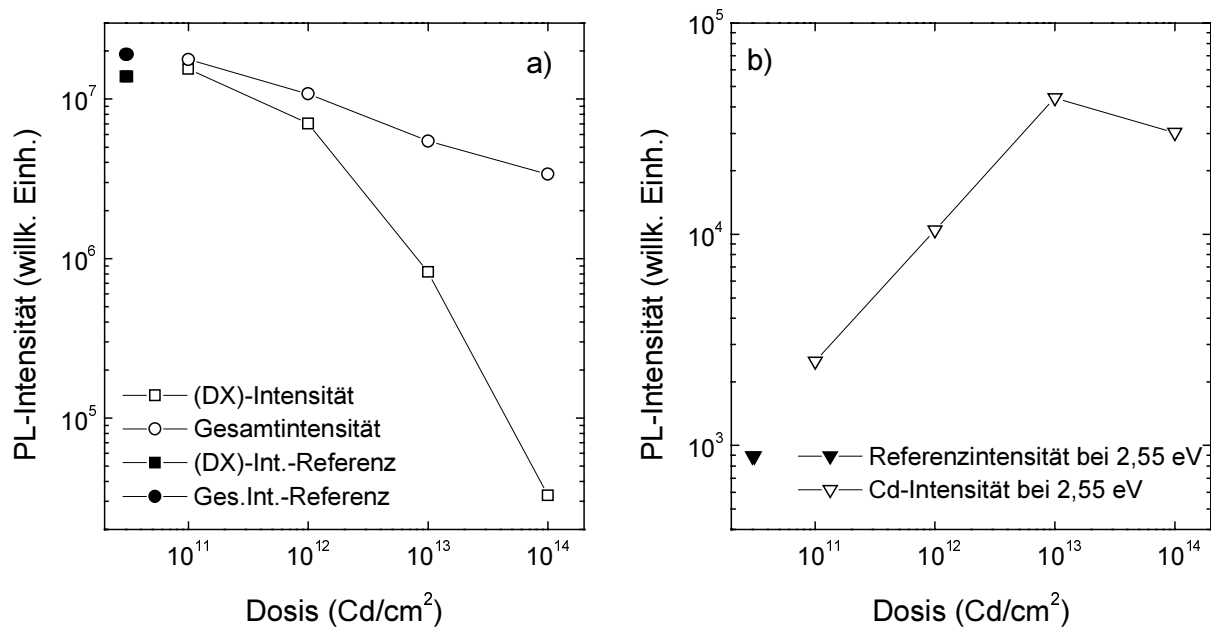


Abb. 5.20: a) (DX)-Intensität und Gesamtintensität der in Abb. 5.19 gezeigten Spektren nach dem Tempern in Abhängigkeit von der Implantationsdosis. b) Intensität des Cd-Bandes im Maximum bei 2,55 eV nach dem Tempern in Abhängigkeit von der Implantationsdosis. Die gefüllten Symbole geben die jeweilige PL-Intensität des nicht implantierten Referenzbereichs an.

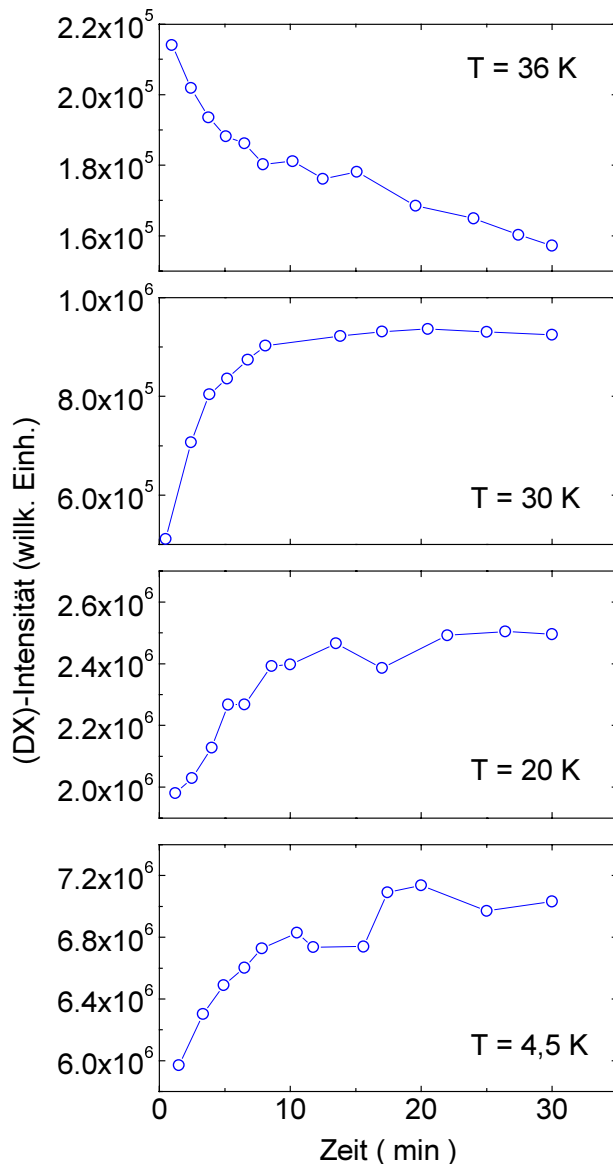
erkennbaren (DX)-Phononenrepliken sind jetzt wieder ausgeprägt und die (DX)-Intensität liegt bei 51 % des Referenzwertes während die PL-Gesamtintensität inklusive des Cd-Bandes 57 % des Referenzwertes erreicht hat. Abgesehen von der etwas geringeren Intensität hat das Spektrum wieder Form und Ausprägung der Referenz erlangt. Die maximale Intensität des Cd-Bandes bei 2,55 eV ist um das 4,2-fache gegenüber dem Wert bei der mit 10¹¹ Cd-Ionen/cm² implantierten Probe angewachsen. Ebenso wächst diese Intensität des Cd-Bandes bei der mit 10¹³ Cd-Ionen/cm² implantierten Probe gegenüber der mit 10¹² Cd-Ionen/cm² wiederum um den Faktor 4,2. Die mit 10¹³ Cd-Ionen/cm² implantierte Probe ist nur annähernd ausgeheilt. Die Intensität des (DX)-Überganges beträgt nur 5,9 % des Referenzwertes und auch die PL-Gesamtintensität erreicht trotz des starken Cd-Bandes nur 28 % des Referenzwertes. Die erste (DX)-Phononenreplik ist nur sehr schwach ausgeprägt und die zweite ist nur zu erahnen. Entgegen den Proben mit geringerer Dosis ist hier nun auch deutlich das zweite, höherenergetische Cd-Band mit der scharfen Kante bei 3,34 eV und der Linie bei 3,23 eV zuerkennen. Dieses zweite Cd-Band mit der benannten Linie hebt sich bei der mit 10¹⁴ Cd-Ionen/cm² implantierten Probe noch deutlicher hervor. Das Cd-Band unterhalb von 3 eV liegt hingegen gegenüber der mit 10¹³ Cd-Ionen/cm² implantierten Probe

um 68 % tiefer mit der maximalen Intensität bei 2,55 eV. Der Rückgang des Intensitätsanstiegs des Cd-Bandes bei 2,55 eV nach Implantation mit 10^{14} Cd-Ionen/cm² (vgl. Abb. 5.20 b)), könnte durch eine bei dieser hohen Implantationsdosis einsetzende Amorphisierung des Kristalls bedingt sein. Dementsprechend ist die Intensität des (DX)-Überganges nach dem Tempern nur um das 4,5-fache der Intensität direkt nach der Implantation angestiegen und beträgt nur 0,2 % des Referenzwertes. Die PL-Gesamtintensität beträgt 17,8 % des Referenzwertes. Die gelbe Lumineszenz ist weitgehend unempfindlich gegenüber der Implantationsdosis. Sie beträgt bei allen vier Dosen zwischen 40 % und 70 % des Referenzwertes.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass sich das Tempern mit Al-Atmosphäre als effiziente, einfache, billige, und relativ schnelle Tempermethode herausgestellt hat, mit der man problemlos bei bis zu 1573 K Ionenimplantationsschäden an GaN ausheilen kann, die durch Implantationsdosen von bis zu 10^{12} Cd-Ionen/cm² verursacht wurden.

6. Ätzeffekte

Bei den mit KOH oder $2 \text{ HF} : 5 \text{ HNO}_3 : 2 \text{ C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ geätzten GaN-Proben wird bei Messtemperaturen unterhalb von 32 K ein Anstieg der PL-Intensität des (DX)-Überganges als Funktion der Anregungsdauer, bis zum Erreichen eines Sättigungswertes nach ca. 20 min beobachtet. Dieser Sättigungswert wird auch nach kurzzeitigem Ab- und wieder Anschalten des Anregungslichtes beibehalten, so-



lange die Probentemperatur nicht über 32 K steigt. In Abb. 6.1 ist dieser (DX)-Intensitätsanstieg bei Messtemperaturen von 4,5 K, 20 K und 30 K innerhalb der ersten 30 min nach dem Einschalten des Anregungslichtes gezeigt. Die Probe wurde mit $2 \text{ HF} : 5 \text{ HNO}_3 : 2 \text{ C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ geätzt. Vor jeder Messung wurde die Probentemperatur auf 80 K erhöht, um gleiche Ausgangssituationen zu gewährleisten, und erst dann auf die gewünschte Messtemperatur geregelt. Bei einer Messtemperatur von 36 K nimmt die (DX)-Intensität mit der Anregungsdauer ab. Dieses Verhalten entspricht der eigentlichen Erwartung, da die Probe durch das Anregungslicht erwärmt wird, was nach Kapitel 3.2 die Intensität des (DX)-Überganges schwächt. Abb. 6.2 zeigt die Abnahme der (DX)-Intensität von unbehandeltem GaN bei 4,5 K mit zunehmender Anregungsdauer.

Abb. 6.1: Verhalten der (DX)-Intensität einer mit $2 \text{ HF} : 5 \text{ HNO}_3 : 2 \text{ C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ geätzten GaN-Probe in Abhängigkeit der Anregungsdauer bei verschiedenen Messtemperaturen.

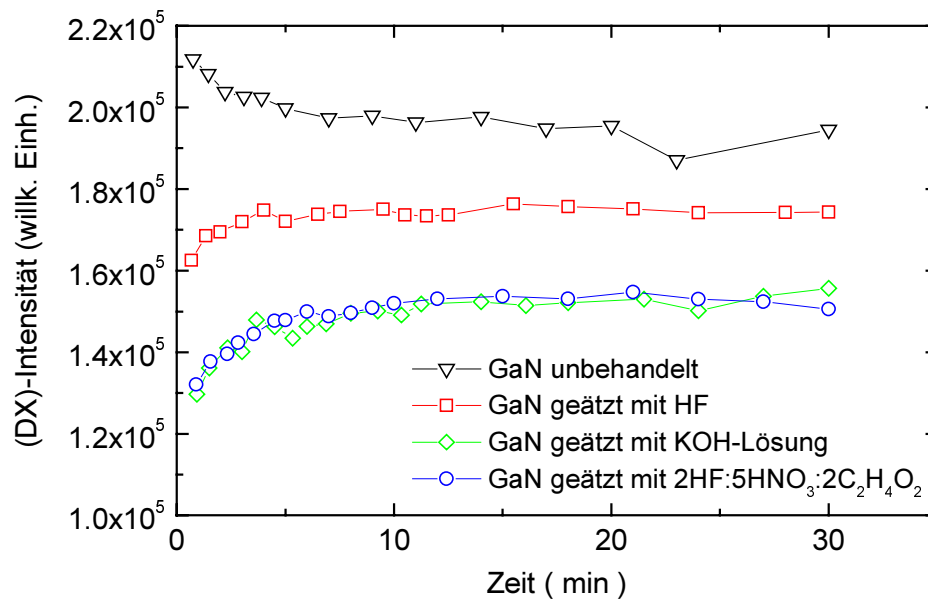


Abb. 6.2: Verhalten der (DX)-Intensitäten von unbehandeltem und von unterschiedlich geätztem GaN in Abhängigkeit der Anregungsdauer bei 4,5 K.

Im Vergleich dazu ist der Anstieg der (DX)-Intensitäten von verschiedenen geätzten GaN-Proben unter sonst gleichen Bedingungen gezeigt. Der Effekt tritt bei allen verwendeten Ätzstoffen auf. Da lediglich Wasserstoff und Wasser die allen Ätzlösungen gemeinsamen Komponenten sind, wurde versucht, den beschriebenen Effekt durch das Kochen einer GaN-Probe in Wasser zu erzeugen. Nach 10 minütigem Kochen der sonst unbehandelten Probe in destilliertem Wasser (10^{-7} mol/l H^+ -Ionen) bei 360 K, konnte der gleiche Anstieg der (DX)-Intensität (bei 4,5 K) bis zur Sättigung nach ca. 20 min beobachtet werden (Abb. 6.3 a).

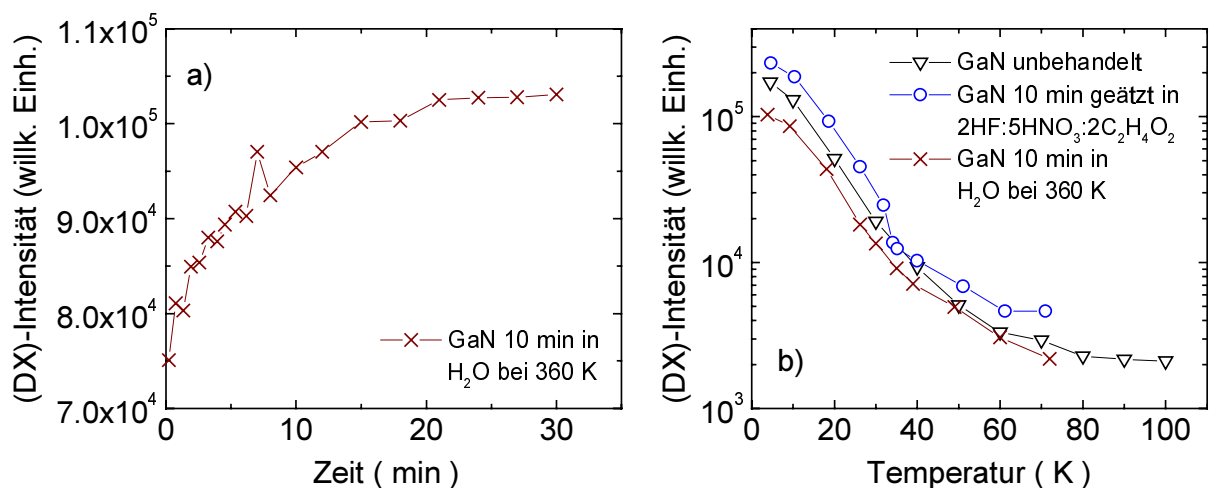


Abb. 6.3: a) Anstieg der (DX)-Intensität einer GaN-Probe, die in destilliertem Wasser gekocht (10 min, 360 K) wurde, gemessen bei 4,5 K. b) Abfall der (DX)-Intensität bei Erhöhung der Messtemperatur von unbehandeltem, in 2 HF : 5 HNO₃ : 2 C₂H₄O₂ geätztem und in destilliertem Wasser gekochtem GaN.

Da der Effekt bei Messtemperaturen überhalb von 32 K nicht beobachtet wurde, muss in diesem Temperaturbereich ein Sprung der gesättigten (DX)-Intensität, zurück zum Normalwert der (DX)-Intensität bei der entsprechenden Temperatur, zu beobachten sein. Abb. 6.3 b) zeigt die Abnahme der (DX)-Intensität bei Erhöhung der Messtemperatur von unbehandeltem GaN, von geätztem GaN (10 min in 2 HF : 5 HNO₃ : 2 C₂H₄O₂) und von in destilliertem Wasser gekochtem GaN (10 min, 360 K). Die Proben wurden jeweils vor dem Start der Messung 30 min dem Anregungslicht ausgesetzt. Bei der unbehandelten GaN-Probe ist, wie zu erwarten war (vgl. Kap. 3.2), ein kontinuierliches Sinken der (DX)-Intensität zu beobachten. Die geätzte Probe weist bis 32 K einen ähnlichen Intensitätsverlauf auf. Nach Erhöhung der Messtemperatur auf 34 K ($E_{\text{therm}} = 2,93 \text{ meV}$) fällt die Intensität auffällig steil auf 55 % der Intensität des vorherigen Messpunktes ab. Bei dem in Abb. 6.1 gezeigten Intensitätsverlauf bei 30 K beträgt der Ausgangswert ebenfalls 55 % des Sättigungswertes. Somit zeigt sich, dass der Effekt des (DX)-Intensitätsanstiegs mit Sättigungsverhalten wie vermutet eine kritische Temperatur zwischen 30 K und 35 K besitzt. Obwohl die in Wasser gekochte GaN-Probe entsprechend Abb. 6.3 a) ein Sättigungsverhalten zeigt, konnte kein (DX)-Intensitätssprung bei Erhöhung der Proben temperatur gemessen werden (Abb. 6.3 b)).

Der Effekt wurde zuerst an getemperten GaN-Proben beobachtet. Da die Proben mit Si- oder Al-Atmosphäre getempert wurden, mussten sie anschließend geätzt werden.

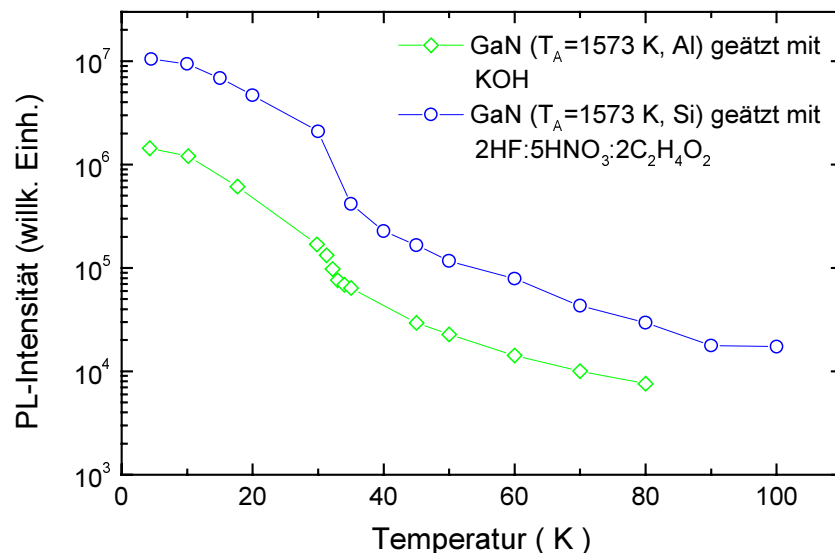


Abb. 6.4.: Abfall der (DX)-Intensität von getempertem und mit KOH-Lösung bzw. 2 HF : 5 HNO₃ : 2 C₂H₄O₂ geätztem GaN, bei Erhöhung der Messtemperatur.

Um die Reproduzierbarkeit des Effektes zu belegen, sind diese Messungen in Abb. 6.4. ebenfalls gezeigt. Auch diese Messungen zeigen einen Intensitätssprung zwischen 30 K und

35 K. Auf die Anwendbarkeit der Tempermethoden hat dieser Effekt keine Auswirkungen, da er durch nochmaliges Tempern der Proben bei 773 K wieder beseitigt werden kann.

In der Literatur über GaN ist keinerlei Hinweis zur Erklärung des beschriebenen Effektes zu finden. Zwar gibt es Arbeiten, über die optische Metastabilität in GaN Bulk-Einkristallen [SHM97] sowie über optische “memory effects” in GaN-Einkristallfilmen [JOS97], jedoch liegt keine Übereinstimmung mit den oben erleruterten Beobachtungen vor. Sie beruhen vermutlich ebenfalls nicht auf Effekten von chemischer Adsorption an der Oberfläche auf PL-Messungen [WOL91]. Es gibt eine phänomenologische Ähnlichkeit zum sogenannten “DX-Defekt” in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [RON93], (nicht zu verwechseln mit der in dieser Arbeit verwendeten Nomenklatur: (DX) = Rekombination eines donatorgebundenen Exzitons). Der DX-Defekt verursacht in diesem Material den PPC-Effekt (Persistent Photoconductivity-Effect, zu deutsch: beständige Photoleitfähigkeit). Dass in GaN aufgrund von Ätzen oder Kochen in Wasser ein DX-Defekt entsteht ist jedoch eher unwahrscheinlich. Zur Klärung der Ursache des hier beschriebenen Effektes sind weitere, insbesondere auch elektrische Messungen, vorgesehen.

7. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, ein geeignetes Ausheilverfahren für GaN nach Ionenimplantation zu entwickeln. Sonstige bereits bekannte Ausheilmethoden sind entweder technisch aufwendig (Tempern unter N_2 -Hochdruck im kbar-Bereich [STR97], Aufspütern oder Aufwachsen einer AlN-Schutzschicht [ZOL98], [CAO98]) oder bieten keinen ausreichenden Schutz vor der Zersetzung des Materials bei den erforderlichen Anlasstemperaturen. Ziel dieser Arbeit war es, ein möglichst einfaches Ausheilverfahren zu entwickeln, mit dem GaN nach Ionenimplantation zwischen ca. 1600 K und 1700 K ohne Zersetzung des Materials bei gleichzeitiger Aktivierung der implantierten Ionen getempert werden kann. Im Hinblick auf geplante Experimente an mit kurzlebigen, radioaktiven Isotopen implantiertem GaN, sollte das Verfahren zudem möglichst wenig Zeit benötigen. Im Folgenden werden die untersuchten Verfahren zum Ausheilen des Gitterschadens in Cd-implantiertem GaN nochmals kurz verglichen.

N_2 -Atmosphäre (Ampulle):

Der zu geringe N_2 -Druck (1 bar bei RT) gewährleistet den Erhalt des Materials während 10 min Tempern nur bis ca. 1323 K. Dies genügt nicht, um den Gitterschaden auszuheilen. Bei höheren Anlasstemperaturen setzt nicht nur die Zersetzung des Materials ein, sondern auch ein starker Cd-Verlust. PAC-Messungen ergaben, dass das Cd bereits nach Tempern bei 873 K zu 60 % auf nicht gestörten Gitterplätzen eingebaut ist.

NH_3 -Atmosphäre (Ampulle, Fluss):

Ammoniak verhindert die Zersetzung von GaN nur geringfügig besser. Über 1373 K zersetzt er sich unter anderem in Wasserstoff, der wiederum die Zerstörung von GaN beschleunigt. Auch das Tempern unter NH_3 -Fluss bringt keinen Vorteil. Zudem wird der gleiche Verlust an implantiertem Cadmium beobachtet, wie beim Tempern unter N_2 -Atmosphäre.

GaN-Abdeckung (Ampulle):

Durch Klammern zweier Proben kann GaN bei 1473 K über 1 h getempert werden, wobei der mittlere Bereich der Proben unbeschadet bleibt, die Ränder allerdings stark angegriffen sind. Auch das Ausdiffundieren des Cadmiums kann mit dieser Methode verhindert werden. Der Implantationsschaden ist aus Sicht der PL weitgehend ausgeheilt.

Würde es gelingen, mittels einer stärkeren Klammer, durch Erhöhen des Anpressdrucks auch den Rand der Proben zu schützen, so könnte dies bei langer Temperzeit eine geeignete Methode darstellen.

Silizium-Atmosphäre (Ampulle):

Die sich mit dem Silizium an der GaN-Oberfläche bildende Schutzschicht bewahrt das Material bis 1573 K vor der Zersetzung beim 10 minütigen Tempern. Die Schutzschicht kann danach innerhalb von 10 min durch Ätzen wieder entfernt werden. Einer der Nachteile dieser Methode ist das Ausdiffundieren des Cadmiums ab $T_A = 1373$ K, was die gelungene Stabilisierung des Materials bei höheren Temperaturen in diesem Fall wertlos macht. Diese Methode könnte sich jedoch als nützlich erweisen für PL-Messungen nach der Implantation relativ kurzlebiger radioaktiver Elemente (evt. mit kleinerem Diffusionskoeffizienten als Cd in GaN), da sie schnell durchführbar ist. Ein weiterer Nachteil ist die ungeklärte Verfärbung der Proben nach $T_A = 1373$ K. Während die Oberfläche der Proben bis 1573 K glatt und glänzend bleibt, werden die ursprünglich durchsichtigen Proben ab 1373 K milchig trübe. Es konnten jedoch keine Auswirkungen auf die PL-Spektren festgestellt werden. Über die genaue Zusammensetzung der Schutzschicht werden erst die geplanten XPS-Messungen Auskunft geben. Ebenso stellt sich natürlich die Frage, ob das Si bei den hohen Temperaturen nicht in die GaN-Probe hineindiffundiert.

Aluminium-Atmosphäre (Ampulle):

Mit Aluminium getempertes GaN wird ebenfalls durch eine sich bildende Schutzschicht bis $T_A = 1573$ K vor der Zersetzung bewahrt. Dies genügt, um aus Sicht der PL ein weitgehendes Ausheilen des Implantationsschadens bei Implantationsdosen bis zu 10^{12} Cd-Ionen/cm² zu erreichen. Die Proben bleiben hierbei durchsichtig, behalten eine glatte, glänzende Oberfläche und weisen keinen Cadmiumverlust auf. Ein Nachteil dieser Methode ist das langwierige Entfernen der Schutzschicht. Während man für PAC-Messungen auf das mehrstündige Ätzen einfach verzichten kann, ist dies für PL-Messungen nicht möglich. Wie beim Tempern mit Silizium stellt sich auch hier noch die Frage, aus was die Schutzschicht genau besteht, und ob das Aluminium in die GaN-Probe eindiffundiert. Trotz der noch offenen Fragen, besticht diese Tempermethode durch ihre Einfachheit, kombiniert mit einem hohen Maß an Schutzqualität, was sonst nur durch zeit- und geldaufwendige Techniken gewährleistet werden kann.

8. Literatur

- [AMA88] H. Amano, K. Hiramatsu and I. Isamu, *Heteroepitaxial growth and the effect of strain on the luminescent properties of GaN films on sapphire substrates*, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L1384 (1988)
- [AMA89] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu and I. Akasaki, *P-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation (LEEBI)*, Jpn. Appl. Phys. 28, L2112 (1989)
- [AMA93] H. Amano, N. Watanabe, N. Koide and I. Akasaki, *Room-temperature low-threshold surface-stimulated emission by optical pumping from AlGaIn/GaN double heterostructure*, Jpn. J. Appl. Phys. 32, L1000 (1993)
- [AND97] A. V. Andrianov, D. E. Lachlison, J. W. Orton, T. S. Cheng, C. T. Foxon, K. P. O'Donnell and J. F. H. Nicholls, *Photoluminescence from GaN films grown by MBE on an LiGaO₂ substrat*, Semicond. Sci. Technol. 12, 59 (1997)
- [BER87] P. Bergman, *Time-resolved spectroscopy of Zn- and Cd-doped GaN*, J. Appl. Phys. 61, 4589 (1987)
- [BIE80] J. B. Biersack and L. G. Haggmark, *A Monte Carlo computer programm for the transport of energetic ions in amorphous targets*, Nucl. Instr. Meth. 174, 257 (1980)
- [BUR97] A. Burchard, M. Deicher, D. Forkel-Wirth, E. E. Haller, R. Magerle, A. Prospero, A. Stötzler and the ISOLDE-collaboration, *First microscopic observation of Cadmium-Hydrogen pairs in GaN*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 449, 961 (1997)
- [CAO98] X. A. Cao, C. R. Abernathy, R. K. Singh, S. J. Pearton, M. Fu, V. Sarvepalli, J. A. Sekhar, J. C. Zolper, D. J. Rieger, J. Han, T. J. Drummond, R. J. Shul and R. G. Wilson, *Ultrahigh Si⁺ implant activation efficiency in GaN using a high-temperature rapid thermal process system*, Appl. Phys. Lett. 73, 229 (1998)
- [CAR76] G. Carter und W. A. Grant, *Ionenimplantation in der Halbleitertechnik*, Carl Hanser Verlag, München (1981)
- [CHA96] J. S. Chan and N. W. Chueng, *Thermal annealing characteristics of Si- and Mg-implanted GaN thin films*, Appl. Phys. Lett. 68, 2702 (1996)
- [DIP95] M. Dippel, *Strukturelle und magnetische Eigenschaften des Fe/Ag-Schichtsystems*, Diplomarbeit, Universität Konstanz (1995)
- [DWI97] R. Dwilinski, R. Doradzinski, J. Garczynski, L. Sierzputowski, J. M. Baranowski and M. Kaminska, *Exciton photoluminescence of GaN bulk crystals grown by the AMMONO method*, Materials Science and Engineering B50, 46 (1997)
- [FOR45] W. E. Forsythe and E. Q. Adams, *Radiating characteristics of tungsten and tungsten lamps*, J. Opt. Soc. Am. 35, 108 (1945)
- [FUR83] M. Furtado and G. Jacob, *Study on the influence of annealing effects in GaN VPE*, J. Cryst. Growth 64, 257 (1983)
- [GLA95] E. R. Glaser, T. A. Kennedy, K. Doverspike, L. B. Rowland and D. K. Gaskill, *Optically detected magnetic resonance of GaN films grown by organometallic chemical vapor deposition*, Phys. Rev. 51, 13326 (1995)
- [GRI96] W. Grieshaber, E. F. Schubert and I. D. Goepfert, *Competition between band gap and yellow luminescence in GaN and its relevance for optoelectronic devices*, J. Appl. Phys. 80, 4615 (1996)
- [GRO74] R. Groh, G. Gerey, L. Bartha and J. I. Pankove, *On the thermal decomposition of GaN in vacuum*, Physica Status Solidi A 26, 353 (1974)
- [GRZ93] I. Grzegory, J. Jun, St. Krukowski, M. Bockowski and S. Porowski, *Crystal*

- growth of III-N compounds under high nitrogen pressure*, Physica B 185, 99 (1993)
- [HAN95] *Handbook of chemistry and physics 76th edition 1995-1996*, editor D. R. Lide, CRC Press, London (1996)
- [HAR95] C. I. Harris and B. Monemar, *Exciton lifetimes in GaN and GaInN*, Appl. Phys. Lett. 67, 840 (1995)
- [HIR93] K. Hiramatsu, T. Detchprohm and I. Akasaki, *Relaxation mechanism of thermal stresses in heterostructure of GaN grown on sapphire by VPE*, Jpn. J. Appl. Phys. 32, 1528 (1993)
- [HOF95] D. M. Hofmann, D. Kovalev, G. Steude and B. K. Meyer, *Properties of the yellow luminescence in undoped GaN epitaxial layers*, Phys. Rev. B 52, 16702 (1995)
- [ILE72] M. Ilegems, R. Dingle and R. A. Logan, *Luminescence of Zn- and Cd-doped GaN*, J. Appl. Phys. 43, 3797 (1972)
- [JOS97] V. A. Joshkin, J. C. Roberts, F.G. McIntosh and S. M. Bedair, *Optical memory effect in GaN epitaxial films*, Appl. Phys. Lett. 71, 234 (1997)
- [KAR84] J. Karpinski and S. Porowski, *High pressure thermodynamics of GaN*, J. Cryst. Growth 66, 11 (1984)
- [KAS98] A. Kasi Viswanath, J. I. Lee, S. Yu and D. Kim, *Photoluminescence studies of excitonic transitions in GaN epitaxial layers*, J. Appl. Phys. 84, 3848 (1998)
- [KIT93] A. H. Kitai, *Solid state luminescence*, Chapman & Hall, London (1993)
- [KOR98] K. Kornitzer, K. Thonke and R. Sauer, *Photocurrent and photoluminescence measurements in the near-band-gap-edge region of 6H GaN*, J. Appl. Phys. 83, 4397 (1998)
- [LIG90] E. C. Lightowers, *Growth and characterisation of semiconductors*, edited by R. A. Stradling and P. C. Klippstein, IOP Publishing, Bristol (1990)
- [MAG95] R. Magerle, *Radioaktive Isotope in Photolumineszenzexperimenten: Identifizierung von Defekten in Halbleitern*, Dissertation, Universität Konstanz (1995)
- [MON74] B. Monemar, *Fundamental energy gap of GaN from photoluminescence excitation spectra*, Phys. Rev. B 10, 676 (1974)
- [NAK91] S. Nakamura, T. Takashi, and M. Senoh, *High-power GaN p-n junction blue-light-emitting diodes*, Jpn. J. Appl. Phys. 30, L1998 (1991)
- [NAK95] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku and Y. Sugimoto, *InGaN-based multi-quantum-well-structure laser diodes*, Jpn. J. Appl. Phys. 35, L74 (1995)
- [NEU95] J. Neugebauer and C. G. van de Walle, *Hydrogen in GaN: Novel aspects of a common impurity*, Phys. Rev. Lett. 75, 4452 (1995)
- [OGI80] T. Ogino and M. Aoki, *Mechanism of yellow luminescence in GaN*, Jpn. J. Appl. Phys. 19, 2395 (1980)
- [PAN71] J. I. Pankove, *Optical process in semiconductors*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1971)
- [PAN76] J. I. Pankove and J. A. Hutchby, *Photoluminescence of ion-implanted GaN*, J. Appl. Phys. 47, 5387 (1976)
- [PAV94] L. Pavesi and M. Guzzi, *Photoluminescence of Al_xGa_{1-x}As alloys*, J. Appl. Phys. 75, 4779 (1994)
- [PER92] P. Perlin and I. Gorczyca, *Pressure studies of GaN: crystal growth and fundamental electronic properties*, Phys. Rev. B 45, 13307 (1992)
- [PER93] S. Perkowitz, *Optical characterization of semiconductors: Infrared, Raman and Photoluminescence Spectroscopy*, Academic Press, London (1993)
- [PFE93] W. Pfeifer, *Defektcharakterisierung in InP und GaAs nach Ionenimplantation*, Dissertation, Universität Konstanz (1993)
- [RON93] C. Ronning, *Elektrische Charakterisierung von DX-Zentren in AlGaAs*

- Verbindungen nach Ionenimplantation*, Diplomarbeit, Universität Konstanz (1993)
- [RYS78] H. Ryssel und I. Ruge, *Ionenimplantation*, B. G. Teubner, Stuttgart (1978)
- [SAN87]] K. Sangwal, *Etching of crystals*, Defects in solids vol. 15, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam (1987)
- [SCH75] S. Schiller und U. Heisig, *Bedampfungstechnik, Verfahren, Einrichtungen, Anwendungen*, VEB Verlag Technik, Berlin (1975)
- [SCH92] G. Schatz und A. Weidinger, *Nukleare Festkörperphysik*, Teubner Studienbücher: Physik, Stuttgart (1992)
- [SEM91] *Semiconductors, group IV elements and III-V compounds*, edited by R. Poerschke and O. Madelung, Springer-Verlag, Berlin (1991)
- [SHM97] I. K. Shmagin, J. F. Muth, J. H. Lee and R. M. Kolbas, *Optical metastability in bulk GaN single crystals*, Appl. Phys. Lett. 71, 455 (1997)
- [SIE97] H. Siegle, A. Hoffmann, L. Eckey and C. Thomsen, *Depth profile of the excitonic luminescence in GaN layers*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 449, 677 (1997)
- [SIN93] R. Singh, R. J. Molnar, M. S. Ümlü and T. D. Moustakas, *Intensity dependence of photoluminescence in GaN thin films*, Appl. Phys. Lett. 64, 336 (1994)
- [STÖ97] A. Stötzler, *Stabilität von Wasserstoff-Akzeptor-Paaren in III-V-Halbleitern*, Diplomarbeit, Universität Konstanz (1997)
- [STO98] D. A. Stocker and E. F. Schubert, *Crystallographic wet chemical etching of GaN*, Appl. Phys. Lett. 73, 2654 (1998)
- [STÖ98] A. Stötzler, persönliche Mitteilung, (1998)
- [STR96] S. Strite, P. W. Epperlein, A. Dommann and A. Rockett, *Properties of Zn implanted GaN*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 395, 795 (1996)
- [STR97] S. Strite, A. Pelzmann, T. Suski, M. Leszcynski, J. Jun, A. Rockett, M. Kamp and K. J. Ebeling, *Efficient optical activation of ion-implanted Zn acceptors in GaN by annealing under 10 kbar N₂ overpressure*, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 2, 15 (1997)
- [TAN98] H. H. Tan, J. S. Williams, J. Zou, D. J. H. Cockayne, S. J. Pearton, J. C. Zolper, R. A. Stall, *Annealing of ion implanted GaN*, Appl. Phys. Lett. 72, 1190 (1998)
- [VAR67] Y. P. Varshni, *Temperature dependence of the energy gap in semiconductors*, Physica 34, 149 (1967)
- [VAR96] C. B. Vartuli, S. J. Pearton, J. W. Lee, C. R. Abernathy and J. D. Mackenzie, *Wet chemical etching of AlN and InAlN in KOH solutions*, J. Electrochem. Soc. 143, 3681 (1996)
- [VEC73] J. A. van Vechten, *Quantum dielectric theory of electronegativity in covalent systems, pressure temperature phase diagrams, heats of mixing, and distribution coefficients*, Phys. Rev. B7, 1479 (1973)
- [WIL95] R. G. Wilson, S. J. Pearton, C. R. Abernathy and J. M. Zavada, *Thermal stability of implanted dopants in GaN*, Appl. Phys. Lett. 66, 2238 (1995)
- [WOL91] T. Wolkenstein, *Electronic processes on semiconductor surfaces during chemisorption*, Plenum publishing corporation, London (1991)
- [ZOL95] J. C. Zolper, M. Hagerott Crawford and A. J. Howard, *Morphology and photoluminescence improvements from high-temperature rapid thermal anneal of GaN*, Appl. Phys. Lett. 68, 200 (1996)
- [ZOL96] J. C. Zolper, D. J. Rieger, A. G. Baca, S. J. Pearton, J. W. Lee and R. A. Stall, *Sputtered AlN encapsulant for high-temperature annealing of GaN*, Appl. Phys. Lett. 69, 538 (1996)
- [ZOL98] J. C. Zolper, J. Han, R. M. Biefeld, S. B. van Deusen, W. R. Wampler, D. J. Reiger and R. A. Stall, *Si-implantation activation annealing of GaN up to 1400°C*, Journal of Electronic Materials 27, 179 (1998)

Ein herzliches Dankeschön

an alle, die zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben. Dazu gehört natürlich Manfred Deicher, dem ich dafür danke, dass er mich in seine Arbeitsgruppe aufgenommen hat. Durch seine unkomplizierte Art ermöglichte er eine Atmosphäre, in der selbstständiges Arbeiten möglich war und viel Spaß machte. Die in dieser Arbeit gezeigten PAC-Spektren sind großteils ihm, Angela Burchard und Arno Stötzler zu verdanken. Herrn Recknagel danke ich dafür, dass er als Zweitkorrektor dieser Arbeit wirkt und bitte ihn, mir die Anwendung der neuen Rechtschreibung zu verzeihen. Ganz besonders großen Dank schulde ich Arno Stötzler, der diese Arbeit betreut hat. Er war nicht nur jederzeit zur tatkräftigen Hilfe bereit, sondern gab durch seine ständige Diskussionsbereitschaft auch zahlreiche Anregungen, die mit zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Am meisten aber möchte ich ihm für den freundschaftlichen und humorvollen Umgang danken, der diese konstruktive Zusammenarbeit erst ermöglicht hat. Desweiteren danke ich allen Leuten auf P 10 für die tolle Atmosphäre. Dieses letzte Jahr war das Beste vom ganzen Studium.

Ein besonderes Dankeschön auch an meine Eltern, ohne deren finanzielle Unterstützung vieles schwerer gewesen wäre.